

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XXI Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

23–26 апреля 2024 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 2. Chemistry

Abstracts

XXI International Conference of students, graduate students
and young scientists

April 23–26, 2024



Национальный
исследовательский
Томский
государственный
университет



Томск 2024

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0
П27

П27 **Перспективы развития фундаментальных наук** : сборник трудов XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 23–26 апреля 2024 г.) : в 7 томах. Том 2. Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2024. – 313 с.

ISBN 978-5-4387-1181-0 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1179-7

Сборник содержит труды участников XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», представленные на секции «Химия».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей, специализирующихся в области синтеза и изучения свойств функциональных материалов, физико-химических методов исследования материалов, наноматериалов, экологии, органического синтеза, а также катализа и нефтехимии.

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0

Редакционная коллегия

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;
С.А. Поробова.

ISBN 978-5-4387-1181-0 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1179-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2024

При поддержке Передовой инженерной школы «Агробиотек» – национального научно-образовательного центра компетенций мирового уровня в области агро-, био-, экотехнологий при Томском государственном университете

ПРОГРАММА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ



Направление подготовки

Факультет

Форма обучения

Продолжительность программы

Язык обучения

Химия, Инноватика

Институт «Умные материалы и технологии»

Очная

2 года

Русский, английский

+7 (3822) 78-56-71

j.anishch@gmail.com

@student_tispbot

Условия приёма

Прием проводится на конкурсной основе по заявлениям лиц, имеющих высшее образование (бакалавриат) по результатам вступительных испытаний.

Вступительные испытания: собеседование.

Цель программы: подготовка специалистов по молекулярной инженерии, способных осуществлять профессиональную деятельность по проектированию и тестированию свойств молекул с целью создания более совершенных материалов, систем и процессов для выполнения конкретных функций.

КЛЮЧЕВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Химия биологически активных соединений

Молекулярный дизайн

Фармацевтическая химия

Биотехнологии

Химия природного сырья

Ресурсоориентированность в биотехнологии

Хроматография и масс-спектрометрия органических соединений

Клеточные и геномные технологии

Пищевая инженерия



МАГИСТРАТУРА «МОЛЕКУЛЯРНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ» – ЭТО:

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ЗНАНИЯ

на стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины, биотехнологии

ОСВОЕНИЕ ПОЛНОГО ЦИКЛА ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТА

синтез-исследование, доклинические исследования, сертификация, маркетинг

СТАЖИРОВКИ

в ведущих мировых университетах

НАУЧНЫЕ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ПРАКТИКИ

На площадках партнеров программы

Льготные условия поступления

в вузы-партнеры скидки на обучение за рубежом

ДИПЛОМ МЕЖДУНАРОДНОГО УРОВНЯ

РАБОТА С НОВЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

ОБУЧЕНИЕ ПО ТЕМАТИКАМ НАУЧНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ПАРТНЕРОВ

Сотрудники компаний-партнеров участвуют в постановке научной задачи, руководстве магистрантами, предоставлении исследовательской инфраструктуры для проведения научной работы

КОМПЕТЕНЦИИ

по проведению доклинических и клинических испытаний, разработке технологического регламента, сертификации, маркетингу и малотоннажному производству продукта

ИНДИВИДУАЛЬНАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ТРАЕКТОРИЯ



Томский государственный университет совместно с Томским национальным исследовательским медицинским центром и Башкирским государственным медицинским университетом

ПРОГРАММА МАГИСТРАТУРЫ ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И БИМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ



Направление подготовки	Химия
Факультет	Химический факультет
Форма обучения	Смешанный формат обучения
Продолжительность программы	2 года
Язык обучения	Русский
Бюджетные места	18

Менеджер программы:
Шаповалова Елена
+7 (953) 928 15 49
@egshapovalova
@yandex.ru

Программа магистратуры:
chembiomed.tsu.ru
@chembiomed

Кафедра природных соединений, фармацевтической и медицинской химии
medchemistry.tsu.ru
@kafedra_hf
@kafedra_hf

Условия приёма

Приём на первый курс магистратуры проводится на конкурсной основе по заявлениям лиц, имеющих высшее образование. Победители и призеры олимпиад «Магистр ТГУ», «Химия биотехнологий», «Я - профессионал» имеют возможность получить максимальный балл за вступительный экзамен.

Вступительные испытания: экзамен по химии, собеседование.

Цель программы: подготовка высококвалифицированного магистра химии, способного осуществлять самостоятельную профессиональную деятельность в научно-исследовательских, научно-производственных учреждениях, подразделениях опытно-производственных и промышленных предприятий, решая сложные задачи интеллектуального анализа данных с использованием химических, биохимических и биомедицинских данных.

КЛЮЧЕВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Онкологические исследования

Разработка материалов для регенеративной медицины

Кардиологические исследования

Фармацевтическая химия

Биотехнологии

Химия природного сырья

Иммунология и клеточные технологии

Физико-химический анализ

Контроль качества

МАГИСТРАТУРА «ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И БИМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ» – ЭТО:

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ЗНАНИЯ

на стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины

ОСВОЕНИЕ ПОЛНОГО ЦИКЛА ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТА

синтез-исследование, доклинические исследования, сертификация, маркетинг

СТАЖИРОВКИ

в ведущих мировых университетах

КОМПЕТЕНЦИИ

по проведению доклинических и клинических испытаний, разработке технологического регламента, сертификации, маркетингу и малотоннажному производству продукта

Льготные условия поступления в вузы-партнёры

скидки на обучение за рубежом

РАБОТА С НОВЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

ДИПЛОМ МЕЖДУНАРОДНОГО УРОВНЯ



Курзина Ирина Александровна
Руководитель магистерской программы; д.ф.-м.н., доцент, зав. кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии ХФ ТГУ, зам. заведующего лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск,



Кышкковская Юлия Георгиевна
Соруководитель магистерской программы; д.б.н., профессор, зав. лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия. Университет Гейдельберга, Медицинский факультет, зав. отделом Врожденного Иммуитета и Иммунологической Толерантности Института Трансфузионной Медицины и Иммунологии, Маннгейм, Германия.



Чердынцева Надежда Викторовна
д.б.н., профессор по специальности «онкология», ведущий научный сотрудник лаборатории трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины Томского Государственного Университета, научный сотрудник лаборатории



Чурина Елена Георгиевна
д.м.н., профессор кафедры органической химии ХФ ТГУ, врач иммунолог-аллерголог, профессор кафедры патофизиологии СибГМУ, член российской ассоциации аллергологов и клинических



Майборода Олег Анатольевич
к.б.н., профессор базовой кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии ХФ ТГУ



СОДЕРЖАНИЕ

Повышение эффективности проведения реакций: стационарный и нестационарный катализ <i>С.И. Решетников</i>	10
Electrochemical determination of trypsin based on laser reduced graphene oxide sensor in biological product <i>S.A. Aljasar, E.S. Marchenko, G.A. Baigonakov</i>	11
Change in thermochemical properties of aluminum nanopowders upon irradiation with electron beam and microwave <i>N.M. Badamasi</i>	14
Диэтаноламид жирных кислот как эффективный антимикробный компонент для моющих средств <i>И.М. Акмалова, А.И. Алмазов, Е.В. Ситдикова</i>	17
Влияние толщины стабилизирующей оболочки на оптические свойства квантовых точек CdTe/CdS/ZnS <i>Е.А. Алексеева, Н.Н. Трошкина, С.А. Новикова</i>	20
Оценка технологических параметров капсулируемой массы с новым мономером на основе гликолурила <i>А.А. Аллянова</i>	23
Влияние оксида церия в ИАГ-керамике на координаты цветности x, y <i>Н.В. Амбарникова</i>	26
Аналитические и каталитические свойства наночастиц золота иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу <i>О.А. Баженова</i>	29
Синтез композиционного материала на основе поливинилового спирта и альгината натрия для использования в 3D-биопечати <i>А.Б. Батенева, Р.Т. Садыков, И.А. Курзина</i>	32
Получение композиции на основе полимолочной кислоты со сниженным влагопоглощением <i>А.С. Башкова, В.В. Ботвин</i>	35
Моделирование гидродесульфуризации дизельного топлива на основе кинетики превращения различных групп серосодержащих соединений и с учетом дезактивации катализатора <i>Н.В. Бессонова</i>	38
Исследование абсорбционной и десорбционной способности бамбус[6]урила по отношению к воде <i>Е.А. Бефус, А.Н. Гусяков</i>	41
Получение и исследование физико-математических свойств композиционных материалов на основе хитозана и фосфатов кальция <i>В.А. Билль, С.Д. Титова, Д.Н. Лыткина</i>	44
Коррозия композитных материалов на основе никелида титана в биологической среде <i>Е.А. Большевич, А.В. Шабалина, Н.В. Артюхова, М.И. Кафтаранова, С. Пахолкина</i>	47
Исследование влияния растворителя на оптические свойства квантовых точек нитрида бора, полученных методом сольвотермального синтеза <i>Г.А. Бондаренко, Е.А. Сидоров</i>	50
Получение и исследование модифицированных электроформованных скэффолдов на основе поли(винилиденфторида-со-трифторэтилена) <i>В.В. Ботвин, А.А. Фетисова</i>	53
Пероксидазоподобная активность наночастиц серебра, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу <i>С.К. Брагина</i>	56
Получение полимерных материалов с модифицированной поверхностью для регенеративной медицины <i>А.А. Брюзгина, О.А. Лапуть, Л.В. Домрачева</i>	59
Получение и исследование структуры и механических свойств сплава АК12 с промежуточным слоем из базальтовой ткани <i>В.Д. Валихов, И.А. Жуков</i>	62
Разработка и исследование высокоэнергетического материала для стереолитографической 3D печати <i>Я.Ю. Верхошанский, Д.А. Ткачев, Я.А. Дубкова, И.А. Бельчиков</i>	65
Исследование химического состава нелетучих компонентов углекислотного экстракта пихты сибирской (<i>Abies sibirica</i>) <i>И.О. Волошанин, А.М. Захаркина</i>	68

Экстрагирование этиловым спиртом бензинового экстракта ели европейской (<i>Picea abies</i>) <i>И.О. Волошинин, А.М. Захаркина, А.В. Кайгородцев</i>	71
Высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с элемент- и масс-селективным детектированием для анализа фосфованадодольфраматов в растворе <i>В.В. Волчек</i>	74
Оценка влияния растворителей при анализе остаточного содержания веществ на поверхности оборудования <i>А.В. Голодов, С.Г. Туякова, М.В. Михальченко</i>	77
Антиоксидантные, солнцезащитные и фотокаталитические свойства стабилизированных поливиниловым спиртом зольей CeO₂, допированного La, Sm, Gd, Er, Yb <i>А.А. Гордеев</i>	80
Структурные характеристики Pd-Vi катализаторов для окисления глюкозы <i>С.А. Гулевич, М.П. Щербаклова-Санду</i>	83
Изучение кинетики взаимодействия антиоксидантов с индикаторной системой Cu(II) – Nc – ПММ <i>А.А. Дамзина</i>	86
Получение многокомпонентных костных цементов на основе смеси гидрофосфата и сульфата кальция и биосовместимых полимеров <i>Л.Е. Дмитриева, Р.Т. Садыков, Д.Н. Лыткина</i>	89
Оптимизация методов синтеза фармацевтической субстанции НИОХ-14 для производства <i>О.Т. Дян, А.Ю. Толстоброва, В.В. Костин</i>	92
Изучение параметров для синтеза наночастиц полилактид-со-гликолида иммобилизованных рифампицином <i>Н.А. Есентаева, А.Р. Галиева</i>	95
Исследование получения системы адресной доставки белковых объектов на основе наночастиц хитозана с хемосорбированным нанесением объекта <i>М.Д. Загвоздкин, Э.Е. Черникова, А. Брусевич</i>	98
Pt-Ga катализаторы на основе высокопористого оксида кремния МСМ-41 для дегидрирования пропана <i>А.В. Зубков, Т.А. Бугрова, Е.В. Евдокимова</i>	101
Получение пористых композиционных материалов для восстановления костных тканей, модифицированных аминокислотами <i>А.Б. Зубовская, Р.Т. Садыков, Д.Н. Лыткина</i>	104
Разработка хроматографической колонки для анализа биологических образцов <i>К.И. Казанцева</i>	107
Разработка методики синтеза сложных эфиров ацетиленовых гликолей <i>К.В. Калашник, А.И. Алмазов, Е.В. Ситдикова</i>	110
Влияние обработки низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками на свойства диатомитовых покрытий с частицами ZrO₂ <i>А.Д. Кашин, А.В. Угодчикова</i>	113
Оксим инденохиноксалинона IQ-1 как перспективный агент для разработки лекарственных препаратов <i>А.Р. Коврижина, Ю.А. Лесина, В.В. Андрианов</i>	116
Влияние азота на конверсию метана в условиях диэлектрического барьерного разряда <i>М.А. Ковтунов</i>	119
Люминесцентные свойства многослойной керамики состава YSZ/YAG, активированной ионами редкоземельных элементов <i>Д.Г. Кокотов</i>	122
Влияние температуры и времени на угол смачивания стеклом монокристалла кремния <i>Д.В. Комаров</i>	125
Влияние условий эксперимента на селективное фотокаталитическое окисление 5-NMF темным TiO₂, полученным импульсной лазерной абляцией <i>В.Е. Корепанов, О.А. Реутова, А.Г. Голубовская</i>	128
Поверхностная функционализация волокнистых скаффолдов на основе полилактида: сравнение двух видов плазменной обработки <i>А.Г. Коржова, О.А. Лапуть</i>	131
Оптические и фотокаталитические свойства силикатов висмута, полученных лазерным синтезом при нестехиометрическом соотношении Bi-Si <i>А.И. Костенко, А.Г. Голубовская</i>	134

Роль фотогенерированных активных частиц при селективном окислении 5-гидроксиметилфурфура	
<i>М.А. Крайнюкова</i>	137
Разработка способа переработки пухо-перьевых отходов	
<i>П.К. Криволапенко, К.А. Исакова, Л.Е. Каличкина</i>	140
Исследование механизма ингибирования осаждения асфальтеновых агрегатов с помощью ингибитора на основе природных нефтяных компонентов	
<i>В.Е. Тарасов, К.Б. Кривцова</i>	143
Получение диборида циркония безвакуумным электродуговым методом	
<i>А.А. Кузнецова, У.С. Комкина, Ю.З. Васильева</i>	146
Твердофазная экстракция и определение тетрациклина с использованием полиметакрилатной матрицы	
<i>Д.Е. Кузнецова</i>	149
Консолидирование и физико-механические свойства керамики на основе карбонитрида циркония	
<i>Е.Д. Кузьменко</i>	152
Особенности кристаллической структуры барбитуратов имидазолия, их термостабильность и растворимость в воде	
<i>А.П. Лакеев, Т.С. Сухих</i>	155
Закономерности окисления изопропилбензола воздухом в низкотемпературной плазме барьерного разряда: влияние температуры	
<i>А.В. Лещик</i>	158
Гель на основе хитозана и хлорида натрия как тест-система коррозионного поведения сплава AZ91A-ASTM B	
<i>Ли Хаонань, Гоу Пин, Ли Хуатин</i>	161
Дисперсионный анализ наночастиц методом лазерной дифракции: влияние индекса отражения	
<i>У.А. Лиханосова</i>	164
Исследование влияния металлов платиновой группы (Pt, Ir, Rh) на фотоэлектрохимические свойства графитоподобного нитрида углерода	
<i>В.А. Ломакина, Д.В. Марковская</i>	167
Реализация механизма Кука-Гордона в композитах системы TiB₂-ZrB₂-SiC-h-BN	
<i>М.П. Лукьянец, И.А. Фотин, А.С. Буяков</i>	170
Применение гелей на основе хитозана и полиэтиленгликоля для очистки поверхности меди	
<i>Лю Тинтин, Ван Тао</i>	173
Фотокаталитическая деградация диклофенака в водных растворах с применением железосодержащих металлокерамических композитов	
<i>В.М. Макарова, Т.В. Татарина</i>	176
Сравнительная характеристика вещественного состава продуктов крекинга высокосернистого вакуумного газойля в различных условиях	
<i>М.И. Мерзигот, Е.Б. Кривцов</i>	179
Механохимический синтез интерметаллического соединения TiFe из элементарных порошков железа и титана	
<i>М.Ю. Михня, Е.В. Абдульменова</i>	182
Разработка методик аналитического контроля синтеза β- пропиолактона	
<i>А.Е. Мудрикова, В.С. Мальков, С.И. Горбин</i>	185
Прогнозирование биологической активности апигенин-7-О-глюкозида in silico	
<i>А.Р. Муллагалямова, А.Э. Позднякова</i>	188
Исследование условий синтеза семейства кукурбит[n]урилов	
<i>Д.А. Мурунтаев, А.Н. Гусяков</i>	191
Эффект барьерного разряда на энергию прорастания и всхожесть сорта кукурузы «дилшод» в открытом грунте	
<i>Ф.М. Назиров</i>	194
Углеродные точки с COOH-функционализированной поверхностью для применения в иммуноанализе	
<i>П.Д. Насиров, Г.А. Бондаренко, С.А. Новикова</i>	197
1,1'-биспиробипирролидиния тетрафторборат фоновый электролит для вольтамперометрических измерений в неводных средах	
<i>К.Ю. Новолоков, Д.В. Хребтова</i>	200

Спектроскопические и фотосенсибилизационные свойства металлокомплексов дипиррометенов <i>В.С. Носанов</i>	203
Взаимодействие соли церия(III) с пероксидом водорода в аммиачной среде <i>С.К. Опарин</i>	206
Колориметрическое определение эритрозина (E127) в пищевых продуктах методом твердофазной экстракции в полиметакрилатную матрицу <i>К.А. Попова</i>	209
Циклизация 2-[(2,6-дихлорфенил)-амино]фенилуксусной кислоты под действием п-толуолсульфокислоты <i>Ю.Д. Разгуляева, А.В. Зайцев</i>	212
Исследование свойств твердых растворов на основе алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита <i>Я.Е. Разумова</i>	215
Бикомпонентные наночастицы ZnO/CuO для получения целлюлозных микроволокон с антибактериальными свойствами <i>А.О. Речкунова, К.В. Сулиз</i>	218
Исследование термостабильности композиционных материалов на основе криогелей поливинилового спирта и фосфатов кальция <i>Р.Т. Садыков, Д.Н. Лыткина, И.А. Курзина</i>	221
Разработка противоспаечных средств на основе гликолурила <i>М.В. Салина, М.В. Ляпунова, Д.А. Федоришин</i>	224
Соединения меди(II) с бензойной кислотой и имидазолом: синтез, термическая устойчивость и растворимость <i>М.В. Скоморохов, А.П. Лакеев</i>	227
Исследование влияния барьерного разряда на энергию прорастания и всхожесть семян пшеницы сорта «навруз» на открытом грунте <i>М.И. Солихова, А.Т. Ходжаев</i>	230
Исследование технологических характеристик ильменитового концентрата обуховского месторождения <i>В.С. Соловьёв</i>	233
Синтез и исследование физико-химических свойств композитов на основе оксида кремния и полиоксометаллатов <i>Ю.С. Стаценко, А.С. Акимов</i>	236
Синтез новых дифенилфосфонометилпроизводных на основе 2,4-дициклогексилгликолурила и 2,4-дибензилгликолурила <i>Г.О. Сысов, С.И. Горбин</i>	239
Модификация астралена с целью получения фотоотверждаемого полимерного композита <i>В.Е. Тарасов</i>	242
Современные аспекты бамбусурилов: структура, свойства и перспективы применения <i>Ф.Ф. Тарихов, А.Н. Гусяков, А.Е. Ухов</i>	245
Разработка и исследование фотоотверждаемых суспензий на основе Al₂O₃ <i>А.И. Темиргалиев, Я.Ю. Верхошанский, Д.А. Ткачев</i>	248
Получение материалов для восстановления костных тканей на основе гидроксиапатита и альгината натрия <i>С.Д. Титова, В.А. Билль, Р.Т. Садыков</i>	251
Полиэстер как основа материала для пробоотбора при анализе остаточного содержания веществ на поверхности оборудования <i>С.Г. Туякова, М.В. Михальченко</i>	254
Элюотропный ряд для квази-нормально фазовой хроматографии <i>Е.В. Упыренко, Д.А. Кургачев</i>	257
Получение цеолитов для процесса осушки природного газа из золошлаковых отходов тепловых электростанций <i>К.В. Уразова</i>	260
Исследование влияния сегнетоэлектрической оболочки перовскита Ba_{0,95}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O₃ на морфологию, состав, структуру и магнитные свойства наночастиц магнетита <i>А.О. Уракова, М.А. Сурменева</i>	263
Получение новых биоконпозиционных материалов на основе комплекса бамбус[6]урила с серебром и пористого гидроксиапатита и их изучение с помощью СЭМ, ЭДС и ИК-спектроскопии <i>А.Э. Ухов, А.А. Губанков, В.Р. Лучшева</i>	265

Влияние фторида магния на светопропускание прозрачной керамики из алюмомагниевого шпинели <i>Ф. Хуан, Д.Е. Деулина, С. Чэнь, И.Н. Шевченко, В.Д. Пайгин</i>	268
Влияние модифицирования наночастицами SiO₂ на кинетику изменений радиационной стойкости оптических свойств микропорошка CaCO₃ <i>Д.С. Федосов, В.А. Горончко, С.А. Юрьев</i>	271
Морфология, фазовый состав и текстурные свойства NiMo-содержащих алюмооксидных каталитических систем <i>У.А. Фролова, А.С. Акимов</i>	274
Модификация аустенитно-мартенситной стали ВНС-5 ионно-пучковыми и химическими методами. Анализ электрохимических свойств <i>Е.Д. Хабибова</i>	277
Проникающее воздействие барьерного разряда при атмосферном давлении на рост и развитие хлопчатника сорта «Флора» в условиях открытого грунта <i>А.Т. Ходжаев, М.И. Солихова</i>	280
Получение волокнистых и композитных материалов с плазменно-модифицированной поверхностью <i>У.В. Хомутова, О.А. Лапуть, А.А. Черкасов</i>	283
Окислительная биотрансформация бензилового спирта в бензальдегид <i>А.Е. Худякова, К.В. Жадан</i>	286
Синтез порошков алюмомагниевого шпинели различными способами <i>Цзюй Цзюньянь</i>	289
Разработка pH-чувствительных систем доставки бычьего сывороточного альбумина на основе хитозана методом инкапсуляции <i>Э.Е. Черникова, М.Д. Загвозкин, А. Брусевич</i>	292
Формирование структуры и магнитных свойств коллоидных наночастиц феррита марганца в зависимости от длительности микроволнового гидротермального in situ синтеза <i>П.В. Чернозем, Р.В. Чернозем</i>	295
Синтез и характеристика порошков иттрий-алюминиевого граната <i>Чжан Хунъюань</i>	298
Формирование пористой матрицы для остеозамещения на основе ZrO₂ <i>Чжао Цзяо, А.С. Буяков, Е.И. Сенькина</i>	301
Использование нанокомпозита на основе наночастиц золота, иммобилизованных в полиметакрилатной матрице, для колориметрического определения ртути (II) <i>Д.А. Щербаков</i>	304
Влияние иона-активатора на фазообразование люминофоров на основе твердых растворов замещения <i>А.Ю. Ягодина</i>	307
Colorimetric determination of tartrazine (E102) in foodstuffs using solid phase extraction into polymethacrylate matrix <i>D.A. Yalandayeva, Z. Shi</i>	310

**Повышение эффективности проведения реакций:
стационарный и нестационарный катализ**

С.И. Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова,
Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: reshet@catalysis.ru**Increasing the efficiency of reactions: stationary and non-stationary catalysis**

S.I. Reshetnikov

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva 5, 630090
E-mail: reshet@catalysis.ru

Abstract. *The basic mechanisms of heterogeneous reactions (Langmuir, Eli-Ridil, redox, etc.) are considered. Particular attention is paid to determining the conditions for conducting a kinetic experiment in a laboratory setup. Criteria are analyzed to determine the region in which the reaction is not complicated by the processes of external and internal diffusion. The issues of optimization of processes occurring in stationary and non-stationary conditions are considered.*

Key words: *catalytic reaction, kinetic experiment, diffusion, modeling.*

В лекции рассмотрены этапы, которые предшествуют успешному внедрению катализаторов в промышленность. Это касается как новых, более эффективных катализаторов предназначенных для интенсификации существующих технологий, так и катализаторов для вновь разрабатываемых процессов. Рассмотрены вопросы оптимизации процессов протекающих в стационарных и нестационарных условиях.

Увеличение активности и селективности реакций может быть направлено по пути как улучшения свойств катализатора, так и разработки принципиально новых подходов их осуществления. Экспериментальные и теоретические исследования последних десятилетий показали, что нестационарное состояние катализатора может быть использовано для увеличения эффективности протекания каталитических реакций. Физической основой нестационарного катализа является возможность регулировать реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора, что позволяет в ряде случаев увеличить выход целевого продукта. В стационарных условиях это сделать невозможно, поскольку все стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

В лекции рассмотрены основные механизмы протекания гетерогенных реакций (Лэнгмюра, Эли-Ридила, окислительно-восстановительный и др.). Особое внимание уделено определению условий проведения кинетического эксперимента на лабораторной установке. Анализируются критерии, позволяющие определить область, в которой протекание реакции не осложнено процессами внешней и внутренней диффузии.

УДК 669

**Electrochemical determination of trypsin based on laser reduced graphene oxide sensor
in biological product**

S.A. Aljassar, E.S. Marchenko, G.A. Baigonakov

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr., E.S. Marchenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Shujaaljassar93@gmail.com

Abstract. *In this study, a novel laser-reduced graphene oxide sensor was fabricated for the electrochemical determination of trypsin in real biological samples. The sensor was fabricated using a green laser diode under optimal conditions on a flexible substrate. The sensor surface was characterized using a scanning electron microscope (SEM). Cyclic voltammetry (CV) showed higher redox current and higher conductivity of the sensor. Trypsin determination has been optimized in terms of precipitation time, pH, and reproducibility. Under optimized conditions, the electrochemical determination of trypsin shows a linear range between 0.02-0.10 mg/L and a limit of detection (LOD) of 0.01 mg/L. We successfully used the laser-induced graphene oxide sensor fabricated in this study to determine trypsin concentrations in biological products.*

Key words: *graphene oxide, toxic metal, flexible sensor*

Introduction

Trypsin is produced in the pancreas in the inactive form of trypsinogen. The main function of trypsin is protein breakdown and digestion, but its characteristics make it suitable for some other medicinal purposes as well. In recent years, trypsin has acquired paramount importance for its multiple applications, namely, the development of trypsin inhibitors in food industries for preserving protein-based foods, the medicinal usage as anti-inflammatory and antioxidant drug, oncology research projects, and the design of trypsin supplements for curing digestive disorders. In oncology research projects, trypsin appears to be a promising substance: since its initial introduction as a cancer treatment 1905, it remains a topic of debate. Many researchers suggest using pancreatic enzymes as supplements to help the treatment of cancer [1] because trypsin and chymotrypsin display the ability to breakdown protein. This can be helpful in damaging cancer cells [2] by dissolving cellular proteins. Enzymes show anti-inflammatory behavior, which helps to reduce tumor sizes [3] and proves to be effective treatment or even supportive therapy [4]. The major types of electrochemical sensors mainly consist of gold, silver [5], or carbon nanocomposite as the conductive material for detecting proteins, enzymes, and pharmaceutical products [6]. Graphene is a highly conductive and electrochemically stable substance used for cutting-edge applications [7]. Graphene electrodes are cost effective and eco-friendly and display very high conductivity and low limit of detection (LOD), which makes graphene and carbon materials suitable for sensor and biosensors applications [8]. The electrochemical device was developed to measure the electrode conductivity via voltammetric methods (CV) [9]. Voltammetric methods [10] are more effective than HPLC and mass spectrometry. In this work, a novel laser integrated graphene oxide sensor was fabricated for the electrochemical determination of trypsin in a serum sample. The laser integration showed that the surface of graphene oxide after laser process is promising for real biological samples. The surface was characterized by different methods to test the morphology of the sensor. The limit of detection of trypsin on laser integrated sensor is high without pretreatment process.

Research methods**1. Fabrication of graphene oxide sensor for trypsin detection**

A solution of 4 mg/ml graphene oxide was sonicated for 30 minutes in order to obtain a smooth graphene oxide film on the surface of a flexible substrate and to achieve a smooth graphene

oxide film. In order to deposit the graphene oxide solution of 300 uL on the PET surface, a drop casting method was used. The substrate surface was coated with a graphene oxide solution, and the solution was dried at room temperature for 24 hours. In order to induce the graphene oxide, laser was used. In order to induce graphene oxide, a laser with a power of 700 mW was used. Reduction process took about 5 minutes. It was then necessary to clean the reduced graphene oxide sensor surface with an ethanol solution after it had been reduced by the laser. In the next step, the electrical connection was formed between the sensor surface and copper wire so that further experiments could be conducted.

2. Optimization of the laser parameters of sensor

The optimization of the laser was performed in order to obtain sensor with a higher conductivity for the determination of trypsin. Several laser powers ranging from 400 to 800 mW were applied to test the surface of the sensor in order to determine its conductivity. In order to measure the surface conductivity of the sensor, the laser was optimized in accordance with the previous study [10]. 700 mW power was found to be the most effective. Further experiments were conducted in an electrochemical potential window so that conductivity could be crosschecked to ensure its accuracy.

Results and Discussion

Scanning electron microscopy characterization of sensor

An image of graphene oxide and reduced graphene oxide on PET substrate obtained through scanning electron microscopy are shown in Fig 1. The surface is smooth and there are white spots present, which implies oxygen functional groups (Fig 1A). The image in figure 1B illustrates a laser-induced graphene oxide sensor after the oxygen and hydrogen functional groups present on its surface have been oxidized. The wrinkles and defects are easily observable [5]. Protein and enzyme electrochemical detection may be caused by the defects on the surface of graphene oxide.

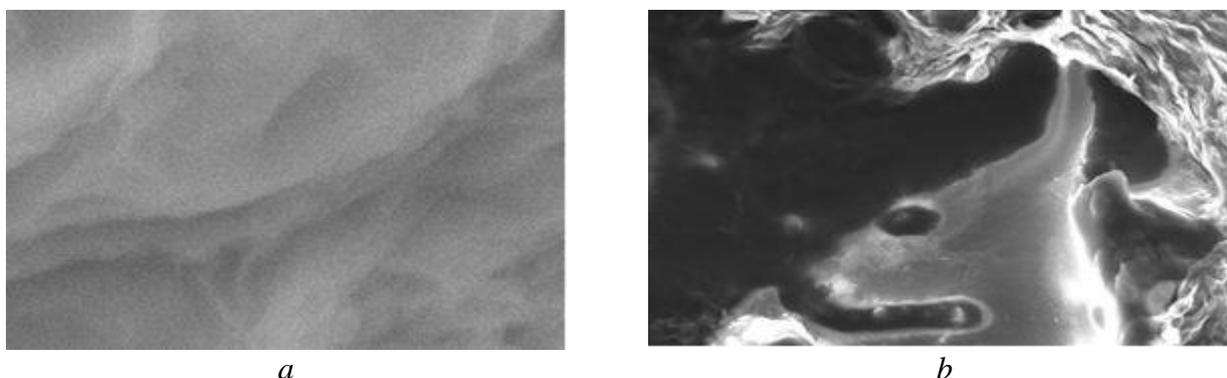


Fig. 1. SEM images of (A) graphene oxide and (B) laser induced graphene oxide sensor

3. Analytical determination of trypsin

The quantitative behavior of the electrochemical method was evaluated under optimized conditions. CV responds to the concentrations of trypsin. Obviously, the peak electrochemical current gradually increases when the trypsin activity increases from 0.02 to 0.10 mg/L. The increased peak current is directly proportional to the trypsin activity within the range from 0.02 to 0.10 mg/L. The detection limit equals 0.01 mg/L. The slope is 0.9893.

Conclusion

In this work, a novel laser integration of graphene oxide on flexible PET substrate was developed for the electrochemical determination of trypsin in biological samples. The sensor

showed a very good linear range of detection from 0.02-0.10 mg/L with different concentrations of the trypsin. The limit of detection equals 0.01 mg/L, which appears to be very promising for the real products determination. The calibration curve correlation equals $R^2 = 0.9893$, which shows the linear correlations. The developed sensor was successfully tested in the serum sample to detect trypsin. The sensor is highly sensitive and stable. The RSD value is less than 3%, which makes the sensor reliable for the detection of trypsin.

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Education and Science of Russia project No. FSWM-2022-0022.

References

1. Francis N.S., Francis N.J., Xu Y., Saqib M., & Aljassar S.A. Identify Cancer in Affected Bronchopulmonary Lung Segments Using Gated-SCNN Modelled with RPN // In 2020 IEEE 6th International Conference on Control Science and Systems Engineering (ICCSSE) – 2020. – P. 5-9.
2. SRF N.J., SRF N.S., Aljassar S.A., Xu Y., & Saqib, M. Analysis and Detection of Community Acquired Pneumonia Using PSPNET with Complex Daubechies Wavelets // Indian Journal of Computer Science and Engineering. – 2020. – P. 217-226.
3. Francis N.J., Francis N.S., Axyonov S.V., Aljassar S.A., Xu Y., & Saqib M. Diagnostic of cystic fibrosis in lung computer tomographic images using image annotation and improved PSPNet modelling // In Journal of Physics: Conference Series.– 2020. – P. 012062.
4. Rafaqat S., Hafeez R., Mairaj R., Saleem A., & Rafaqat S. Pancreatic biomarkers: role in diabetes mellitus // Journal of Pancreatology. – 2023. – P. 169–177.
5. Dorozhko E.V., Gashevskaya A.S., Korotkova, E.I., Berek, J., Vyskocil V., Eremin S.A., & Saqib, M. A copper nanoparticle–based electrochemical immunosensor for carbaryl detection // Talanta. – 2021. – P. 122174.
6. Dorozhko E., Kazachinskaja E., Kononov, Y., Zaikovskaya, A., Berek, J., Korotkova, E., ... & Saqib, M. Electrochemical immunoassay of antibodies using freshly prepared and aged conjugates of silver nanoparticles // Talanta. – 2023. – P. 124028.
7. Rodriguez R. D., Shchadenko S., Murastov, G., Lipovka A., Fatkullin M., Petrov I., & Sheremet, E. Ultra-robust flexible electronics by laser-driven polymer-nanomaterials integration // Advanced Functional Materials. – 2021. – P. 2008818.
8. Avramchik O.A., Korotkova E.I., Plotnikov E.V., Lukina A.N., & Karbainov, Y.A. Antioxidant and electrochemical properties of calcium and lithium ascorbates // Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. – 2005. – P. 1149–1154.
9. Plotnikov E., Voronova O., Linert W., Martemianov D., Korotkova E., Dorozhko, E., & Bokhan, N. Antioxidant and immunotropic properties of some lithium salts // Journal of Applied Pharmaceutical Science. – 2016. – P. 086–089.
10. Mytnikov, A., Lavrinovich, A., Strugov, V., & Saqib, M. Development of impulse method for transformer winding condition control technology // In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – P. 012024.

Change in thermochemical properties of aluminum nanopowders upon irradiation with electron beam and microwave

N.M. Badamasi

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Mostovshchikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Email: nasir1on1@gmail.com

Abstract. *In this work, aluminum nanopowder samples were irradiated with electron beam and microwave radiation of varying dose to ascertain their effect on thermophysical properties of metal powders. The results from the differential thermal analysis of the irradiated samples shows the highest value of thermal heat of oxidation (13678J/g) in the sample irradiated with microwave of (100J/50Hz) with a corresponding highest peak temperature of oxidation (625°C). Based on the obtained experimental results, no correlation was observed between oxidation onset temperature and thermal effect of oxidation.*

Key words: *Nanopowders, irradiation, aluminum, thermal heat of oxidation.*

Introduction

The phenomenon behind the principle of radiation interaction with matter makes the application of irradiation technique in the modification of metal nanopowders more appealing. The evolution of irradiation technology gives rise to targeted modification of nanostructures resulting in the creation of new, hybrid and novel materials of desired properties within the nanometer range [1]. The structural changes and absorbed energy that take place are measured and analyzed using several methods such as differential thermal analysis (DTA) [2, 3]. DTA is used to determine the amount of energy stored in metal nanoparticles [4], and the accompanying changes in their thermochemical parameters such as thermal stability, change in thermal effect of oxidation and the recombination energy of certain defect types [5].

Research methods

The samples of aluminum nanopowder produced from electric explosion of aluminum wire were used in this experiment. To compare the effect of the two forms of radiations, some samples were irradiated with pulsed electron beam of 100J dose at 250 keV while others were irradiated with microwave irradiation of varying energy, frequency and dose. The irradiated samples were analyzed using DTA method, which was carried out using SDT Q600 TA instrument. In addition to the DTA values, the integrated TA instrument gave the outputs for differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) all in a single thermogram. This allowed for a speedier examination and expediency when analyzing other properties such as change in temperature, weight gain or weight loss.

Results

The experimental results and calculated values regarding the thermal parameters of the samples after exposure to electron beam and microwave irradiations were obtained as shown in Table 1. From the thermograms of the differential thermal analysis generated (Figure 1), the specific thermal effect of the non-irradiated sample (1) was found to be 8219 J/g, the oxidation onset temperature was 480 °C and the peak oxidation temperature was 595.2 °C. The exothermic oxidation peak was broad, which was an evidence of gradual oxidation rate. The non-irradiated sample melted at a temperature of 654.5 °C, which was within the range of the theoretical value (660 °C) with its degree of oxidation being 61.50 % (Table 2). Compared with the findings in [6], the temperature for onset of oxidation was increased by 25 °C when sample (2) was irradiated with electron beam, as shown in Figure 1b. Similarly, its specific thermal effect of oxidation increased

by 3.1 %, which is of smaller margin compared to the non-irradiated sample. However, the degree of oxidation increased by 14.2 %, the melting point remained within the same range and the peak oxidation temperature was recorded as 601.2 °C, with an increase of 9 °C.

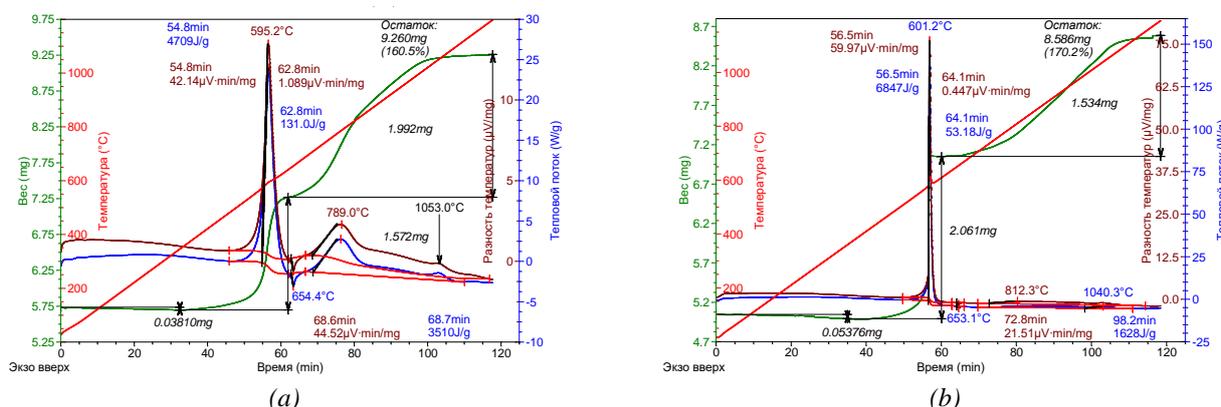


Fig. 1. Thermograms of aluminum nanopowder (a) before and (b) after irradiation with electron beam 100J/250KeV

Table 1

Thermochemical parameters of aluminum powders after exposure to different radiations

SAMPLES	WEIGHT (mg)	DOSE	HEAT EFFECT 1 (J/g)	HEAT EFFECT 2 (J/g)	ENDO EFFECT (J/g)
1	5.7690	0	4709	3510	131.0
2	5.0450	100J/250KeV	6847	1628	53.18
3	5.5800	100J/50Hz	8881	4797	43.67
4	5.5040	100J/25Hz	6373	6517	72.01
5	5.7500	300J/25Hz	6171	6781	62.44

Table 2

Thermochemical parameters of aluminum powders after exposure to different radiations

SAMPLES	THERMAL EFFECT OF OXIDATION (J/g)	OXIDATION ONSET TEMPERATURE (°C)	PEAK TEMPERATURE OF OXIDATION (°C)	DEGREE OF OXIDATION (%)	WEIGHT GAIN (g)
1	8219	480	595.2	61.5	3.491
2	8475	505	601.2	70.2	3.541
3	13678	460	625.2	67.3	3.760
4	12890	485	612.0	68.1	3.719
5	12952	480	619.8	65.1	3.746

However, subjecting the aluminum nano-powder to microwave radiation with varying doses of 100J/50Hz (Sample 3), 100J/25Hz (Sample 4) and 300J/25Hz (Sample 5) led to variations in the thermal properties of aluminum powders. The highest specific thermal effect of 13678 J/g was observed under irradiation of sample 3, as shown in Figure 2b. This value is 66.6 % higher than the specific thermal effect for the non-irradiated sample. This value is the maximum value of the specific thermal effect in this experiment with a corresponding peak oxidation temperature of 625 °C.

A keen observation of the TGA curves shows a rapid weight gain post first oxidation stage in the 3 samples (1, 4 & 5) while the weight gain in samples (Sample 2 & Sample 3) is gradual. Sample 3 has the highest weight gain (3.76 g) as shown in Table 2. Fluctuation in the temperature of onset of oxidation in aluminum nanopowders as reported in [6] was caused by the partial reduction of metal ions in the oxide shell. This reduction was succeeded by the formation of sub-oxides, as found in pure aluminum nanopowder samples. In contrast, we may conclude that the

samples in this experiment were of pure aluminum powder. As a result, the oxidation rate was rapid as evidently seen in the sharp narrow exothermic peaks, which led to an increase in the temperature of onset of oxidation. Furthermore, it is observed that the highest degree of oxidation (70.2 %) was recorded after irradiation by electron beam. This coincides with the highest temperature of the onset of oxidation (505 °C).

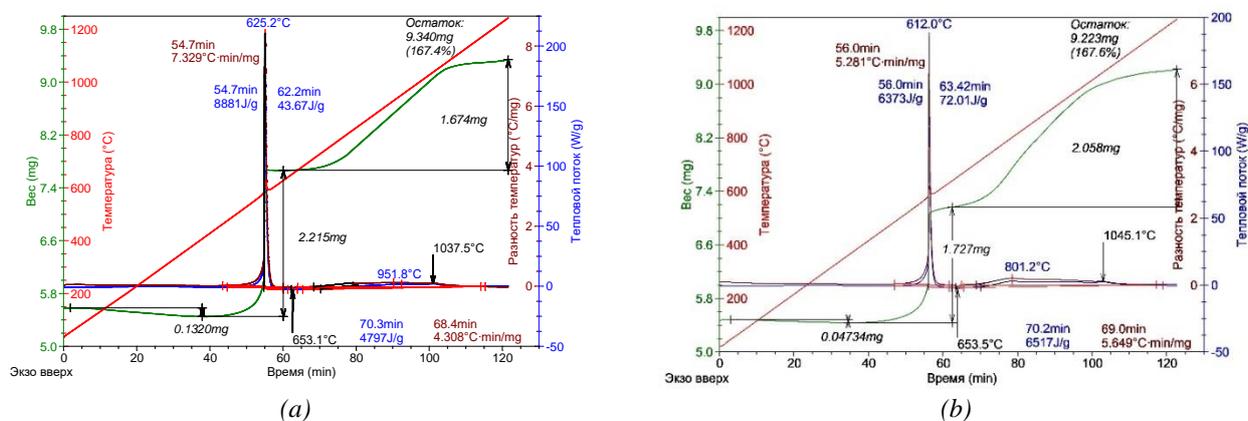


Fig. 2. Thermograms of aluminum nanopowder after irradiation with (a) microwave (100J/50Hz) and (b) with microwave radiation dose (100J/25Hz)

Conclusion

In the course of this work, it has been confirmed that irradiation with microwave enhances thermal heat of oxidation and increases the degree of oxidation in comparison to electron beam radiation. In contrast, electron beam when administered raises the temperature of onset of oxidation to the highest value owing to the highest degree of oxidation.

In light of this, the discoveries regarding increased thermal heat of oxidation in aluminum nanopowder may prove useful in a number of industrial applications for aluminum powder as a highly energetic material, such as solid rocket propellants, pyrotechnics and explosives, wherein quick and effective energy release or reaction kinetics are required. Evidently, higher rate of energy release from energetic materials results from increased thermal heat of oxidation, which consequently increases their potency and efficiency.

References

1. Tanaka S.I. Control and Modification of Nanostructured Materials by Electron Beam Irradiation // Quantum Beam Science. – 2021. – Vol. 5, № 3. – P. 23.
2. Biswas P., Wu C.Y. Nanoparticles and the environment // Journal of the air & waste management association. – 2005. – Vol. 55, № 6. – P. 708–746.
3. Gunther B.H. Nanoscale Metal Powders Production and Applications // Journal of Powder Materials. – 2002. – Vol. 9, № 6. – P. 409–415.
4. Il'in A. P., Root L.O., Mostovshchikov A.V. The rise of energy accumulated in metal nanopowders // Technical Physics. – 2012. – Vol. 57. – P.1178–1180.
5. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Zakharova M.A. Structural and energy state of electro-explosive aluminum nanopowder // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 712. – P. 215–219.
6. Mostovshchikov A.V. et al. Parameters of iron and aluminum nano and micro powder activity upon oxidation in air under microwave irradiation // Technical Physics. – 2018. – Vol. 63. – P. 1223–1227.

УДК 661.717.3

**Диэтаноламид жирных кислот как эффективный антимикробный компонент
для моющих средств**

И.М. Акмалова, А.И. Алмазов, Е.В. Ситдикова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. В.В. Меркулов
Карагандинский Индустриальный университет,
Казахстан, г. Темиртау, пр. Республики, 30, 101400
E-mail: ilyanaaa2000@gmail.com

Fatty acid diethanolamide as an effective antimicrobial component for detergents

I.M. Akmalova, A.I. Almazov, E.V. Sitdikova
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. V.V. Merkulov
Karaganda Industrial University, Kazakhstan, Temirtau, Republic str., 30, 101400
E-mail: ilyanaaa2000@gmail.com

Abstract. Fatty acid diethanolamide (DEA) is widely used in the production of detergents due to its high bactericidal activity. This article examines the role of DEA as an effective antimicrobial component capable of providing not only purity, but also protection against bacteria and viruses. The mechanism of action of DEA, its properties and prospects for use as a key ingredient of detergents are analyzed in detail based on recent research. The research results confirm the effectiveness of DEA in the fight against microorganisms, making it an important component for ensuring hygiene and safety of surfaces.

Key words: fatty acid diethanolamide, detergent, bactericidal property

Введение

В современном мире важность обеспечения гигиены и защиты от бактерий и вирусов становится все более актуальной. Моющие средства играют ключевую роль в этом процессе, обеспечивая не только чистоту, но и безопасность для здоровья. В наше время, особенно в свете пандемии COVID-19, вопросы гигиены и дезинфекции становятся все более актуальными. Поэтому исследования, направленные на разработку эффективных антимикробных компонентов для моющих средств, могут иметь практическое значение для общества [1, 2]. Одним из эффективных антимикробных компонентов, применяемых в производстве моющих средств, является диэтаноламид жирных кислот.

Диэтаноламид жирных кислот – является поверхностно-активным веществом, который сочетают в себе дезинфицирующие, смачивающие, пенообразующие, антикоррозийные свойства. Это вещество, обладающее высокой бактерицидной активностью, способное уничтожать микроорганизмы и предотвращать их размножение. Его использование в составе моющих средств позволяет не только обеспечить эффективную очистку поверхностей от загрязнений, но и обеспечить дополнительный уровень защиты от возможного заражения.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к получению и исследованию поверхностно-активных веществ, синтезированных на основе натурального сырья. Такие поверхностно-активные вещества интересны тем, что они, как правило, биоразлагаемы. Их синтезируют из натурального сырья: кукурузного, кокосового, пальмового и других масел.

Диэтаноламид жирных кислот свиного жира полученный из животного жира, может быть более легко биоразлагаемым, поскольку он имеет естественное происхождение и может быть разложен в природе под воздействием микроорганизмов. Также использование животного жира для синтеза DEA может способствовать утилизации отходов животноводства и пищевой промышленности, что уменьшает негативное воздействие на окружающую среду.

В данной статье будет рассмотрена роль диэтаноламида жирных кислот в качестве антимикробного компонента для моющих средств и будут проанализированы его свойства.

Целью настоящего исследования является изучение антимикробных свойств диэтаноламида жирных кислот (DEA) свиного жира и его потенциала как эффективного антимикробного компонента для моющих средств.

Экспериментальная часть

Было проведено определение антимикробных свойств чашечно диско-диффузионным методом образца диэтаноламида жирных кислот, который был получен путем реакции диэтаноламина с жирными кислотами, содержащимися в свином жире в присутствии щелочи [1].

Чашечно-диско-диффузионный метод (часто называемый методом Кирби-Бауэра) является одним из стандартных методов для определения антимикробной активности соединений против бактерий или грибов. Этот метод широко используется в лабораториях по микробиологии и клинической диагностике.

Методика проведения анализа антимикробной активности диэтаноламида жирных кислот чашечно диско-диффузионным методом заключалась в следующем [3, 4]:

Заранее подготовили растворы диэтаноламида жирных кислот различной концентрации для дальнейшего исследования его антимикробной активности и вырастили культуру грибковых микроорганизмов «Mucorales» на питательной среде агар.

Затем на засеянную поверхность накладывают диски из фильтровальной бумаги, пропитанные 0,01 мл различных концентраций испытуемого образца ПАВ. Контролем служат диски, пропитанные растворителем. На одной чашке располагали один диск. Инкубировали в течении 5 суток при температуре 20–37 °С.

После инкубации оценивали зоны ингибирования роста микроорганизмов вокруг дисков с диэтаноламидом жирных кислот. Чем шире зона ингибирования, тем выше антимикробная активность вещества.

Таким образом, чашечно-диско-диффузионный метод позволяет оценить антимикробную активность диэтаноламида жирных кислот путем изучения его способности ингибировать рост микроорганизмов на агаре.

Результаты

Результаты анализа антимикробной активности диэтаноламида жирных кислот чашечно диско-диффузионным методом могут быть представлены в виде следующей таблицы 1.

Таблица 1

Результаты определения антимикробной активности

Концентрация диэтаноламида жирных кислот	Зона ингибирования роста микроорганизмов (мм)
0,1%	10
0,5%	15
1,0%	20
2%	25

Из результатов анализа видно, что с увеличением концентрации диэтаноламида жирных кислот свиного жира увеличивается зона ингибирования роста микроорганизмов. Это указывает на то, что данное соединение обладает антимикробной активностью и может быть эффективным средством для борьбы с бактериями или грибами.

Заключение

В заключение можно отметить, что диэтаноламиды жирных кислот (DEA) представляют собой эффективный антимикробный компонент для моющих средств. Их способность уменьшать

поверхностное натяжение жидкостей, обладать дезинфицирующими свойствами и улучшать смачивание поверхностей делает их важным ингредиентом в производстве бытовой химии.

В результате проведения чашечно-диско-диффузионного метода определения антимикробной активности диэтаноламида жирных кислот свиного жира было установлено, что данное вещество обладает выраженными антимикробными свойствами. В ходе эксперимента было зафиксировано значительное зонное подавление роста микроорганизмов вокруг диска с препаратом, что свидетельствует о эффективности диэтаноламида жирных кислот в борьбе с бактериями или грибами. Полученные результаты позволяют рекомендовать данное вещество для использования в качестве антимикробного агента в различных областях, таких как медицина, пищевая промышленность или косметология.

DEA, полученные из животного жира, могут быть более экологичными по сравнению с DEA, полученными из нефтепродуктов или синтетических источников, благодаря использованию возобновляемых источников и уменьшению отходов. Их биоразлагаемость также способствует снижению негативного воздействия на окружающую среду.

Таким образом, использование DEA, особенно тех, которые произведены из животного жира, может быть не только эффективным средством для обеспечения гигиены и чистоты, но и способствовать более устойчивому и экологически безопасному производству бытовой химии.

Список литературы

1. Акмалова И.М., Меркулов В.В., Алмазов А.И., Ситдикова Е.В. Исследование свойств нового моющего средства на основе катионных поверхностно-активных соединений: Материалы XI Международной научно-практической конференции «Наука и образование в современном мире: Вызовы XXI века» (г. Астана, 25 октября, 2022 г.) Астана: Изд-во ОЮЛ в форме ассоциации «Общенациональное движение “Бобек”». – 2022. – С. 25–30.
2. Меркулов В.В., Акмалова И.М., Алмазов А.И., Ситдикова Е.В., Гавва Н.Ф. Метод получения поверхностно-активных веществ на основе различного жирового сырья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2022. – № 12. – С. 117–121.
3. Wang X., Han Z., Chen Y., Jin Q. Scalable synthesis of oleoyl ethanolamide by chemical amidation in a mixed solvent // Journal of the American Oil Chemists Society. – 2016. – Vol. 93. – P. 125–131.
4. Akmalova I.M., Merkulov V.V. Method of obtaining surfactants based on various fatty raw materials // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series. –2023. – № 2. – P. 5–14.

**Влияние толщины стабилизирующей оболочки
на оптические свойства квантовых точек CdTe/CdS/ZnS**

Е.А. Алексеева, Н.Н. Трошкина, С.А. Новикова

Научный руководитель: старший преподаватель С.А. Новикова

Государственный университет «Дубна»,

Россия, г. Дубна, Университетская, 19, 141982

E-mail: aea.21@uni-dubna.ru

Effect of stabilizing shell thickness on optical properties of CdTe/CdS/ZnS quantum dots

E.A. Alekseeva, N.N. Troshkina, S.A. Novikova

Scientific Supervisor: Senior Lecturer S.A. Novikova

Dubna State University, Russia, Dubna, Universitetskaya str., 19, 141982

E-mail: aea.21@uni-dubna.ru

Abstract. *The present paper studies the optical properties of core shell shell quantum dots (QDs) depending on layers' structure and the ratio of layers' components. Attached spectral data shows that there is a bathochromic shift in absorbance and luminescence peaks' while coating CdTe/CdS with additional ZnS layer. The material under study shows that ZnS is a significant stabilizer for QD's excitons. However, it is noticed, that quantum yield decreased after adding a ZnS layer. It is proposed to change the thickness of the ZnS and CdS layer unless getting proper optical properties parameters.*

Key words: *quantum dots, nanoparticles, core shell, CdTe/CdS/ZnS, aqueous synthesis, bandgap.*

Введение

Современный уровень развития неорганического химического синтеза позволяет получать флуоресцентные наноразмерные нульмерные системы - квантовые точки (КТ) с заранее программируемыми и требуемыми в рамках поставленных задач свойствами. Данные свойства позволяют применять КТ для сверхчувствительной детекции различных аналитов, в частности, в рамках биомедицинских приложений [1].

Как правило, реализуется два метода синтеза водорастворимых биосовместимых КТ: металлоорганический синтез и водный коллоидный синтез (ВКС). Водорастворимые КТ могут быть получены непосредственно при реализации последнего подхода. Кроме того, осуществляется более простая методика, требуются меньшие финансовые затраты, синтезируемые вещества и используемые реактивы обладают сравнительно низкой токсичностью.

Наиболее распространенными и широко изученными являются КТ, покрытые оболочками, состоящими из селенидов и сульфидов кадмия и цинка. Объясняется это тем, что ядро CdTe излучает свет широком диапазоне видимой области спектра в зависимости от размера частиц, а оболочка из ZnS обладает высокой стабильностью, так как обладает большой шириной запрещенной зоны и эффективно удерживает носители заряда внутри ядра. Однако из-за различия в строении кристаллической решетки CdTe и ZnS в КТ появляются дефекты строения, связанные с появлением дислокаций на границе раздела фаз, которые ухудшают свойства материала [2–4].

Для усреднения параметров кристаллических решёток ядра CdTe и оболочки ZnS подобных КТ вводят дополнительный промежуточный слой CdS, имеющий энергию запрещённой зоны и постоянную решетки больше, чем у CdTe, и меньше, чем у ZnS. Эта структура с двойной оболочкой позволяет постепенно изменять параметры решетки от ядра CdTe до защитной оболочки ZnS, что снижает напряжение внутри КТ [5]. Однако

линейные размеры КТ закономерно увеличиваются, что осложняет возможность их применения.

Актуальность: описанные на сегодняшний день флуоресцентные КТ и их конъюгаты имеют ряд ограничений, не позволяющих применять их в различных областях, например, в медицине в качестве флуоресцентных меток. Таким образом, сохраняется потребность создания флуоресцентных наночастиц, обладающих малым размером, высоким квантовым выходом флуоресценции, коллоидной стабильностью.

Цель работы: синтез коллоидных КТ CdTe/CdS/ZnS с оптимальными параметрами, в том числе с определенной толщиной покрытия стабилизирующих оболочек CdS и ZnS.

Материалы и оборудование

Безводный хлорид кадмия (CdCl_2 , $\geq 99\%$ Sigma Aldrich), тиомочевина ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 98 % Sigma Aldrich), порошок теллура (Te, 30 меш, 99,997 % Sigma Aldrich), боргидрид натрия (NaBH_4 , $\sim 98\%$ Sigma Aldrich), меркаптопропионовая кислота (МПК $\geq 99\%$ Aldrich), изопропиловый спирт (ХЧ, Вектон), деионизированная вода, аргон.

Спектрофотометр UNICO-2100 (UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, США), спектрофлуориметр FluoroLog 3 модель FL3-21 (Horiba Jobin Yvon SAS, Франция), центрифуга Sorvall ST 16R (Thermo Scientific, США), аналитические весы AW-220 (SHIMADZU, Япония), рН-метр SEVEN COMPACT S220-KIT лабораторный, нагревательная плитка C-MAG HP 7 (IKA, Германия), колбонагреватель с магнитным перемешиванием AIBOTE ZNCLTS (Henan, Китай), система подготовки деионизированной воды Elix Advantage 5 с блоком E-POD (Millipore, США).

Синтез CdTe/CdS/ZnS-МПК КТ

Синтез многослойных CdTe/CdS/ZnS-МПК КТ проводился в три этапа в инертной атмосфере и при температуре 98 °С.

Для получения CdTe КТ готовили раствор прекурсора кадмия со стабилизатором и быстро добавляли свежеприготовленный раствор гидротеллурида натрия NaHTe (прекурсор теллура) при постоянном перемешивании, при соотношении Cd:Te 1:0.3. Для получения прекурсора теллура смешивали порошок теллура Te (0.387 ммоль) и боргидрид натрия NaBH_4 (1.692 ммоль), а для прекурсора кадмия растворяли хлорид кадмия CdCl_2 (0,2 ммоль) в воде с добавлением стабилизатора. В качестве стабилизатора использовали МПК (0,6 ммоль). Для получения соли МПК рН полученных растворов доводили до значения 9.2 раствором гидроксида натрия с концентрацией 0.5 М.

Для покрытия CdTe КТ слоем CdS к раствору, стабилизированных МПК КТ, медленно добавляли прекурсор Cd и прекурсор S, реакционную смесь кипятили при перемешивании с обратным холодильником в течение 2 часов (в качестве реакционной среды служил боратный буфер (5 ммоль) с рН=10).

Синтез CdTe/CdS-МПК КТ с соотношением CdTe:CdS 1:1.5 проводили следующим образом. Для приготовления прекурсора Cd в стакан объемом 25 мл помещали навеску CdCl_2 (0.15 ммоль) и растворяли её в 10 мл деионизированной воды. К полученному раствору добавляли 0.45 ммоль МПК и смесь перемешивали в течение 5 минут. Далее рН полученного раствора доводили до значения 10 с помощью 0.5 М NaOH. Прекурсор S готовили путем растворения 0.150 ммоль тиомочевины в 5 мл деионизированной воды. По такому же алгоритму готовили КТ с соотношением CdTe:CdS 1:3 и 1:3.75.

Порядок покрытия ZnS проводили аналогично покрытию CdS.

Результаты

Спектральные исследования полученных КТ показали, что у CdTe/1.5CdS-МПК КТ после покрытия дополнительным слоем ZnS полностью исчезла флуоресценция, при этом

КТ с соотношениями CdTe:CdS 1:3 не потеряли флуоресценцию в связи с уменьшением влияния рассогласования решеток CdTe и ZnS. Из представленных спектров (рис. 1) видно, что дополнительная оболочка ZnS приводит к батохромному сдвигу экситонного пика и максимума флуоресценции.

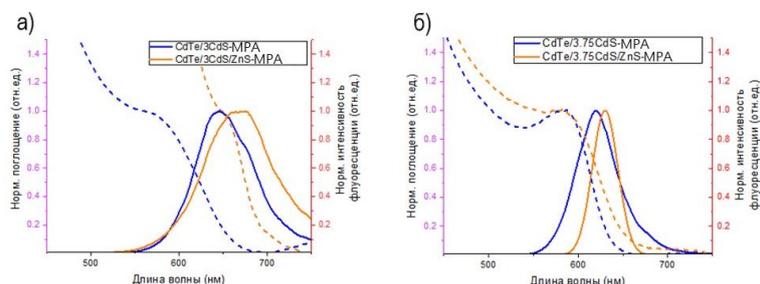


Рис 1. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции

а) CdTe/3CdS-МПК, CdTe/3CdS/ZnS-МПК КТ, б) CdTe/3.75CdS-МПК и CdTe/3.75CdS/ZnS-МПК КТ

Можно сделать вывод, что синтез дополнительного слоя ZnS в обоих случаях приводит к сильному уменьшению квантового выхода флуоресценции CdTe/3CdS/ZnS-МПК КТ с 36 % до 15 % и CdTe/3.75CdS/ZnS-МПК КТ с 54 % до 29 %.

Таким образом, в дальнейших исследованиях предлагается продолжать уменьшение оболочки ZnS для улучшения оптических свойств КТ.

Для CdTe/3CdS/ZnS-МПК и CdTe/3.75CdS/ZnS-МПК КТ определены гидродинамические радиусы методом ДРС. Размер CdTe/3CdS/ZnS-МПК, CdTe/3.75CdS/ZnS-МПК КТ увеличился с 10.84 до 10.91 и с 11.01 до 11.13, соответственно, что связано с синтезом дополнительного слоя ZnS.

Заключение

Проведено исследование влияния толщины слоя CdS и ZnS на оптические свойства КТ, по спектральным данным поглощения и люминесценции было выявлено, что наиболее оптимальная толщина слоя CdS была получена с соотношением CdTe:CdS как 1:3.75, так как данные КТ имеют лучшие оптические характеристики, а также обладают наивысшим квантовым выходом люминесценции по сравнению с КТ с другими соотношениями. Также после добавления дополнительной оболочки наблюдался батохромный сдвиг пиков поглощения и люминесценции, что говорит о хороших стабилизирующих свойствах оболочки ZnS.

Список литературы

1. Кучменко Т.А., Хмелевская Т.Н. Квантовые точки: опыт и перспективы применения в аналитических системах // Аналитика и контроль. – 2023. – Т. 27, № 2. – С. 76–89.
2. Efros A.L., Nesbitt D.J. Origin and control of blinking in quantum dots // Nature nanotechnology. – 2016. – Vol. 11, № 8. – P. 661–671.
3. Wei F. et al. Synthesis of highly luminescent CdTe/CdS/ZnS quantum dots by a one-pot capping method // Chemical engineering journal. – 2013. – Vol. 226. – P. 416–422.
4. He Y. et al. Microwave synthesis of water-dispersed CdTe/CdS/ZnS core-shell-shell quantum dots with excellent photostability and biocompatibility // Advanced Materials. – 2008. – Vol. 20, № 18. – P. 3416–3421.
5. Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г. Теоретическое исследование особенностей свойств квантовых точек «Ядро/оболочка/оболочка» CdSe/CdS/ZnS и CdSe/ZnSe/ZnS // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 18. – С. 9–11.

УДК 615,4

**Оценка технологических параметров капсулируемой массы с новым мономером
на основе гликолурила**

А.А. Аллянова^{1,2}

Научный руководитель: доцент, д.ф.н. В.С. Чучалин²

¹АО «Органика»,

Россия, г. Новокузнецк, Кузнецкое ш., д. 3, 654034

²Сибирский государственный медицинский университет, Минздрава России,

Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050

E-mail: alina-allyanova@mail.ru

**Evaluation of the technological parameters of the encapsulated mass
with a new glycoluryl-based monomer**

A.A. Allyanova^{1,2}

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. V.S. Chuchalin²

¹AO "Organica", Russia, Novokuznetsk, Kuznetsk sh., 3, 654034

²Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moskovsky tractus, 2, 634050

E-mail: alina-allyanova@mail.ru

Abstract. *The selection of the optimal set of excipients in the composition of dosage forms is an essential part of the pharmaceutical development process and is aimed at achieving the required quality of the final product. Today, it is important for the domestic pharmaceutical industry to consider the use of affordable and effective auxiliary components to create solid dosage forms. This is due to the lack of production of polymer-based excipients in Russia. The ALMA polymer developed by National Research Tomsk State University has characteristics that allow it to be considered as a substitute for binders in the production of solid dosage forms.*

Key words: *excipients, development of solid dosage forms, capsules, binder, the Harrington function*

Введение

В процессе фармацевтической разработки важную роль в формировании характеристик лекарственных препаратов играют вспомогательные вещества. Они оказывают значительное влияние на качество конечного продукта, включая его фармакотерапевтические свойства. Правильный выбор состава вспомогательных веществ является ключевым этапом в процессе фармацевтической разработки, обеспечивая стабильность лекарственного средства, его эффективность и безопасность [1].

Один из основных этапов разработки технологии производства твердых лекарственных форм – формирование массы для таблетирования или капсулирования. Наиболее эффективным приемом обеспечения надлежащих технологических характеристик таблетлируемых и капсулируемых смесей является гранулирование. Качество гранулята в значительной степени определяется связующими веществами [1, 2].

На сегодняшний день для производства готовых лекарственных форм используется весьма широкая номенклатура связующих веществ полимерной природы. Однако, производство таких веществ на территории стран Таможенного союза отсутствует, поэтому поиск альтернативных источников, включая разработку новых вспомогательных веществ, весьма актуально. Научный коллектив лаборатории органического синтеза Национального исследовательского Томского государственного университета (НИ ТГУ) ведет многолетние исследования по созданию водорастворимых мономеров на основе гликолурила. Один из таких мономеров получил рабочее наименование АЛМА. Свойства АЛМА позволяют рассматривать данное вещество в качестве перспективного связующего вещества в производстве твердых лекарственных форм.

В современных условиях разработки новых лекарственных препаратов широко применяется концепция проектирования качества (Quality by Design), в рамках которой определение критических показателей качества (Critical Quality Attributes) играет ключевую роль в формировании заданных параметров готового продукта. К таким параметрам можно отнести технологические характеристики гранулята, такие как форма и размер частиц, фракционный состав, насыпная плотность, сыпучесть и другие [3]. Определение конкретных параметров позволяет подобрать оптимальный состав и технологию подготовки таблетуемых и капсулируемых смесей.

Целью исследования является использование функции обобщенной желательности Харрингтона для обоснования оптимальных технологических режимов получения масс для капсулирования Целекоксиб 100 мг и 200 мг. Грануляты Целекоксиб 100 мг и 200 мг изготовлены с заменой повидона К-25, входящего в состав соответствующего референтного препарата, на мономер АЛМА.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются готовые лекарственные формы препарата Целекоксиб капсулы 100 мг и 200 мг, изготовленные с применением соответственно 10 % и 15 % растворов АЛМА, выполняющего функцию склеивающего агента.

Для оценки оптимальных технологических параметров с помощью функции обобщенной желательности Харрингтона исследовались такие показатели качества гранулята, как: коэффициент Карра (Y_1), коэффициент Хауснера (Y_2), коэффициент уплотнения (Y_3), рассчитанные по формулам, приведенным в соответствующих ОФС [4]. После кодирования частных показателей в безразмерную величину (Y_i) осуществлялся расчет показателей частной желательности (d_i), а затем их свертка в обобщенный критерий желательности (D) [5].

Функция обобщенной желательности Харрингтона отражает зависимость показателей желательности (d) от безразмерных показателей (y), в которые переводят натуральные показатели качества [6]. Шкала желательности делится в диапазоне от 0 до 1 на пять поддиапазонов. Интервал со значениями желательности от 0,8 до 1 характеризуется как «очень высокая оценка» [5].

Для подтверждения надлежащего качества готового продукта были исследованы следующие показатели качества: растворение, примеси и количественное содержание действующего вещества, определяемые методом ВЭЖХ, а также однородность единиц дозирования.

Масса для капсулирования была получена путем смешивания сухих компонентов, увлажнения и грануляции в установке псевдооживленного слоя, классификации и опудривания.

Результаты

Грануляты Целекоксиба 100 мг и 200 мг (№ 1, 2, 3) были изготовлены при технологических режимах, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Технологические режимы приготовления массы для капсулирования Целекоксиба 100 мг и 200 мг

Технологические режимы	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3
Температура в слое в процессе сушки увлажненной массы	50 °С	45 °С	40 °С
Массовая доля воды в конечном грануляте	1,0 %	1,5 %	2,0 %

Полученные результаты отражены в табл. 2. По полученным данным можно сделать вывод, что наиболее подходящим технологическим режимом для получения Целекоксиб капсулы 100 мг является сушка увлажненной массы при температуре 50 °С до массовой доли воды в грануляте 1,0 % (опыт № 1), так как показатель D имеет значение, наиболее приближенное к единице. Тогда как для получения ЛП Целекоксиб капсулы 200 мг является режим, включающий параметры, использованные в опыте №2.

Таблица 2

Технологические характеристики гранулятов Целекоксиб капсулы 100 мг и 200 мг (Y), частные желательности (d_i) и обобщенная желательность Харрингтона (D)

№ опыта	Y ₁	Y ₂	Y ₃	d ₁	d ₂	d ₃	D
Целекоксиб капсулы 100 мг							
1	25,0	1,333	1,656	0,962	0,938	0,824	0,906
2	21,7	1,275	1,618	0,941	0,904	0,808	0,882
3	23,5	1,343	1,529	0,953	0,944	0,766	0,884
Целекоксиб капсулы 200 мг							
1	34,2	1,520	1,829	0,989	0,987	0,882	0,951
2	35,6	1,477	1,941	0,991	0,981	0,909	0,960
3	33,7	1,532	1,889	0,988	0,988	0,897	0,957

Качество готового продукта, полученного по предложенной технологии характеризовалось параметрами качества, указанными в табл. 3, что соответствовало значениям, указанным в нормативной документации на готовый продукт.

Таблица 3

Показатели качества готового продукта Целекоксиб капсулы 100 мг и 200 мг

Показатели качества	Растворение, % не менее 75% (Q) целекоксиба C17H14F3N3O2S через 45 минут	Примеси, % (ед. примесь – не более 0,2 %, сумма примесей – не более 1,0 %)	Однородность единиц дозирования, % (AV ≤ 15,0 %)	Количественное определение, мг (от 95,0 до 105,0 мг – для дозировки 100 мг; от 190,0 до 210,0 мг – для дозировки 200 мг)
Готовый продукт				
Целекоксиб капсулы 100 мг	97±3	Соотв.	1,5±0,3	96,5±0,5
Целекоксиб капсулы 200 мг	95±5	Соотв.	2,1±0,5	192,1±0,5

Заключение

Таким образом, вещество АЛМА может быть использовано в качестве связующего вещества для получения ЛП надлежащего качества Целекоксиб капсулы 100 мг и 200 мг при технологических режимах получения гранулята: температура сушки – (45–50) °С и массовой доли воды в высушенном полупродукте – (1,0–1,5) %.

Список литературы

1. Алеева Г.Н., Журавлева М.В., Хафизьянова Р.Х. Роль вспомогательных веществ в обеспечении фармацевтических свойств лекарственных препаратов // Химико-фармацевтический журнал. – 2009. – № 4. – С. 51–56.
2. Березина Г.Р. Вспомогательные вещества в технологии готовых лекарственных форм. – Иваново : Изд-во ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», 2016. – 81 с.
3. Хохлов А.Л., Пятигорская Н.В. Промышленная фармация. Путь создания продукта : монография. – Москва : Российская академия наук, 2019. – 394 с.
4. Государственная фармакопея Российской Федерации XV издание. – Москва : Институт фармакопеи и стандартизации «ФГБУ НЦЭСМП» Минздрава России, 2023.
5. Самохвалов Ю.Я., Бурба О.И. Оценка эффективности научных и научно-технических проектов на основе обобщенной функции Харрингтона // Системи управління, навігації та зв'язку. – 2018. – Т. 50, № 4. – С. 77–85.
6. Облучинская Е.Д., Пожарицкая О.Н., Флисюк Е.В., Шиков А.Н. Оптимизация состава и технологии получения таблеток с фукоиданом и их биофармацевтическая оценка // Химико-фармацевтический журнал. – 2020. – Т. 54, № 5 – С. 38–42.

Влияние оксида церия в ИАГ-керамике на координаты цветности x , y **Н.В. Амбарникова**

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Е.Ф. Полисадова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nva18@tpu.ru

The influence of cerium oxide in YAG-ceramics on the chromaticity coordinates x , y **N.V. Ambarnikova**

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.F Polisadova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nva18@tpu.ru

Abstract. *The luminescence spectrum of YAG-ceramic samples with different amounts of cerium oxide activator was measured. The dependences of the luminescence spectrum reflected from the sample and the chromaticity coordinates x , y , respectively, are revealed. When measuring, due to the different contribution of the blue and yellow components of the spectrum, a dependence on the concentration of the activator is observed, with its increase, mixing occurs in the yellow part of the locus. With special data processing and the allocation of the luminescence spectrum, it can be concluded that the chromaticity coordinates do not depend on the amount of activator. Further studies are needed to confirm the results on other YAG-ceramics samples.*

Key words: *YAG-ceramics, luminescence spectrum, chromaticity coordinates x , y .*

Введение

Производство новых материалов в области светодиодной светотехники актуально в современном мире, не смотря на широкий выбор производителей «жёлтых» люминофоров для преобразования синего света, предел эффективности не достигнут. Учёные ТПУ разработали перспективную, за счёт кратного сокращения времени производства, технологию спекания люминесцентной ИАГ-керамики, активированной церием [1]. Для изучения свойств свечения синтезированного люминофора оксид церия вводили в общую массу шихты в различных концентрациях от 0,1 % до 1 %.

В данной работе исследовались координаты цветности x , y образцов керамики из разных партий замеса шихты, отличие в исходных компонентах оксида алюминия, в первом случае материал слабого качества неизвестного производства, во втором отечественного производства зернистостью F800.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводился при помощи спектрорадиометра CS-2000A (Рис. 1), входящего в состав лабораторного оборудования АО «НИИПП». Образец люминофора (3) возбуждался «синий» светом (4) под углом 45° , пиковая длина волны составляла 451 нм. Отраженный от призмы (2) свет образца попадал в объектив спектрорадиометра (5), после чего обрабатывался на персональном компьютере (ПК). Для исключения внешней засветки эксперимент проводился в светонепроницаемом коробе, стенки которого выкрашены в чёрный цвет.

Измерения спектра проводились для каждого образца в разных точках достаточное количество раз для выявления наиболее часто повторяющихся данных. На рисунке 2 приведена фотография видимой части измерений. В качестве источника возбуждения люминесценции ИАГ-керамики использовался расположенный на небольшом удалении и под углом 45° светодиод с узконаправленной линзой. Образец помещался в центр пучка синего

света, пиковая длина волны которого составляла 451 нм. Программное обеспечение позволяет сразу обрабатывать данные для контроля процесса измерений и оперативного анализа.

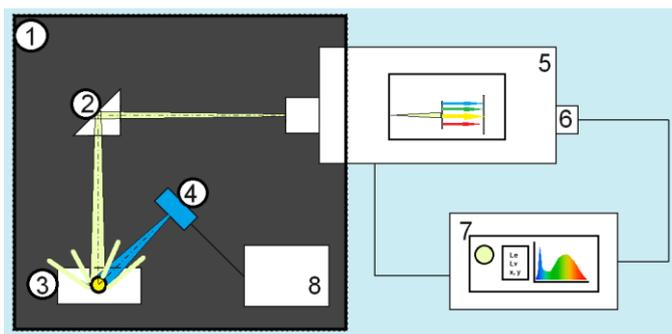


Рис. 1. Блок-схема измерений: 1 – Светонепроницаемый короб; 2 – Призма отражающая; 3 – Образец; 4 – Светодиод с узконаправленной линзой; 5 – Спектрорадиометр CS-2000A; 6 – CCD-камера; 7 – ПК

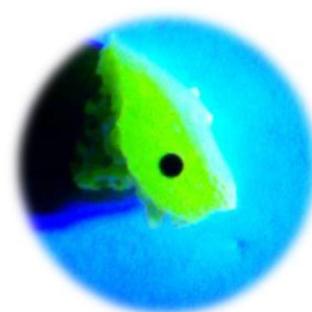


Рис. 2. Фотография образца в процессе измерений

Результаты

Спектрорадиометр измеряет спектр излучения в энергетических величинах, а программное обеспечение вычисляет набор энергетических и фотометрических характеристик, для данной работы использовались только значения координат цветности x , y .

На рисунке 3 представлен спектр излучения, типичных для всех исследуемых в данной работе образцов, меняется только вклад жёлтой и синей составляющей спектра. Чем больше концентрация активатора, тем выше спектр люминесценции, а именно жёлтая часть. Синяя часть – это свечение чипа светодиода.

Образцы ИАГ-керамики разделены на 2 группы, отличные исходным набором компонентов, в первой оксид алюминия слабого качества неизвестного производства, а во второй отечественного производства зернистостью F800. На рисунке 4 группы представлены в виде ромбов и треугольников и обозначены цифрой в скобках, количество активатора представлено в виде заливки фигур разным цветом, зависимым от процентной составляющей.

Для оценки спектра люминесценции синее излучение чипа отсекалось в области минимальных значений, в районе 475 нм. Определение координат цветности x , y жёлтой части спектра проводилось по методу, описанному в ГОСТ 23198-2021 [2], при использовании программы обработки табличных данных. Результаты расчёта на рисунке 4 помечены символом «*», ромбы и треугольники выделены чёрной границей, синий чип обозначен белым кругом, между фигурами проведена пунктирная линия.

При анализе результатов измерений наблюдается зависимость концентрации оксида церия: с увеличением процента активатора идёт смещение в жёлтую часть локуса. Между двумя группами есть несоответствие, образцы из первой более смещены в синюю область с уменьшением количества оксида церия. Возможно, активатор не встраивался в структуру ИАГ первой группы в полном объёме из-за качества оксида алюминия, но данных для данного вывода пока недостаточно. При однопроцентном содержании группы сходятся в одной части локуса, но при этом они значительно удалены от кривой Планка, что уже не будет соответствовать, так называемого, белому свету.

После обработки спектров люминесценции наблюдаем сосредоточение всех образцов керамики в одной жёлто-зелёной области, из чего можно сделать вывод, что на люминесценцию влияет не количество активатора, а важен сам оксид церия, возможно, в зависимости от качества материала (гранулометрический состав, размер частиц) данные люминесценции будут различаться, для этого необходимо провести ряд дополнительных исследований. Отметим, что все фигуры лежат на пунктирной линии, это говорит о качестве проведенного исследования и предпосылках к прогнозированию процентного состава шихты.

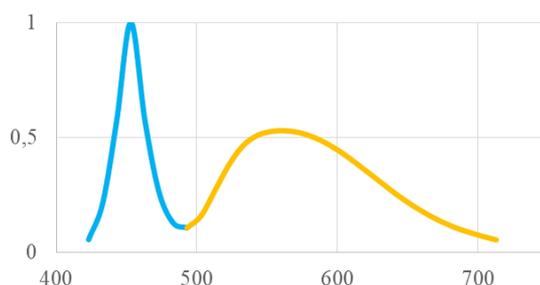


Рис. 3. Результат измерений: спектр излучения

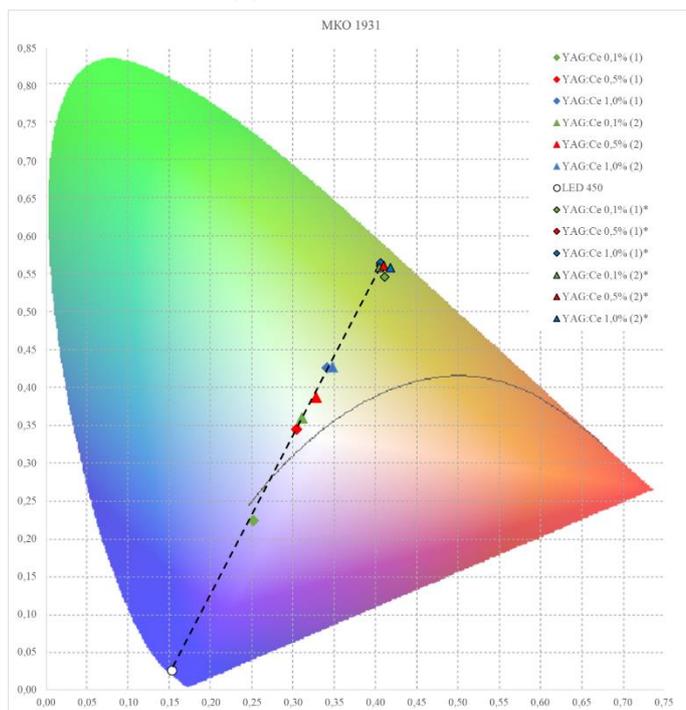


Рис. 4. Расположение результатов измерений и расчётов образцов YAG:Ce на диаграмме МКО-31

Заключение

В результате проведенных исследований определены координаты цветности x , y образцов ИАГ-керамики с различной концентрацией оксида церия. Наблюдается различие измеренных данных между группами образцов, а также от процентного содержания активатора, чем выше его количество, тем в более жёлтую часть локуса смещаются координаты цветности. Путём расчётов установлено, что спектр люминесценции не зависит от количества оксида церия, обработанные данные координат цветности располагаются близко друг к другу в одной жёлто-зелёной области локуса. Дальнейшие исследования будут продолжены для подтверждения результатов эксперимента и определения влияния исходных компонентов шихты, не только оксида алюминия, но и оксида иттрия и оксида церия. Также подлежит оценке неравномерность распределения координат цветности x , y по поверхности образцов.

В будущем планируется выявить закономерности для прогнозирования зависимостей от количества активатора и качества исходного материала, например, владея сведениями о спектрах возбуждения и люминесценции различных компонентов, иметь возможность определять расчётным способом необходимое количество активатора для получения желаемого цвета свечения и попадания в определённую область локуса.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда №23-73-00108, <https://rscf.ru/project/23-73-00108/>

Список литературы

1. Lisitsyn V.M., Musakhanov D.A., Ermolaev A.V. [et al.] Formation of Luminescing High-Temperature Ceramics upon Exposure to Powerful High-Energy Electron Flux // Russian Physics Journal – 2021. – Vol. 63, № 9. – P. 1615–1621.
2. ГОСТ 23198-2021 Источники света электрические. Методы измерений спектральных и цветовых характеристик : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2022-03-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – М. : ФГБУ "РСТ", 2021. – 36 с.

УДК 543.42.062

**Аналитические и каталитические свойства наночастиц золота иммобилизованных
в полиметакрилатную матрицу**

О.А. Баженова

Научный руководитель: доцент, д.х.н. Н.А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: BAZHENOVA2108@mail.ru

**Analytical and catalytic properties of gold nanoparticles immobilized
into polymethacrylate matrix**

O.A. Bazhenova

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. N.A. Gavrilenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: BAZHENOVA2108@mail.ru

Abstract. *In this work, we have reported the iodide-induced rapid and sensitive surface etching of gold nanoparticles immobilized in polymethacrylate matrix (PMM-Au⁰) and developed optimizing a nanoplasmonic colorimetric method for determination of glucose. The mechanism study shows that the iodide ion is to promote the oxidation of gold nanoparticles in PMM by H₂O₂ produced from glucose oxidation, where the role of the iodide ion is mainly attributed as a catalyst with I₂ as the reaction intermediate.*

Key words: *gold nanoparticles, polymethacrylate matrix, iodide ion, glucose.*

Введение

Одним из перспективных направлений в аналитической химии является использование наночастиц благородных металлов благодаря их уникальным оптическим свойствам, которые проявляются в виде поверхностного плазмонного резонанса (ППР).

Среди наноструктур благородных металлов наибольшее внимание привлекают наночастицы золота (НЧ Au) размером 1-100 нм, они нашли применение в качестве сенсоров, в катализе и в медицинской диагностике благодаря отличной биосовместимости и уникальными оптическими и электронными свойствами. Интенсивность и положение полосы ППР сильно связана с размером, формой, агрегатным состоянием наноструктур, а также с изменениями химического окружения. При изменении одного из этих параметров, ППР будет меняться в зависимости от модификации химического состава поверхности и взаимодействия частиц, что повлияет на длину волны поглощения и цвет раствора [1]. Еще одним преимуществом НЧ золота является то, что они могут выступать в роли нанозимов и демонстрировать ферментоподобные свойства и лучшую стабильность, чем природные ферменты, сохраняя при этом уровень активности в жестких условиях [2].

Основной проблемой при работе с коллоидным раствором НЧ Au является многоэтапность и трудоемкость их подготовки, ограниченная по времени стабильность, для повышения которой используется большое количество поверхностно-активных веществ и стабилизирующих агентов, которые впоследствии снижают реакционную способность НЧ Au [3]. Преодолеть такие ограничения возможно путем иммобилизации наночастиц золота в твердую фазу (носитель), преимуществами которой является как долговременная стабильность наночастиц золота, так и простота использования. В данной работе предложено использовать полиметакрилатную матрицу (ПММ) [4] в качестве твердофазного носителя для получения НЧ Au.

Принципы использования колориметрических сенсоров на основе наночастиц золота в основном делятся на два подхода. Один из них – изменение расстояния между частицами

(агрегация), другой – метод морфологии отдельных частиц (рост/травление). Травление поверхности НЧ Au окислителями имеет наибольшее значение в многочисленных аналитических реакциях, где продуктом является пероксид водорода. Однако способ химического травления НЧ золота H_2O_2 имеет существенный недостаток, связанный с низкой скоростью реакции и длительным временем окисления. Поэтому для травления наночастиц золота пероксидом водорода необходимо модифицировать поверхность НЧ или вводить дополнительные вещества. Нами проведены исследования по использованию наночастиц золота в полиметакрилатной матрице для определения глюкозы глюкозооксидазным методом путем их взаимодействия с H_2O_2 в присутствии иодид ионов.

Экспериментальная часть

Синтез НЧ Au в ПММ (ПММ-Au⁰). Для формирования стабильных наночастиц золота в прозрачной полиметакрилатной матрице восстанавливали Au (III), предварительно экстрагированного ПММ из раствора $HAuCl_4$ (C=0,1 г/л) в течение 1–5 минут. Для восстановления ПММ-Au⁺ до ПММ-Au⁰ использовали восстановители с различной силой (0,1 %-ый борогидрид натрия и 0,25 М аскорбиновую кислоту).

Иммобилизация иодидов в ПММ-Au⁰ (ПММ-Au-Г). Комплексообразование золота и иодида может происходить на границе раздела из-за высокого сродства иодида к Au. Пластины в ПММ-Au⁰ опускали в раствор иодида калия (C = 5–10 %) в присутствии соляной кислоты (C = 1 моль/л) и 5 минут перемешивали на ротаторе. По истечению времени доставали пластины и подсушивали их между листами фильтровальной бумаги.

Использование ПММ-Au⁰ и ПММ-Au⁰-Г для определения глюкозы глюкозооксидазным методом. Определение глюкозы с использованием ПММ-Au⁰ и ПММ-Au⁰-Г проводили поэтапно. На первом этапе к анализируемой пробе добавляли глюкозооксидазу (C_{год} = 3,8 мг/мл, рН 7, V = 50 мкл), далее образец нагревали 10 минут при температуре 37 °С. В результате образовывалась глюконовая кислота и пероксид водорода. На втором этапе в растворы добавляли хлороводородную кислоту (C_{HCl} = 1 моль/л, V = 40 мкл). Затем добавляли раствор KI (C_{KI} = 0,5 %, V = 60 мкл) и доводили объемы растворов до 500 мкл дистиллированной водой/ доводили объемы растворов до 500 мкл дистиллированной водой и опускали пластины ПММ-Au⁰/ ПММ-Au⁰-Г соответственно. Далее перемешивали образцы 30 минут. Далее пластины вынимали из растворов и высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Измеряли оптическую плотность полученных пластин спектрофотометрически.

Результаты

На рисунке 1 представлены спектры поглощения полученных НЧ золота в ПММ разными восстановителями (борогидридом натрия и аскорбиновой кислотой). Из спектров видно, что максимум поглощения на длине волны 535 нм при восстановлении Au³⁺ в ПММ борогидридом натрия соответствует сферическим наночастицам золота размером 60 нм. Спектры поглощения НЧ Au в ПММ, полученные восстановлением раствором аскорбиновой кислоты, имеют максимум при 580 нм, что обусловлено формированием губчатой структуры НЧ [5].

Определение глюкозы было основано на ее реакции с глюкозооксидазой (Рис. 2), продуктом реакции является пероксид водорода, который взаимодействует с НЧ Au в присутствии иодид ионов, добавленных в раствор (вариант 1), или иммобилизованных в ПММ-Au⁰ (вариант 2).

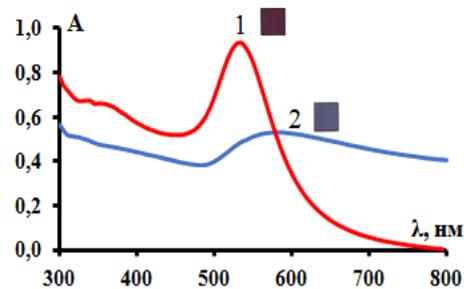


Рис. 1. Спектры поглощения ПММ-Au⁰, полученные восстановлением (1) $NaBH_4$ и (2) аскорбиновой кислотой

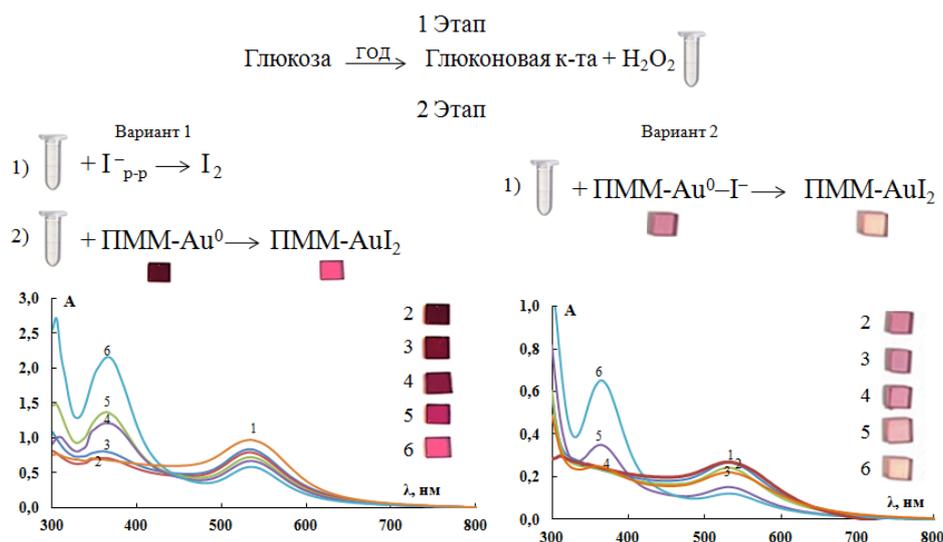


Рис. 2. Спектры поглощения ПММ- Au^0 до и после контакта с растворами глюкозы: 1 – до контакта, 2 – 0 ммоль/л, 3 – 0,1 ммоль/л, 4 – 0,2 ммоль/л, 5 – 0,4 ммоль/л, 6 – 0,6 ммоль/л

На рисунке 2 представлены спектры поглощения ПММ- Au^0 и ПММ- $\text{Au}^0\text{-I}^-$ до и после контакта с растворами глюкозы. Интенсивность красно-фиолетовой окраски пластин ПММ- Au^0 /ПММ- $\text{Au}^0\text{-I}^-$ уменьшалась с увеличением концентрации глюкозы в анализируемом растворе, что соответствует уменьшению сферических НЧ Au и сопровождается уменьшением поглощения на длине волны 535 нм и увеличением поглощения на длине волны соответствующей трийодид иону.

Заключение

Был предложен простой, нетрудоемкий и экспрессный синтез наночастиц золота в полиметакрилатной матрице *in situ* различными восстановителями. Для колориметрического определения глюкозы глюкозооксидазным методом были использованы ПММ- Au^0 и ПММ- $\text{Au}^0\text{-I}^-$.

Список литературы

1. Zhang Z., Wang H., Chen Z., Wang X., Choo J. and Chen L. Plasmonic colorimetric sensors based on etching and growth of noble metal nanoparticles: Strategies and applications // *Biosensors and Bioelectronics* – 2018. – Vol. 114. – P. 52–65.
2. Gao N., Xu J., Li X. and Ling G. Colorimetric sensing of biomarkers based on the enzyme-mimetic activity of metal nanoclusters // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 465. – P. 142817.
3. Scroccarello A., Della Pelle F., Del Carlo M. and Compagnone D. Optical plasmonic sensing based on nanomaterials integrated in solid supports. A critical review // *Analytica Chimica Acta*. – 2023. – Vol. 1237. – P. 340594.
4. Bragina S.K., Bazhenova O.A., Gavrilenko M.M., Chubik M.V., Saranchina N.V., Volgina T.N. and Gavrilenko N.A. Digital image colorimetry method for determination of glucose using silver nanoparticles immobilized into polymethacrylate matrix // *Mendelevov Communications*. – 2023. – Vol. 33, № 2. – P. 261–263.
5. Zhang, Z., Li, H., Zhang, F., Wu, Y., Guo, Z., Zhou, L., & Li, J. Investigation of halide-induced aggregation of Au nanoparticles into spongelike gold // *Langmuir*. – 2014. – Vol. 30, № 10. – P. 2648–2659.

Синтез композиционного материала на основе поливинилового спирта и альгината натрия для использования в 3D-биопечати**А.Б. Батенева, Р.Т. Садыков, И.А. Курзина**

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: anya.bateneva@mail.ru**Synthesis of a composite material based on polyvinyl alcohol and sodium alginate for use in 3D bioprinting****A.B. Bateneva, R.T. Sadykov, I.A. Kurzina**

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: anya.bateneva@mail.ru

Abstract. *The study is devoted to the production of composite materials based on polyvinyl alcohol and sodium alginate with different ratios of components. The printability of these materials was assessed using a 3D bioprinter.*

Key words: *polyvinyl alcohol, sodium alginate, 3D printing.*

Введение

Полимерные материалы нашли широкое применение в биомедицинском материаловедении, одной из разновидностью данных материалов являются гидрогели, которые могут имитировать мягкие ткани, что объясняется высоким содержанием воды [1]. Гидрогели представляют собой трехмерные сети сшитых гидрофильных полимеров, которые способны обеспечить синтетический внеклеточный матрикс для поддержки клеток во время процесса изготовления тканевых каркасов. По типу сырья гидрогели могут быть синтетическими и природными [2]. Одним из наиболее используемых природных полимеров, который используется в тканевой инженерии, является альгинат натрия.

Альгинат натрия может быть спроектирован и изготовлен для поддержки пролиферации, миграции и дифференцировки клеток, обеспечения доступа кислорода и транспорт питательных веществ и обеспечивают клеткам трехмерную высокогидратированную среду, имитирующую нативные мягкие ткани [3]. Благодаря своей биосовместимости и удобному процессу гелеобразования, альгинат натрия пытались использовать в 3D-биопечати, а именно изготовлению хрящевых каркасов. Однако низкая прочность данного материала существенно ограничивает его дальнейшее клиническое применение в качестве каркасов. Необходимая прочность тканей создает необходимость создания материала, способных достигать аналогичной механической прочности [4].

Решением данной проблемы является использование добавок других биосовместимых полимеров, таких как поливиниловый спирт. Поливиниловый спирт-водорастворимы синтетический полимер, который обладает хорошей гидрофильностью, биосовместимостью и прочностью. Будучи биополимером, поливиниловый спирт также известен своим свойством физической сшивки путем многократного замораживания и оттаивания без добавления каких-либо токсичных сшивающих агентов, что подходит для изготовления гидрогелевых имплантатов [5]. Таким образом использование данных материалов позволит получить устойчивый полимерный гель с оптимальными механическими свойствами, для использования в 3D-биопечати.

Целью данной работы является получение композиционного материала на основе гелей поливинилового спирта и альгината натрия с различным соотношением компонентов, а также оценка печатумости с использование 3D-биопринтера.

Экспериментальная часть

Растворы альгината натрия (2 масс. %) и поливинилового спирта (13 масс. %) были приготовлены путем растворения порошковых материалов в дистиллированной воде при 20 °С для альгината натрия и 90 °С для поливинилового спирта при постоянном перемешивании в течение 3 часов. По истечению времени проведения синтеза, растворы были смешаны в массовом соотношении указанных в таблице 1. После чего данные раствора были загружены в специальный шприц для 3D-биопринтера.

Таблица 1

Состав композиционных материалов на основе поливинилового спирта и альгината натрия

Образец	1	2	4
Содержание 13% раствора ПВС в исходной смеси, масс. %	75	50	25
Содержание 2% раствора АН в исходной смеси, масс. %	25	50	75

Создание 3D модели и ее последующая печать производилась с использованием специальной программы (рис. 1) на базе биопринтера и непосредственно самого прибора Regemat3D REG4LIFE.

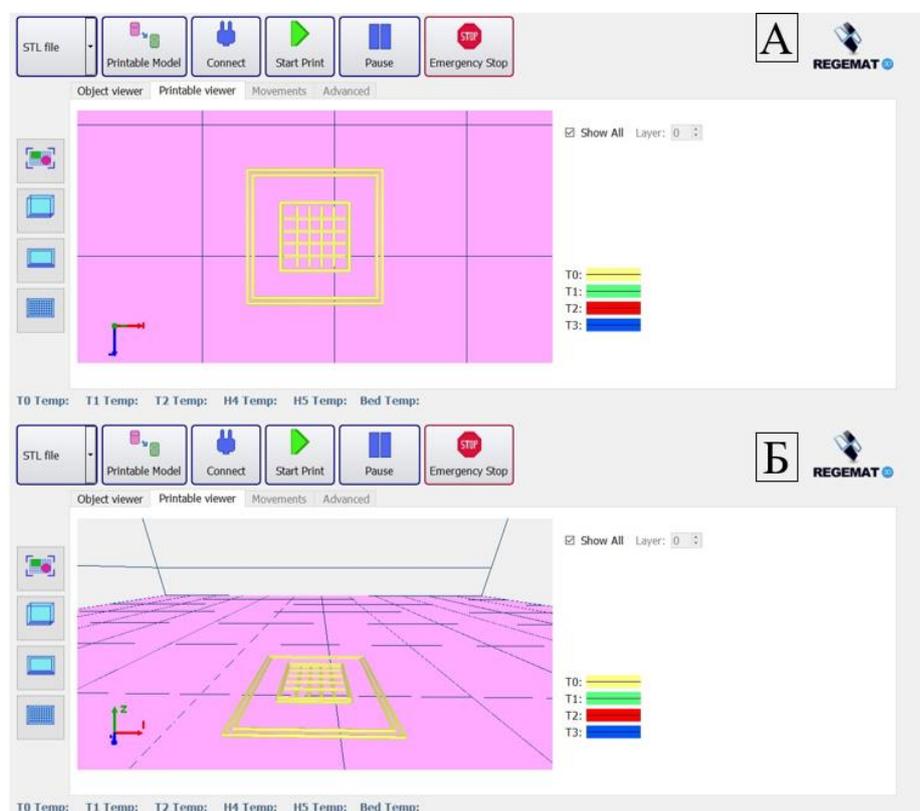


Рис. 1. 3D модель образца А) вид сверху, Б) вид сбоку

Результаты

Как показано на рис. 2, путем сравнения напечатанных сетчатых материалов, влияние состава можно различить отчетливо. Гидрогели демонстрируют различную точность формования, отчетливо это видно по неточным и размытым структурам. Судя по фотографиям поверхности напечатанных материалов, композиционный материал с составом АН (75)/ПВС (25) показывает хорошее качество формовки. Одна при повышении содержания ПВС структурная точность каркаса снижается, пористая структура каркасов с квадратной сеткой меняется на круглую, либо вообще исчезает. То есть можно наблюдать зависимость

между качеством формования и составом гидрогеля. Основная причина этого явления связана с более высокой текучестью ПВС. Повышается текучесть данных материалов, что под действием силы тяжести ухудшает качество формовки, поэтому с увеличением содержания ПВС снижается печатная способность смесей. Таким образом можно сделать вывод, что добавка ПВС может улучшить механические свойства, но это снизит точность формования напечатанного каркаса.

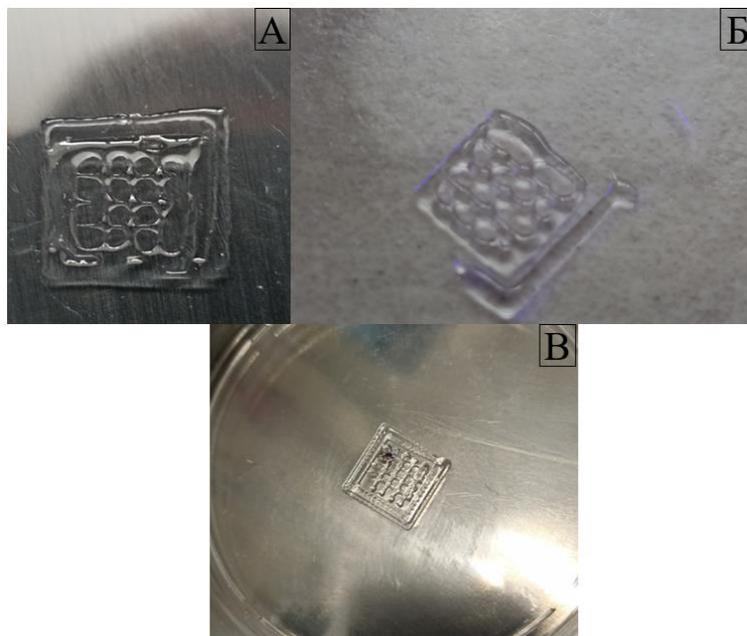


Рис. 2. Напечатанные образцы из композиционных материалов ПВС/АН: А)75/25; Б)50/50; В)25/75

Заключение

Был синтезирован композиционный материал на основе 13 масс.% раствора поливинилового спирта и 2 масс. % раствора альгината натрия, в разных соотношениях. Была проведена оценка формования материалов, с использованием 3D-биопринтера. Установлена зависимость между структурой напечатанных материалов и его составом, таким образом увеличение содержания поливинилового спирта способствует ухудшению свойств 3D-печати.

Список литературы

1. You F., Wu X., Chen X. 3D printing of porous alginate/gelatin hydrogel scaffolds and their mechanical property characterization // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 2017. – Vol. 66, № 6. – P. 299–306.
2. Wei Q. Measurement and modeling of the effect of composition ratios on the properties of poly (vinyl alcohol)/poly (vinyl pyrrolidone) membranes // Materials & Design. – 2016. – Vol. 103. – P. 249–258.
3. Yuan H. A novel bovine serum albumin and sodium alginate hydrogel scaffold doped with hydroxyapatite nanowires for cartilage defects repair // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2020. – Vol. 192. – P. 111041.
4. Hong S. 3D printing of highly stretchable and tough hydrogels into complex, cellularized structures // Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.). – 2015. – Vol. 27, № 27. – P. 4035.
5. Eble S.K. Clinical outcomes of the polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel implant for hallux rigidus //Foot & ankle international. – 2020. – Vol. 41, № 9. – P. 1056–1064.

УДК 66.022.34

**Получение композиции на основе полимолочной кислоты со сниженным
влажпоглощением**

А.С. Башкова, В.В. Ботвин

Научный руководитель: к.х.н В.В. Ботвин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: abaskova426@gmail.com

Obtaining of polylactic acid-based composite with reduced moisture adsorption

A.S. Bashkova, V.V Botvin

Scientific Supervisor: Ph.D. V.V. Botvin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: abaskova426@gmail.com

Abstract. *This study devoted to the synthesis of compound of polylactic acid with reduced moisture adsorption as a raw material for a production of various packaging materials. The composites were obtained by extrusion. The study of the moisture adsorption of the samples shows that the used hydrophobizer significantly reduces the likelihood of adsorption of atmospheric water by polylactic acid.*

Key words: *polylactic acid; hydrophobizer; moisture adsorption*

Введение

В настоящее время вопрос об экологическом природопользовании становится более масштабным. При создании упаковочных материалов и одноразовой посуды важно учитывать процессы их биоразложения. Биоразлагаемая продукция интенсивно развивается в последние годы, что позволяет рассматривать её в качестве заменителей изделий, изготовленных из продуктов переработки нефти, время разложения которых составляет более 100 лет. Поэтому, учёными разрабатываются и модифицируются новые материалы, так называемые «эко-пластмассы», относящиеся, главным образом, к представителям класса биоразлагаемых полимеров, которые способны разрушаться в почве или в воде. Таким материалом является полимолочная кислота (ПМК). Полимер представляет собой гидролитически разлагаемый алифатический сложный полиэфир, получаемый из возобновляемых источников сырья полимеризацией с раскрытием цикла лактида – циклического диэфира молочной кислоты. Скорость гидролиза ПМК увеличивается со временем, что связано с высокой реакционной способностью его концевых групп [1, 2]. В зависимости от свойств ПМК (молекулярная масса, хиральность и др.) время его разложения составляет в среднем 1-2 года, что позволяет его рассматривать его как наиболее подходящий материал для создания биоразлагаемых изделий различного назначения. В тоже время, наличие в составе ПМК полярных групп приводит к адсорбции воды на поверхности полимера в процессе его хранения [3]. Влажнопоглощение становится серьёзной проблемой при дальнейшей переработке ПМК в конечные изделия, влияя на её механические, реологические и другие свойства. В связи с этим, разработка подходов к снижению влажнопоглощения является весьма актуальной для улучшения процессов переработки ПМК в целевые изделия.

Целью работы является исследование влияния гидрофобизирующих добавок на влажнопоглощение и физико-механические характеристики композиций ПМК.

Экспериментальная часть

Композиции ПМК с выбранными гидрофобизаторами – малеиновый ангидрид (МА), янтарный ангидрид (ЯА), диоксид кремния, оксид кальция – получали методом экструзии на лабораторном компаундере с 5 зонным нагревом, оснащённом ванной с воздушным

охлаждением и гранулятором. В качестве исходного сырья использовали ПМК марки Revode 210 (Hisun, Китай) со среднемассовой молекулярной массой порядка 150000. При получении композиций использовали следующие температуры нагрева зон: 160, 165, 165, 160 и 160 °С. Масса вносимого гидрофобизатора в зависимости от его типа (оксиды или ангидриды) составляла 0,5, 1, 1,5 % и 1, 3, 5 % от массы навески ПМК.

Влагопоглощение композиций исследовали путём помещения навесок образцов в климатическую камеру, в которой создали атмосферу повышенной влажности, и последующего измерения массы и содержания в них воды гравиметрическим методом и титрованием по Фишеру. Гравиметрически содержание влаги в образце рассчитывали по формуле:

$$\omega = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_1 - m_0)} \cdot 100\%$$

где ω - содержание влаги в образце, в процентах; m_0 - масса пустого стакана, г; m_1 - масса влажного образца со стаканом, г; m_2 - масса сухого образца со стаканом, г.

Результаты

Данные гравиметрического измерения массы образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Данные рассчитанного содержания влаги в образцах ПМК с добавкой гидрофобизаторов

Образец	ω , %				
	1 неделя	2 неделя	3 неделя	4 неделя	5 неделя
ПМК+МА (0,5 %)	0,80	0,82	0,86	0,90	0,95
ПМК+МА (1,0 %)	0,70	0,81	0,99	1,08	1,08
ПМК+МА (1,5 %)	0,26	0,31	0,36	0,41	0,42
ПМК+ЯА (0,5 %)	0,54	0,57	0,60	0,60	0,63
ПМК+ЯА (1,0 %)	0,61	0,64	0,70	0,72	0,77
ПМК+ЯА (1,5 %)	0,69	0,82	0,94	1,01	1,08
ПМК+CaO (1 %)	0,51	0,53	0,57	0,61	0,62
ПМК+CaO (3 %)	0,45	0,47	0,51	0,51	0,51
ПМК+CaO (5 %)	0,50	0,54	0,58	0,76	0,78
ПМК+SiO ₂ (1 %)	0,72	0,76	0,90	0,96	1,00
ПМК+SiO ₂ (3 %)	0,68	0,69	0,73	0,74	0,76
ПМК+SiO ₂ (5 %)	1,17	1,19	1,31	1,33	1,36

На рисунке 1 представлена графическая зависимость компаундов ПМК с введёнными гидрофобизаторами. На основании таблицы 1 и рисунка 1 можно отметить, что в первую неделю наблюдается активное влагопоглощение, которое затем замедляется и после 5 недели выходит на насыщение. Наименьшее влагопоглощение отмечено для систем с 1,5 % МА и 3 % CaO в качестве гидрофобизатора. Анализ влагопоглощения немодифицированной ПМК показал, что уже в первую неделю содержание воды составляет более 0,75 %. Введение оптимального количества гидрофобизирующей добавки позволяет снизить влагопоглощение исследуемой ПМК. Использованные гидрофобизаторы предполагают различный принцип влагопоглощения. Так, оксид кремния физически связывает молекулы воды. Гидрофобизирующее действие оксида кальция, МА и ЯА предполагает химическое связывание воды за счет химических реакций. Так, оксид кальция превращается в гидроксид, а МА и ЯА при взаимодействии с водой переходят в соответствующие дикарбоновые кислоты: малеиновую и янтарную кислоты.

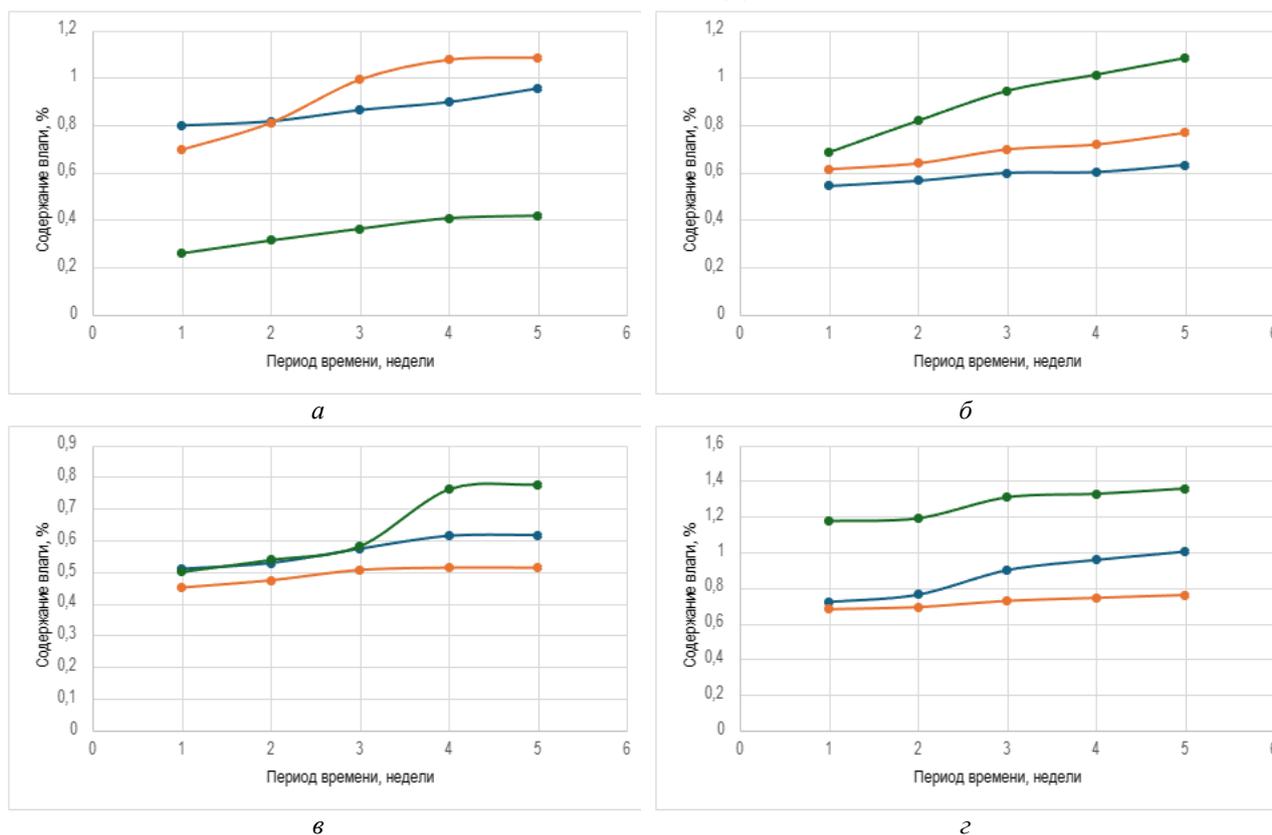


Рис. 1. Взаимосвязь между массовой долей гидрофобизатора и влагопоглощением образцов: а) МА, концентрации 0,5, 1,0 и 1,5 %; б) ЯА, концентрации 0,5, 1,0 и 1,5 %; в) Оксид кальция, концентрации 1, 3 и 5 %; г) Оксид кремния, концентрации 1, 3 и 5 %; синяя линия (меньшая концентрация гидрофобизатора); оранжевая линия (средняя концентрация гидрофобизатора); зелёная линия (большая концентрация гидрофобизатора)

Заключение

Методом экструзии были получены композиции полимолочной кислоты с различным содержанием оксидов кремния, кальция, МА и ЯА, использованных в качестве гидрофобизаторов. Исследовано влагопоглощение композиций ПМК с различным содержанием гидрофобизирующей добавки. Показано, что введение в состав ПМК гидрофобизирующих добавок приводит к уменьшению влагопоглощения по сравнению с чистой ПМК, что будет оказывать положительное влияние на последующую переработку полимера в целевые изделия. Наименьшее влагопоглощение было отмечено для композиций ПМК, содержащих 1,5 % МА и 3 % оксида кальция.

Исследование выполнено при финансовой поддержке программы «Передовые инженерные школы», грант № 075-15-2022-1152 (Постановление № 619 от 8 апреля 2022 г.)

Список литературы

1. Swetha T.A. A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Vol. 234. Article number 123715.
2. Ranakoti L. Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites // Materials. – 2022. – Vol. 15. Article number 4312.
3. Liu Z.-Y. Manufacture of a hydrophobic CaO/polylactic acid composite // Materials and Manufacturing Processes. – 2019. – Vol. 34. – P. 303–311.

Моделирование гидродесульфуризации дизельного топлива на основе кинетики превращения различных групп серосодержащих соединений и с учетом дезактивации катализатора

Н.В. Бессонова

Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. С.И. Решетников
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: bessonovanatala42@gmail.com

Modeling of diesel fuel hydrodesulfurization based on the kinetics of conversion of different groups of sulfur-containing compounds and taking into account catalyst deactivation

N.V. Bessonova

Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov
Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Lavrentiev str., 5, 630090
E-mail: bessonovanatala42@gmail.com

***Abstract.** In the present study, based on the literature data on modeling approaches we have developed a mathematical model of diesel fuel hydrodesulfurization process. This model takes into account the kinetics of conversion of various groups of sulfur-containing compounds as well as the catalyst deactivation. Based on this model we analyzed experimental data on changes in the weighted average temperature in an industrial reactor. To perform an accurate modeling we analyzed three different deactivation functions: exponential, linear and hyperbolic – and chose the most suitable for further predicting the dynamics of catalyst deactivation.*

***Key words:** modeling, diesel fuel, hydrodesulfurization, catalyst deactivation, deactivation function.*

Введение

Ввиду того, что в настоящее время ужесточились экологические требования к составу дизельных топлив (ДТ), которые предполагают получение ультранизкосернистых продуктов с остаточным содержанием серы менее 10 ppm (Евро-5), проводят гидроочистку, основной составляющей которой является процесс гидродесульфуризации: превращение соединений серы с целью уменьшения их содержания в нефтяных фракциях. Однако в процессе гидродесульфуризации ДТ возникает проблема, связанная с дезактивацией Co-Mo/Al₂O₃ катализатора в результате отложений углеродсодержащих соединений (кокса) на его поверхности. Для того чтобы поддерживать каталитическую активность, позволяющую обеспечить уровень остаточной серы < 10 ppm, необходимо повышать температуру процесса, что, в свою очередь, увеличивает скорость дезактивации катализатора. Это и определяет актуальность данной темы.

Поэтому целью данного исследования являлась разработка математической модели процесса гидродесульфуризации дизельного топлива, которая основывается на разделении серосодержащих соединений на группы в соответствии с их реакционной способностью и учитывает дезактивацию катализатора в течение его пробега, что позволит прогнозировать ресурс работы катализатора в промышленных условиях при изменении состава сырья.

Экспериментальная часть

Для верификации разработанной модели были использованы промышленные данные изменения средневзвешенной температуры в реакторе. Условия, при которых был проведен процесс гидродесульфуризации ДТ, представлены в таблице 1 [1].

Условия работы промышленной установки гидродесульфуризации ДТ

Параметр	Значение
Давление (P)	82 атм
Концентрация серы на входе в реактор ($C_{s \text{ нач}}$)	5466 ppm
Концентрация серы на выходе из реактора ($C_{s \text{ конц}}$)	8 ppm
Объемная скорость подачи сырья ($LHSV$)	1 ч ⁻¹
Соотношение водорода к сырью (H_2/oil)	700 Нм ³ /м ³

Результаты

Известно, что кинетика процесса гидродесульфуризации реальных промышленных видов сырья весьма сложна ввиду различия скоростей превращения разнообразных классов серосодержащих соединений. Поэтому на основании реакционной способности было выделено две группы серосодержащих соединений: S_e – легко превращаемые соединения (меркаптаны, тиофены, бензотиофены); S_r – трудно превращаемые соединения (дибензотиофен и его производные). На рисунке 1 представлена динамика изменения содержания групп сернистых соединений в ходе гидродесульфуризации ДТ [2].

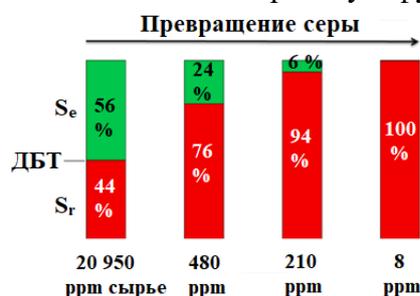


Рис. 1. Распределение серы в продуктах гидродесульфуризации

Согласно представленной диаграмме, доля серосодержащих соединений S_e -группы в сырье приближается к 56 %, но по мере снижения общего количества серы в продуктах доля S_e -группы также уменьшается, и, в конечном итоге, представители этой группы полностью отсутствуют в продуктах с содержанием серы < 10 ppm. Поэтому именно превращение дибензотиофена (ДБТ) и его производных будет определять остаточный уровень серы в продуктах гидроочистки дизельного топлива.

Нами была разработана кинетическая модель, в которой все серосодержащие соединения были объединены в две группы согласно их реакционной способности: ниже и выше ДБТ. Для описания использовались степенные кинетические функции типа Хоугена-Ватсона.

Динамика изменения общей скорости (R_S) превращения серы (C_S) описывалась скоростью ее превращения на свежем катализаторе (r_S) и функцией $a(t)$, учитывающей изменение активности катализатора в течение его пробега t :

$$R_S(C_S, T) = r_S(C_S, T) \cdot a(t)$$

Было проведено исследование влияния вида функции $a(t)$ – экспоненциальной, линейной и гиперболической [3], моделирующей динамику дезактивации катализатора. Вид функции подбирался на основе описания экспериментальных данных (рис. 2а). Так, получив экспериментальную кривую снижения активности катализатора в течение его пробега (рис. 2а), мы сравнили прогноз динамики дезактивации катализатора (рис. 2б), полученный при использовании трех исследуемых функций.

Согласно рисунку 2б при одинаковых значениях параметров процесса динамику снижения активности катализатора при достаточно высокой скорости дезактивации наиболее точно описывает линейная функция, а при низкой – гиперболическая зависимость.

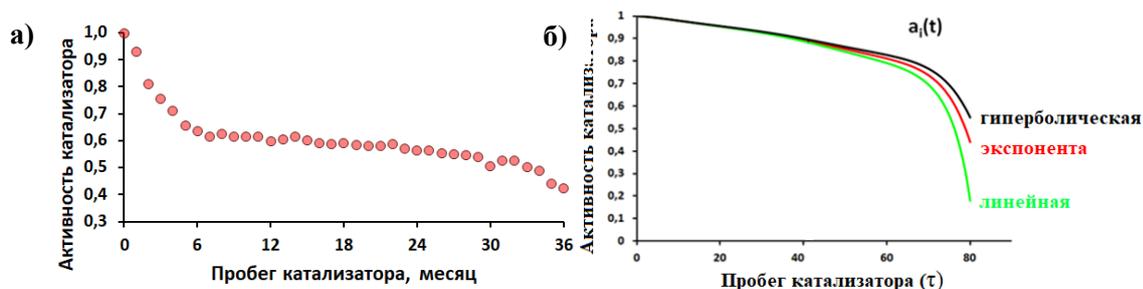


Рис. 2. Экспериментальная кривая снижения активности катализатора (а); зависимость остаточной активности катализатора от его пробега $a(t)$ для различных функций дезактивации (б)

В качестве функции, наиболее точно, в данном случае, моделирующей динамику дезактивации катализатора в течение его пробега, выбрана экспоненциальная зависимость:

$$a(t) = \exp(-k_d t)$$

Так, на основании экспоненциальной функции дезактивации было проведено моделирование динамики снижения активности катализатора (рис. 3) без учета влияния температуры $a(t)$ и с ее учетом $a(t, T)$:

$$a(t, T) = a^* \cdot \exp\left(-\int_{t^*}^t k_d \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) dt\right)$$

По рисунку 3 можно заметить, что функция, учитывающая влияние температуры $a(t, T)$, позволяет наиболее точно описать промышленные данные и, следовательно, более корректно осуществлять прогноз динамики снижения активности катализатора в течение его пробега.

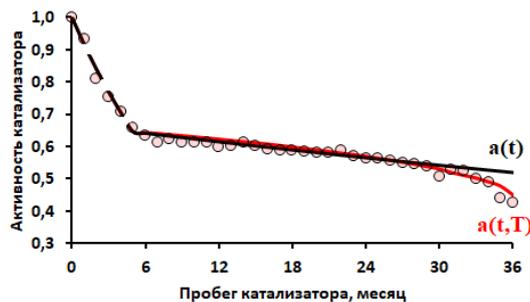


Рис. 3. Динамика снижения активности катализатора без учета влияния температуры $a(t)$ и с учетом $a(t, T)$

Заключение

В результате проведенного исследования была разработана математическая модель процесса гидродесульфуризации дизельного топлива (ДТ), учитывающая изменение концентрации серы в сырье и динамику дезактивации катализатора. Модель может быть использована для прогноза срока службы катализатора в промышленных условиях при получении ДТ, соответствующего стандарту Евро-5 (остаточное содержание серы < 10 ppm).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 23-19-00214.

Список литературы

1. Pacheco M.E., Martins Salim V.M., Pinto J.S. Accelerated Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Coke Deposition // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011. – Vol. 50. – P. 5975–5981.
2. Aleksandrov P.V., Reshetnikov S.I., Bukhtiyarova G.A., Noskov A.S. Deep hydrodesulfurization of gas oils with high sulfur content: Experiment and kinetic modeling // Chemical Engineering Journal. – 2022. – № 446. – P. 1–11.
3. Froment G.F., Bischoff K.B. Chemical Reactor Analysis and Design – New York: John Wiley & Sons, 1979. – 765 p.

УДК 54.04

**Исследование абсорбционной и десорбционной способности бамбус[6]урилла
по отношению к воде**

Е.А. Бефус, А.Н. Гусяков

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: ekaterina.befus@mail.ru

Investigation of water absorption and water desorption by bambus[6]uril

E.A. Befus, A.N. Guslyakov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: ekaterina.befus@mail.ru

***Abstract.** In the present study, we investigated the absorption and desorption of water by bambus[6]uril (Bu[6]). According to kinetic experiments, the absorption capacity of Bu[6] is 4 moles water per 1 mole of Bu[6] with the absorption duration of 20 minutes and the complete desorption duration of 100 minutes. The obtained rate constants are in agreement with theoretical calculations using the DFT method. A hypothetical structure of bambus[6]uril tetrahydrate (Bu[6]·4H₂O) has been proposed based on the experimental and DFT data.*

***Key words:** bambus[6]uril; water absorption; DFT calculations; water desorption; aqua complex*

Введение

С недавних пор внимание научных исследователей обратилось в сторону макроциклических соединений, которые способны перемещать различные химические вещества без образования валентных связей. Они могут использоваться в различных областях науки, как в медицине в качестве транспортировочных средств лекарственных препаратов через мембраны, так и в качестве абсорбентов токсичных соединений для очистки воды или целых экосистем.

Одним из таких классов соединений являются бамбусурилы, открытые в 2010 г. чешскими учёными [1]. Они состоят из 2,4-N,N'-дизамещённых гликолурильных единиц, соединённых метиленовыми мостиками. Бамбусурилы способны абсорбировать анионы и воду [2-5] по принципу хозяина гостя [6, 7]. Таким способом они образуют супрамолекулярные комплексы.

Для использования бамбусурилла в качестве кавитанда важно знать, какое количество воды он способен включать в свою полость, при каких условиях этот процесс протекает и какое время процессы поглощения и высвобождения занимают.

Таким образом, цель данной работы состояла в исследовании абсорбционной и десорбционной способности бамбус[6]урилла по отношению к воде и в определении кинетических закономерностей этих процессов.

Экспериментальная часть

Для определения абсорбционной и десорбционной ёмкости использовался гравиметрический метод, который осуществлялся весами Мак-Бена-Бакра (рис.1). Высушенный образец бамбус[6]урилла помещали в кварцевую чашу, которую помещали в реактор Мак-Бена-Бакра.

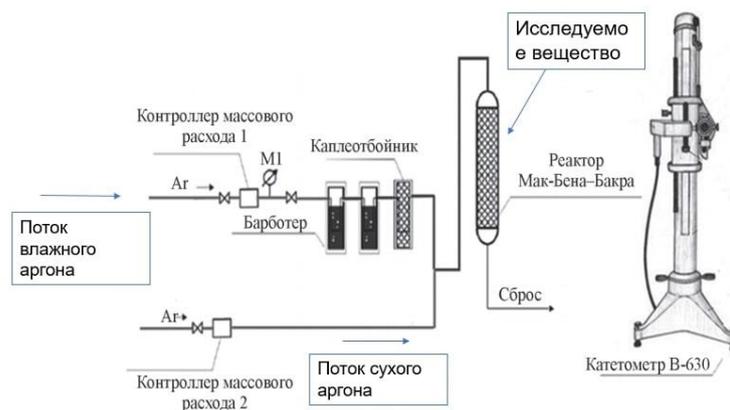


Рис. 1. Установка весов Мак-Бена-Бакра

При потоке влажного аргона и постоянной температуре засекали время. Изменение положения образца в реакторе отслеживали с помощью катетометра. С помощью изменения позиции рассчитывали изменение массы образца и, следовательно, массу поглощенной воды.

После достижения максимальной абсорбции воды образцом, поток влажного аргона переключали на поток сухого аргона. Засекали время до состояния полного высвобождения воды.

Результаты

Были построены кривые абсорбции и десорбции бамбус[6]урилла по отношению к воде (рис. 2).

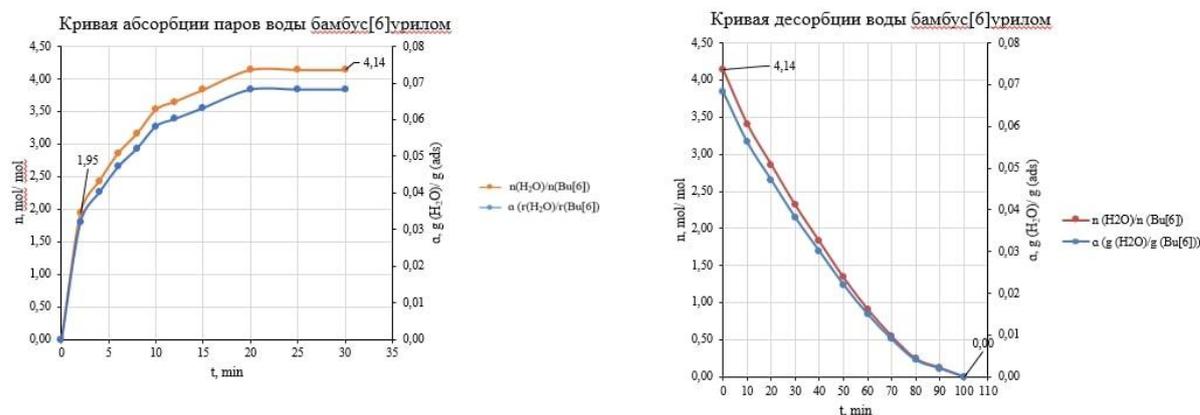


Рис. 2. Левая часть: Кинетическая кривая абсорбции паров воды α (г (H₂O)/г (Bu[6])), кривая абсорбции паров воды в мольном соотношении n (H₂O)/ n (Bu[6]) (скорость подачи газа абсорбции 30 л·ч⁻¹).

Правая часть: Кинетическая кривая десорбции воды α (г (H₂O)/г (Bu[6])), кривая десорбции воды в мольном соотношении n (H₂O)/ n (Bu[6]) (скорость подачи газа десорбции 10 л·ч⁻¹)

Рассчитали константы скорости абсорбционного и десорбционного процессов, которые составляют $k_{abs} = 0,0166 \text{ min}^{-1}$ и $k_{des} = 0,0221 \text{ min}^{-1}$. Максимальное количество поглощенной воды одной молекулой бамбус[6]урилла составляет 4 молекулы воды. Требуемое время на максимальное поглощение составляет 20 минут, при этом половина максимального количества поглощенной воды абсорбируется в первые две минуты. Требуемое время для полного высвобождения поглощенной воды составляет 100 минут.

Методом DFT показали расположение четырёх атомов воды в полости бамбус[6]урилла (рис. 3).

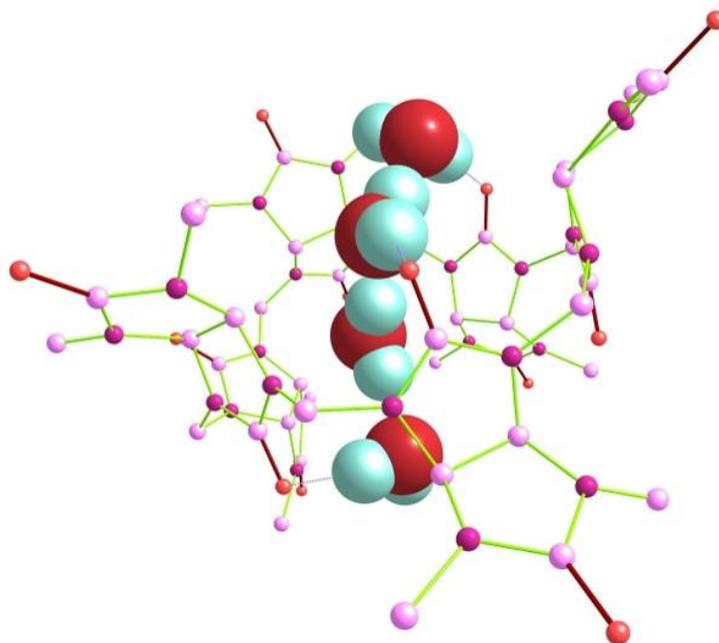


Рис. 3. Структура тетрагидрата Bu[6]-4H₂O при использовании метода DFT. Атомы водорода не показаны

Заключение

Были исследованы абсорбционные и десорбционные способности бамбус[6]урилы по отношению к воде. Определили кинетические параметры при комнатной температуре. Константа скорости абсорбции воды при скорости подачи влажного аргона 30 л·ч⁻¹ составляет $k_{\text{abs}} = 0,0166 \text{ min}^{-1}$. Максимальная абсорбция составляет $a = 0,07 \text{ г(H}_2\text{O)/г(BU[6])}$ или $n = 4$ моль(H₂O)/моль(BU[6]). Константа скорости десорбции воды при скорости подачи сухого аргона 10 л·ч⁻¹ составляет $k_{\text{des}} = 0,0221 \text{ min}^{-1}$.

Список литературы

1. Svec J. Bambus[6]Urils // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49, № 13. – P. 2378–2381.
2. Lizal T. Bambusuril Anion Receptors // *Isr. J. Chem.* – 2017. – Vol. 58, № 3–4. – P. 1–9.
3. Yawer M. A Bambusuril Macrocyclic That Binds Anions in Water with High Affinity and Selectivity // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54, № 1. – P. 276–279.
4. Havel V. Modulation of Bambusuril Anion Affinity in Water // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23, № 37. – P. 8963–8968.
5. Havel V. Bambus[6]Urils: A New Family of Macrocyclic Anion Receptors // *Org. Lett.* – 2011. – Vol. 13, № 15. – P. 4000–4003.
6. Sokolov J. Chiral Bambusurils for Enantioselective Recognition of Carboxylate Anion Guests // *Chem. Eur. J.* – 2018. – Vol. 24, № 58. – P. 15482–15485.
7. Sokolov J. Functionalized Chiral Bambusurils: Synthesis and Host-Guest Interactions with Chiral Carboxylates // *ChemPlusChem.* – 2020. – Vol. 85, № 6. – P. 1307–1314.

Получение и исследование физико-математических свойств композиционных материалов на основе хитозана и фосфатов кальция

В.А. Билль, С.Д. Титова, Д.Н. Лыткина

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр Ленина 36, 634050

E-mail: billyva01@yandex.ru

Obtaining and studying the physical and mathematical properties of composite materials based on chitosan and calcium phosphates

V.A. Bill, S.D. Titova, D.N. Lytkina

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: billyva01@yandex.ru

Abstract. As a result of the study, materials based on brushite and hydroxyapatite with a chitosan content of 0.05, 0.2 and 0.4 mass percent were obtained. The following methods were used to study the properties of the obtained materials: IR spectroscopy, SEM, XRD.

Key words: brushite, hydroxyapatite, chitosan, morphology, phase composition.

Введение

Для создания имплантов часто используют биокompозиты, которые должны быть биосовместимыми и обладать биологической активностью. Это важно для того, чтобы материалы были устойчивы к биологическим процессам в организме, а также не вызывали негативных реакций со стороны иммунной системы. Для создания биокompозитов применяются полимеры и различные фосфаты кальция. Большое внимание уделяется материалам на основе гидроксиапатита, брушита и хитозана [1]. Гидроксиапатит отличен тем, что обладает сходным составом и строением с компонентами костных тканей, что обуславливает его широкое применение в ортопедии и травматологии. Брушит, как материал с высокой биосовместимостью, активно используется в стоматологии. Хитозан, производное хитина, хорошо изучен с целью разработки различных биоматериалов, т.к. обладает уникальными биологическими свойствами. К свойствам хитозана относят его бактерицидную, ранозаживляющую активность, иммуномодулирующее действие и способность снижать уровень холестерина в крови. При сочетании природного полимера хитозана и фосфатов кальция можно предположить, что полученный материал будет обладать высокой биосовместимостью и биоактивностью. Целью исследования является создание композиционного материала на основе брушита и гидроксиапатита в присутствии хитозана и изучение состава полученных материалов.

Экспериментальная часть

Синтез образцов осуществлялся в лабораторных условиях [2, 3]. Композит хитозан/брушит был синтезирован следующим образом: при температуре 25 °С были приготовлены растворы по 100 мл гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с концентрациями 0,25 моль/л. В колбы с раствором гидрофосфата аммония было добавлено 0,1, 0,4, 0,8 г хитозана, после чего растворы гидрофосфата аммония и нитрата кальция перемешивали и доводили рН 15 % раствором HNO_3 до 5,5. Аналогичным образом был получен композит хитозан/гидроксиапатит. К раствору гидрофосфата аммония с концентрацией 0,2 моль/л добавляли хитозан в количествах 0,1, 0,4, 0,8 г. Затем прилили раствор нитрата кальция с концентрацией 0,2 моль/л, после чего рН доводили до отметки 12 добавлением концентрированного раствора аммиака. Суспензии полимера перемешивали на магнитной

мешалке в течение 15 мин. Полученные белые осадки выдерживали в течение 72 часов, после чего отфильтровывали, промывали и высушивали до полного удаления воды при температуре 80 °С. В результате синтеза были получены материалы с массовым содержанием хитозана 0,05, 0,2 и 0,4 мас. %. Фазовый состав полученных композитов был исследован на дифрактометре XRD-6000. Морфология была исследована с помощью системы с электронным и сфокусированным ионным пучком Quanta 200 3D при напряжении 5 кВ. Исследования выполнены в Материаловедческом центре коллективного пользования ТГУ, г. Томск.

Результаты

Методом ИК спектроскопии было доказано наличие функциональных групп брусита (CaHPO_4), гидроксиапатита (ГА) и хитозана (ХТ). На рис. 1 и рис. 2 представлены дифрактограммы образцов композитов хитозан/брусит с эталонной дифрактограммой брусита и хитозан/гидроксиапатит с эталоном гидроксиапатита соответственно. Эталонная дифрактограмма хитозана представлена на рис. 3. Установлено, что композиты хитозан/брусит содержат фазу брусита, хитозан выпал в осадок в аморфном виде, соответственно, его фаза на дифрактограмме не представлена. Методом рентгенофазового анализа также установлена, что образцы хитозан/гидроксиапатит содержат две фазы хитозана и гидроксиапатита соответственно. Посторонних рефлексов не обнаружено.

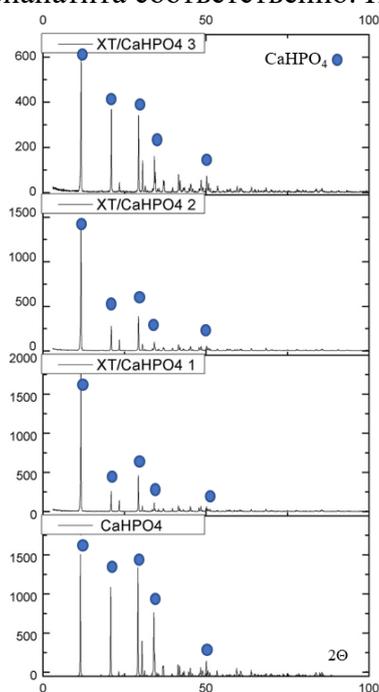


Рис. 1. Дифрактограммы образцов хитозан/брусит, эталон CaHPO_4

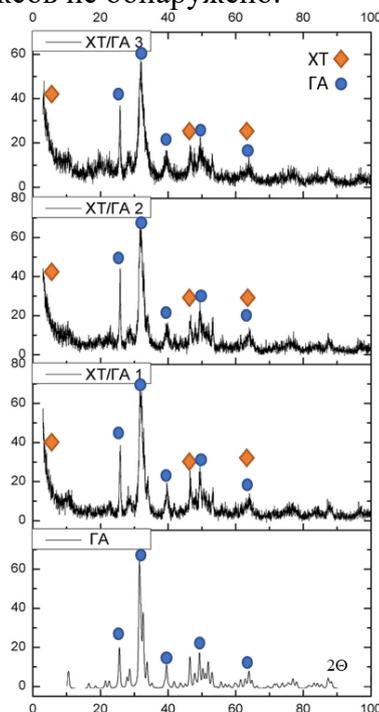


Рис. 2. Дифрактограмма образцов хитозан/гидроксиапатит, эталон гидроксиапатит

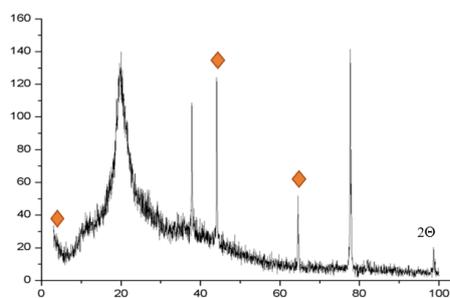


Рис. 3. Эталонная дифрактограмма хитозана

Образцы хитозан/брусит представлены пластинчатыми частицами, что видно на СЭМ

изображениях (рис. 4). Также с помощью программы ImageG был рассчитан средний диаметр частиц, он составил 5-6 μm .

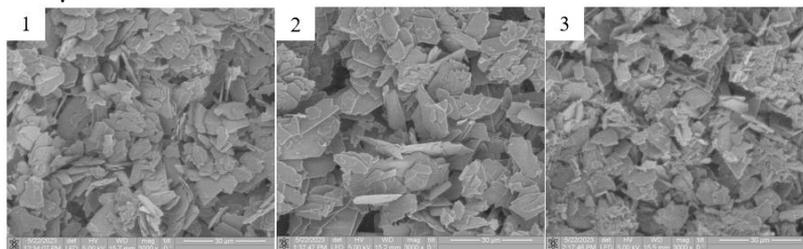


Рис. 4. СЭМ изображения поверхности композитов хитозан/брушит:
1 – 0,05 мас. % хитозана, 2 – 0,2 мас. %, 3 – 0,4 мас. %

Исследование морфологии поверхности композитов хитозан/гидроксиапатит показало, что частицы представляют собой агрегаты неправильной формы (рис. 5). Средний диаметр частиц составил 5-8 μm .

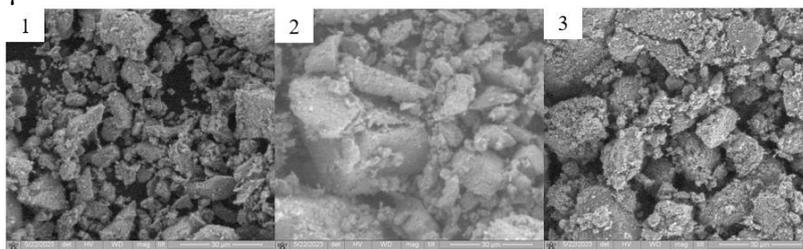


Рис. 5. СЭМ изображения поверхности композитов хитозан/гидроксиапатит:
1 – 0,05 мас. % хитозана, 2 – 0,2 мас. %, 3 – 0,4 мас. %

Заключение

Получены композиционные материалы на основе брушита и гидроксиапатита с содержанием хитозана 0,05, 0,2, и 0,4 мас. %. Методом ИК-спектроскопии доказано наличие функциональных групп гидроксиапатита, брушита и хитозана в композитах. Рентгенофазовый анализ показал, что композитные материалы являются бифазными, посторонних рефлексов не обнаружено. Исследование морфологии композитов брушита показало, что образцы представлены пластинчатыми частицами со средним размером в пределах 5-6 μm , морфология композитов гидроксиапатита представлена частицами неправильной формы со средним размером в интервале от 5 до 8 μm .

Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования. Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. Fadeeva T.V., Golovanova O.A. Physicochemical properties of brushite and hydroxyapatite prepared in the presence of chitin and chitosan // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 64. – P. 847–856.
2. Титова С.Д., Билль В.А., Садыков Р.Т., Лыткина Д.Н. Получение материалов для восстановления костных тканей на основе гидроксиапатита и альгината натрия // Новые материалы и технологии в условиях Арктики : материалы VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, посвященной 30-летию высшего химического образования в Республике Саха (Якутия), 27-29 ноября 2023 г. – Якутск: Издательский дом СВФУ, 2023. – С. 205–206.
3. Thanaphat P., Thunyakitpisal P., Techaboonyakiat W. Chitosan/calcium phosphate composites scaffolds prepared by membrane diffusion process // Journal of Metals, Materials and Minerals. – 2008. – Vol. 18, № 2. – P. 67–71.

УДК 541.138.2

Коррозия композитных материалов на основе никелида титана в биологической среде

Е.А. Большевич, А.В. Шабалина, Н.В. Артюхова, М.И. Кафтаранова, С. Пахолкина

Научный руководитель: к.ф.-м.н., С.Г. Аникеев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: bolshevich-elena@mail.tsu.ru

Corrosion of composite materials based on titanium nickelide in a biological environment

E.A. Bolshevich, A.V. Shabalina, N.V. Artyukhova, M.I. Kaftaranova, S. Pakholkina

Scientific Supervisor: PhD, S.G. Anikeev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: bolshevich-elena@mail.tsu.ru

Abstract. *The corrosion resistance of composite materials based on TiNi with different ratios of exothermic additives in the powder system (TiNi:(Ti-Ni)) after electron beam treatment in a biological environment was studied by voltammetry with linear potential sweep. Based on the data obtained, a comparison was made of the corrosion rate of the samples, and its dependence on the amount of exothermic additive was established.*

Key words: *TiNi, corrosion resistance, biocompatibility, voltammetry, implants*

Введение

Материал на основе никелида титана находит широкое применение в медицине благодаря соответствию закону запаздывания биологических тканей, проявлению эффектов памяти формы и сверхэластичности [1]. Монолитные и пористые сплавы на основе TiNi используются в качестве внутрикостных имплантатов, деталей для фиксации костных отломков, челюстно-лицевых имплантатов, искусственных клапанов сердца, протезов сосудов, эндопротезов в нейрохирургии и т.д. [2].

Перспективными для длительного функционирования в организме являются композитные материалы на основе никелида титана. Пористо-монолитная структура таких материалов обеспечивает улучшенные физико-механические свойства и повышенную интеграционную способность имплантата при взаимодействии с мягкими тканями и твердыми костными структурами.

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам для имплантации, является устойчивость к действию коррозионно-активных сред организма. Поскольку проведение коррозионных испытаний *in vivo* затруднительно, эксперименты обычно проводятся в моделируемой жидкости организма. В данной работе для проверки коррозионной устойчивости композитного материала применялся метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала.

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов с комбинированной пористо-монолитной структурой использовались монолитные пластины и порошок TiNi, полученный гидридно-кальциевым восстановлением. Монолитную часть получали путем индукционной плавки используя электролитические пластины Ni (Н1, чистота 99,90 %) и губчатого титана (ТГ-90, чистота 99,94 %), были переплавлены в индукционной печи, заполненной аргоном (99,99 %). После затвердевания полученные слитки обрабатывались на прокатном стане до достижения толщины 2 мм и ширины 15 мм. Далее производился отжиг материала, для снятия напряжений после прокатки при температурах 800–1000 °С в трубчатой печи. Травление материала проводили путем его помещения на 2–3 с в раствор

($3\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3(65\%) + 1\text{HF}(45\%)$). Частицы порошка желаемого диапазона размеров получали путем просеивания на калибровочных ситах. Были получены образцы, представляющие собой порошковую смесь А–Б, где смесь А (5 %Ti+0,5 %Ni+TiNi), экзотермическая добавка Б (Ti+Ni) в различных соотношениях: TiNi (1–1), TiNi (1–0,75), TiNi (1–0,5). Затем порошок помещали на монолитную пластину для спекания, которое проводилось при температуре 1100 °С и выдержке 15 минут в электровакуумной печи СНВЭ-1,31/16-И4. Для гомогенизации поверхности исследуемые образцы подвергались обработке электронным пучком на станции РИТМ-СП.

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили на системе Quanta 200 3D. Оптическая микроскопия выполнялась с помощью светового микроскопе ZEISS Axio Zoom.V16

Коэффициент шероховатости R_a , определяли с помощью оптической профилометрии МНП-1 и оригинального программного обеспечения прибора.

Оценка коррозионных характеристик проводилась с использованием метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Электрохимические измерения проводились в физиологическом растворе (0,9 % NaCl), при температуре 25 °С в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х. Потенциодинамические кривые регистрировались при изменении потенциала от –1 до +1 В со скоростью изменения развертки 3 мВ/с.

Методом экстраполяции Тафеля получали значения тока коррозии ($I_{\text{кор}}$) и потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$), скорость коррозии рассчитывали с учетом шероховатости поверхности по формуле (ASTM G102):

$$C^* = 3,27 \times 10^{-3} I_{\text{кор}} EW / \rho f_n,$$

где EW – эквивалентный вес материала (для исследуемого материала равен 26,36), ρ – плотность материала, $I_{\text{кор}}$ – полный анодный ток, мкА, f_n – коэффициент нормализации поверхности материалов по значениям шероховатости. Коэффициент f_n находили по формуле:

$$f_n = \frac{Ra_n}{Ra_{Ti}},$$

где Ra_n – значения шероховатости исследуемого образца, Ra_{Ti} – параметр шероховатости пластины титана, используемый как стандарт.

Результаты

На рисунке 1 приведен типичный вид поляризационной кривой, полученной для исследуемых образцов TiNi. Можно отметить наличие четко выраженной зоны первичной пассивации, а также зону вторичной пассивации. Две стадии пассивации, предположительно могут быть связаны с двумя этапами формирования защитной пленки.

Общие гистограммы параметров коррозии ($I_{\text{кор}}$, $E_{\text{кор}}$, C^*) исследуемых образцов и титана представлены на рисунке 2. Основываясь на величинах плотности тока коррозии и потенциала коррозии видно, что титан более устойчив к коррозии по сравнению с другими материалами. Однако скорость коррозии более достоверный критерий оценки коррозионной стойкости, которая, в случае Ti значительно больше, чем у образцов TiNi. Установлено, что наиболее устойчив к коррозии образец TiNi (1–1), что объясняется его меньшей удельной поверхностью по сравнению с TiNi (1–0,75), TiNi (1–0,5).

На основании микроскопических исследований можно отметить образование локальных разрушений на поверхности всех образцов после поляризации. Преимущественно коррозии подвергается пористая часть образцов, что объясняет увеличение скорости коррозии с уменьшением количества экзотермической добавки.

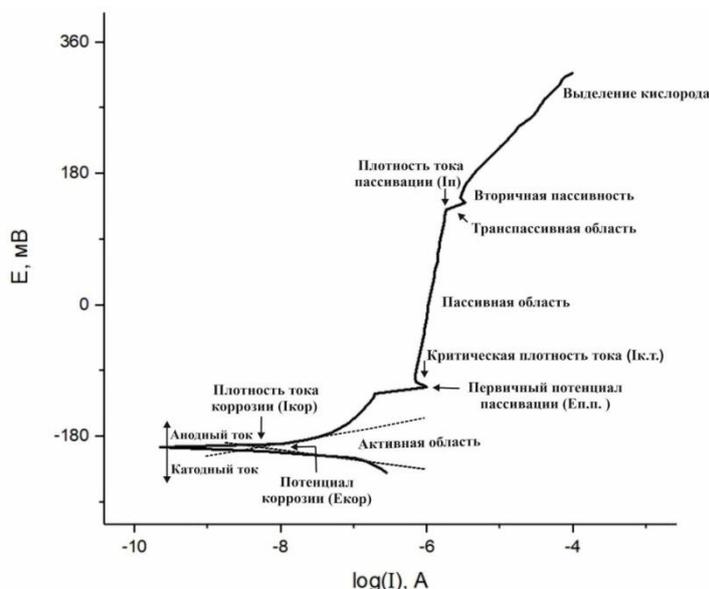


Рис. 1. Типичная поляризационная кривая Тафеля, полученная для исследуемых образцов TiNi

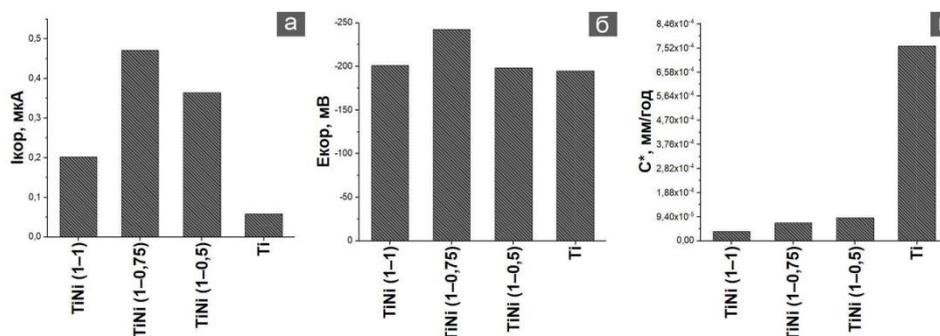


Рис. 2. Значения плотности тока коррозии (А), потенциала коррозии (Б) и скорости коррозии (В) полученные для исследуемых материалов

Заключение

Исследуемые композитные материалы на основе TiNi имеют скорость коррозии ниже, чем Ti, что говорит о перспективности их применения для создания имплантатов. Предположительно на скорость коррозии влияет количество экзотермической добавки, наиболее низкая скорость коррозии наблюдается у TiNi с ее наибольшим содержанием.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10045.

Список литературы

1. Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э. Биосовместимые пористые проницаемые материалы // Биосовместимые материалы и имплантаты с памятью формы: сб. ст. / отв. ред. В.Э. Гюнтер. Томск : СГТ, 2001. – С. 9–24.
2. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л., Кокорев О.В. [и др.]. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. / под ред. В. Э. Гюнтера. – Томск : МИЦ, 2011. – Т. 1. – 534 с.

Исследование влияния растворителя на оптические свойства квантовых точек нитрида бора, полученных методом сольвотермального синтезаГ.А. Бондаренко, Е.А. Сидоров

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.Д. Грибова

Государственный университет «Дубна»,

Россия, г. Дубна, ул. Университетская, 19, 141980

E-mail: bga.21@uni-dubna.ru**Research on the influence of solvent on the boron nitride quantum dots optical properties obtained by solvothermal synthesis**G.A. Bondarenko, E.A. Sidorov

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. E.D. Gribova

Dubna State University, Russia, Dubna, Universitetskaya, 19, 141980

E-mail: bga.21@uni-dubna.ru

Abstract. *In the present study, we investigated the effect of an organic solvent on the optical properties of boron nitride quantum dots obtained by solvothermal treatment of a dispersion of boron nitride nanosheets. Ethanol, N,N-Dimethylformamide and N-Methyl-2-pyrrolidone were chosen as solvents. It was found that increase of solvent polarity leads to shifts of absorption and fluorescence bands to the red region of the spectrum.*

Key words: *Boron nitride, quantum dots, photoluminescence.*

Введение

Квантовые точки нитрида бора (КТНБ) представляют собой нульмерную форму гексагональных наноллистов нитрида бора (ННБ) и являются относительно новым видом квантовых точек, не содержащих атомов металлов в своем составе. КТНБ обладают уникальными оптическими и диэлектрическими характеристиками, высокой термической и химической стабильностью, а также биосовместимостью и низкой цитотоксичностью [1]. Сочетание данных свойств обуславливает перспективность их применения в оптике, диагностике и терапии различных заболеваний, флуоресцентной визуализации, а также биосенсорике. Одним из наиболее перспективных применений КТНБ в медицине является создание на их основе агентов для бор-нейтронозахватной терапии и флуоресцентной визуализации раковых клеток.

Несмотря на это, исследование зависимости оптических свойств КТНБ от параметров синтеза находится на ранней стадии. Можно отметить, что свойства КТНБ, как и других наноматериалов, в большей степени зависят от их формы, размеров, дефектов и природы краевых функциональных групп [2]. Максимум длины волны флуоресценции КТНБ находится в диапазоне длин волн 350–450 нм. Однако, для использования КТНБ в биомедицине необходимым условием является их флуоресценция в ближней инфракрасной области спектра. Это обстоятельство обуславливает необходимость определения условий синтеза, оказывающих влияние на положение полосы флуоресценции. Данная работа посвящена исследованию зависимости флуоресцентных свойств КТНБ, полученных сольвотермальным методом из дисперсии ННБ в этаноле, N,N-Диметилформамиде (ДМФА) и N-метил-2-пирролидоне (НМП).

Материалы и методы исследования

Нитрид бора гексагональный (техн., ЛенРеактив, Россия); этанол ($\geq 99,5\%$, J.T. Baker, США); N,N-Диметилформамид, ДМФА ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, США); N-метил-2-пирролидон, НМП (х.ч., ЛенРеактив, Россия); шприцевые фильтры (нейлон, размер

пор 0,22 мкм, диаметр 13 мм, Millipore, США); спектрофлуориметр CM2203 (Solar, Беларусь); микроцентрифуга Eppendorf 5425 (Eppendorf, Германия); аналитические весы CAUX-120 (CAS, Южная Корея).

Экспериментальная часть

Синтез КТНБ проводился путем сольвотермальной обработки дисперсии ННБ в этаноле, ДМФА и НМП (КТНБ-ЭтОН, КТНБ-ДМФА и КТНБ-НМП соответственно). ННБ получали путем ультразвуковой обработки навески порошка нитрида бора, массой 0,1 г в 10 мл соответствующего растворителя в течение 7 часов. Затем 2 мл дисперсии ННБ переносили в автоклав с тefлоновой вставкой и подвергали сольвотермальной обработке в течение 7 часов при температуре 200 °С. Полученные КТНБ центрифугировали при 10000 об/мин в течение 10 минут и фильтровали через шприцевой фильтр с размером пор 0,22 мкм. Оптические свойства были исследованы методами электронной спектроскопии в УФ-Видимой области и флуоресцентной спектроскопии.

Результаты

КТНБ не имеют полос поглощения в видимом спектре излучения (рис. 1). Профиль спектра поглощения, характерный для КТНБ, связан с квантово-размерным ограничением, наличием дефектов на краях и в плоскости, а также различными поверхностными состояниями КТ.

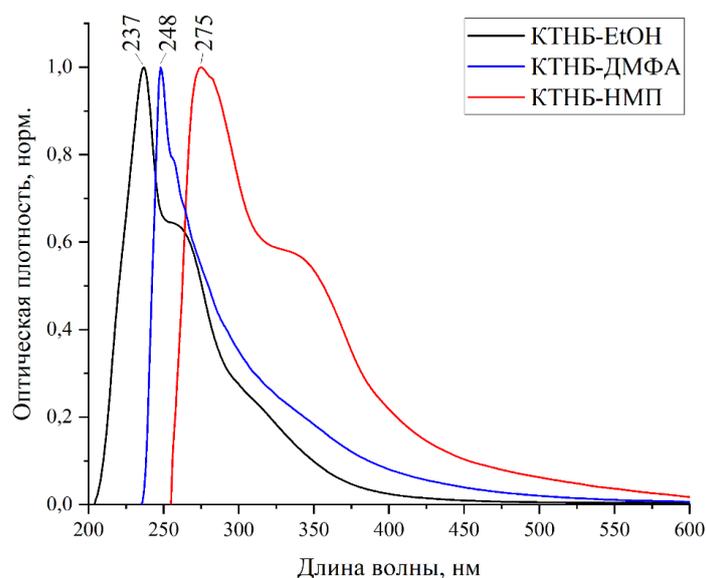


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения КТНБ, полученных в этиловом спирте (КТНБ-ЭтОН), ДМФА (КТНБ-ДМФА) и НМП (КТНБ-НМП)

Максимум полосы поглощения, соответствующей переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости, находится при 237, 248 и 275 нм для КТНБ, полученных в этиловом спирте, ДМФА и НМП соответственно. Ширина полосы поглощения может быть обусловлена близостью подзон в валентной зоне и зоне проводимости, а также дисперсией КТНБ по размеру. В отличие от традиционных люминофоров, КТ следует рассматривать как ансамбль частиц, которому присуща некая дисперсия характеристик, связанная с разбросом распределения частиц по размеру. Данная особенность приводит к уширению полос поглощения и флуоресценции.

Исследование флуоресцентных свойств КТНБ проводилось при различных длинах волн возбуждающего излучения (280–460 нм) с шагом 20 нм. Цветовая развертка в координатах возбуждение – эмиссия представлена в виде рисунка, у которого по оси абсцисс отложена длина волны флуоресценции, а по оси ординат – длина волны возбуждения.

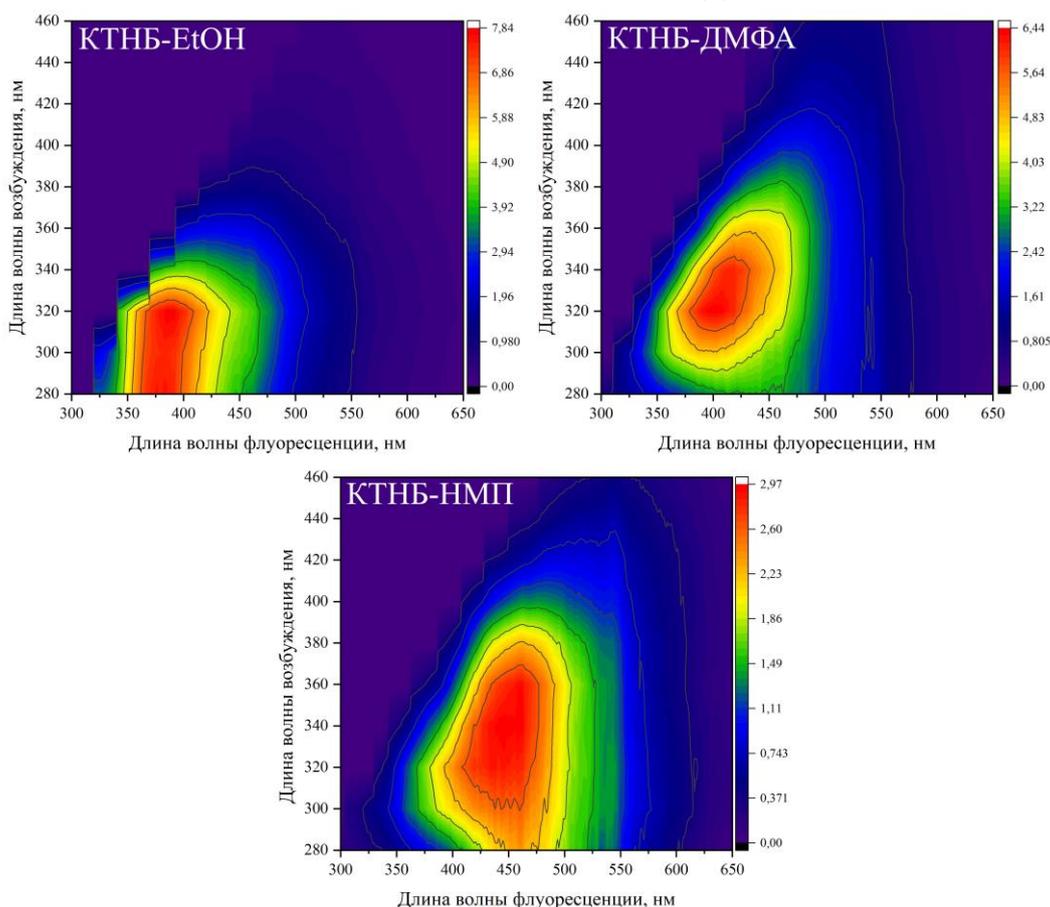


Рис. 2. Проекция спектров флуоресценции КТНБ-ЕtОН, КТНБ-ДМФА и КТНБ-НМП, полученных при длине волны возбуждающего излучения от 280 до 460 нм с шагом в 20 нм

Анализируя полученные спектры, можно сделать вывод, что при увеличении полярности растворителя, максимум пика флуоресценции сдвигается в красную область спектра, что может быть связано с более эффективным взаимодействием ННБ и растворителя, образованием на краях и в плоскости, а также природой функциональных групп на краях КТНБ.

Заключение

КТНБ, полученные «сверху-вниз» методом сольвотермальной обработки дисперсии ННБ в различных растворителях, проявляют типичные для КТ оптические свойства. Для образцов наблюдается различная длина волны флуоресценции КТНБ. Это связано с различной полярностью, и как следствие, различной силой взаимодействия ННБ и растворителя. Кроме того, в ходе ультразвуковой и сольвотермальной обработки поверхность ННБ и КТНБ функционализируется в результате нуклеофильного присоединения молекул растворителя, что также обуславливает смещение полосы флуоресценции в красную область спектра.

Список литературы

1. Rawat J. et al. Boron Nitride quantum dots: A rising star in sensing applications // Nano Trends. – 2023. – Vol. 2. – P. 100008.
2. Shayeganfar F. et al. Effects of functionalization and side defects on single-photon emission in boron nitride quantum dots // Phys. Rev. B. – 2017. – Vol. 96, № 16. – P. 165307.

УДК 691.175.2+537.226.4

**Получение и исследование модифицированных электроформованных скэффолдов
на основе поли(винилиденфторида-со-трифторэтилена)**

В.В. Ботвин, А.А. Фетисова

Научный руководитель: к.х.н. В.В. Ботвин

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

E-mail: v.v.botvin@gmail.com

**Synthesis and study of modified electrospun scaffolds based
on poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)**

V.V. Botvin, A.A. Fetisova

Scientific Supervisor: Dr. V.V. Botvin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: v.v.botvin@gmail.com

Abstract. *In the present study, pure and glycine-modified poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)] scaffolds were fabricated by electrospinning. Used pristine glycine exists in α -crystal form. Obtained pure and modified scaffolds have homogeneous, defect-free fibers with average diameter about 1 μm . Pure P(VDF-TrFE) scaffolds include predominantly electroactive β -phase and γ -phase in lesser extent. When producing modified scaffolds, the formation of β -glycine was observed, which can have a positive effect on the piezoelectric properties of the material.*

Key words: *poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene), scaffolds, electrospinning, modification*

Введение

В настоящее время особый интерес представляют исследования по созданию новых функциональных полимерных материалов для различных сфер применения, среди которых особую значимость имеет медицина. Пьезоактивные полимеры, полученные в форме скэффолдов, благодаря своим специфическим свойствам находят широкое применение в регенеративной медицине, фармацевтике и сенсорике [1]. Среди полимеров наилучшими пьезосвойствами обладает поли(винилиденфторид) (PVDF), которые в нем реализуются из-за наличия в его составе пьезоактивной β -фазы, требующей дополнительной стабилизации. Стабилизация β -фазы может быть достигнута путем введения в состав PVDF трифторэтиленовых звеньев в условиях сополимеризации, приводящей к образованию поли(винилиденфторида-со-трифторэтилена) или P(VDF-TrFE). Именно поэтому P(VDF-TrFE) обладает наилучшими пьезоэлектрическими свойствами, которые дополнительно могут быть улучшены за счет модификации сополимера. С точки зрения модификации P(VDF-TrFE) предполагается введение в его состав компонентов, способных вступать с ним в специфические взаимодействия, улучшая при этом пьезоэлектрические свойства сополимера. В качестве такого модификатора нами был выбран глицин, который может выполнять двойственную функцию. С одной стороны, он может участвовать во взаимодействии с макромолекулами P(VDF-TrFE), влияя на пьезосвойства. С другой стороны, введение глицина в состав сополимера может улучшить смачиваемость гидрофобного сополимера, что имеет важное значение для биомедицинского приложения.

Цель работы состояла в получении скэффолдов на основе P(VDF-TrFE), модифицированных различным количеством глицина, методом электроспиннинга и в исследовании их структуры, состава и физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Скэффолды на основе P(VDF-TrFE) и глицина получали методом электроспиннинга. В качестве рабочего раствора использовали 20 %-ный раствор P(VDF-TrFE) с молекулярной массой 300 000. При синтезе модифицированных скэффолдов вводили 5, 10 и 15 масс. % глицина. Структуру и фазовый состав полученных материалов исследовали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). Морфологию наночастиц магнетита и скэффолдов изучали методом оптической микроскопии.

Результаты

Глицин может существовать в α -, β - и γ -кристаллических формах, последние из которых даже проявляют пьезоэлектрические свойства. Поэтому для начала свойства исходного глицина были исследованы методами ИК-спектроскопии и РФА. На рисунке 1 представлены ИК-спектр и дифрактограмма глицина.

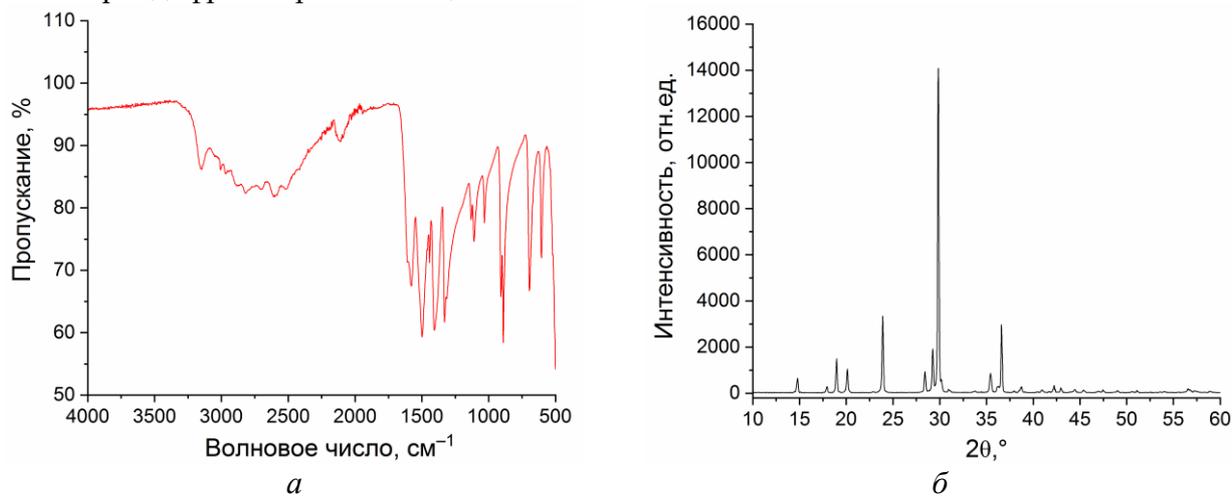


Рис. 1. ИК спектр (а) и дифрактограмма (б) исходного глицина

ИК спектр (рис. 1а) содержит характеристические полосы поглощения глицина при 3100, 2900, 1603 и 1584 см^{-1} , относящиеся к колебаниям NH_2 (NH_3^+), CH_2 и COO^- групп. Дифрактограмма (рис. 1б) включает в себя рефлексы, соответствующие кристаллической структуре α -глицина, наиболее интенсивный из которых находится при 30,0 °.

Полученные немодифицированные и модифицированные глицином скэффолды P(VDF-TrFE) исследовали методами ИК, РФА и оптической микроскопии для установления структуры, фазового состава и морфологии. На рисунке 2 в качестве примера представлены результаты исследования указанными методами скэффолда P(VDF-TrFE), модифицированного 10 масс. % глицина. ИК спектр скэффолда (рис. 2а) содержит характеристические полосы поглощения при 842, 881, 1084, 1176, 1285 и 1399 см^{-1} , относящиеся к кристаллической β -фазе P(VDF-TrFE), связанные, главным образом, с винилденфторидными повторяющимися звеньями. В спектре также наблюдаются малоинтенсивная полоса при 1240 см^{-1} , относящаяся к γ -фазе P(VDF-TrFE), которая проявляет слабые по сравнению с β -фазой пьезоэлектрические свойства. Наряду с полосами поглощения функциональных групп P(VDF-TrFE) в спектре присутствуют малоинтенсивные полосы поглощения в области 1600-1500 см^{-1} , которые соответствуют карбоксилатным группам глицина. Дифрактограмма модифицированного скэффолда (рис. 2а) содержит рефлексы β -фазы при 19,8°, 35,3° и 41,0°, соответствующие кристаллографическим плоскостям (110)/(200), (001) и (201). На дифрактограмме присутствует также малоинтенсивное плечо при 18,3°, что свидетельствует также о вкладе кристаллической плоскости (020) моноклинной γ -фазы. При этом, характеристические рефлексы α -фазы P(VDF-TrFE) отсутствуют. Одновременно с рефлексами P(VDF-TrFE) на дифрактограмме наблюдали появление нового

рефлекса около $28,4^\circ$, который может относиться к β -фазе глицина. С точки зрения морфологии (рис. 2в), полученные скэффолды имели волокна, не содержащие видимых дефектов, со средним диаметром около 1 мкм.

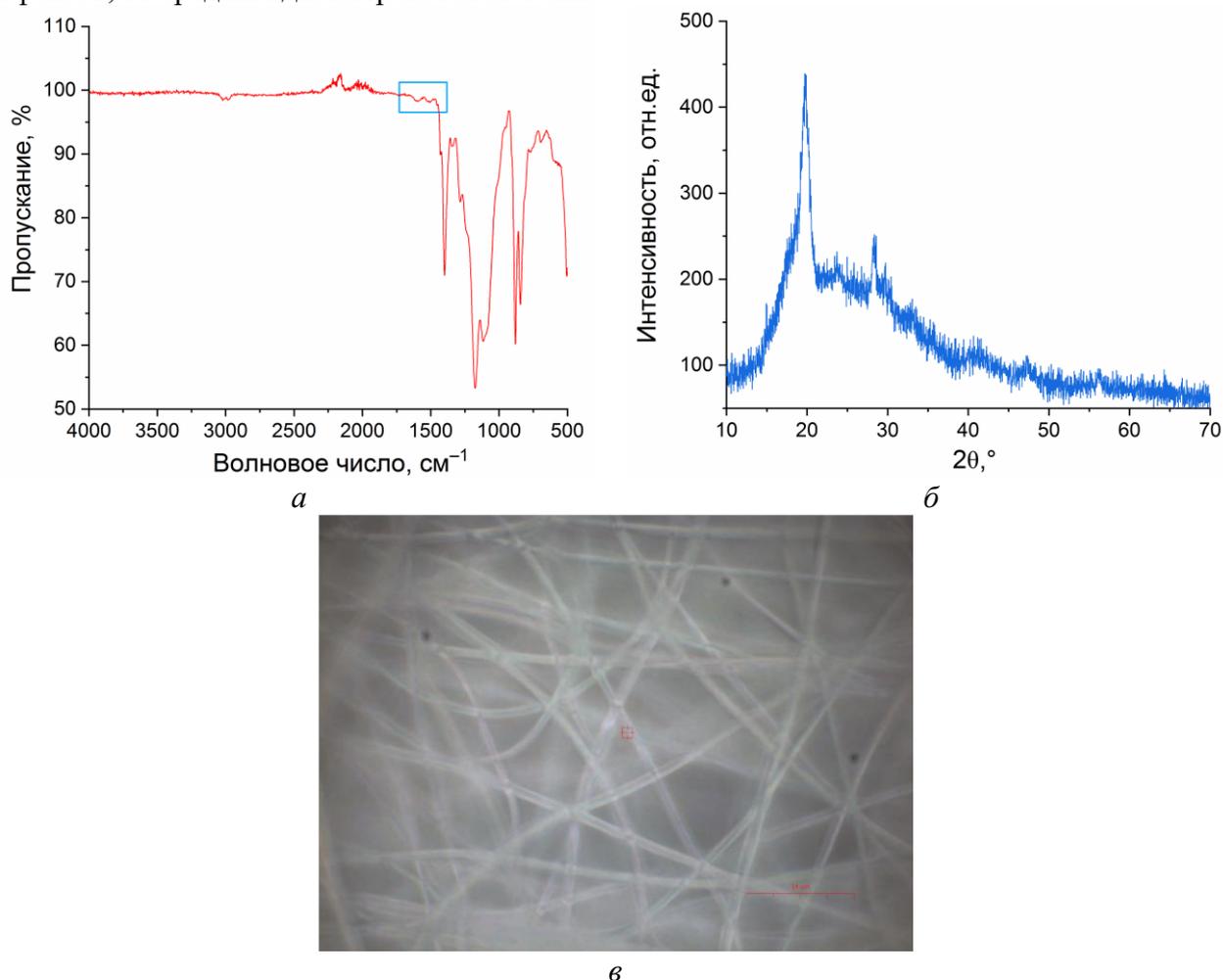


Рис. 2. ИК спектр (а), дифрактограмма (б) и оптическая микрофотография (в) скэффолда P(VDF-TrFE), модифицированного 10 масс.% глицина

Заключение

В результате проведенных исследований методом электроспиннинга были получены скэффолды P(VDF-TrFE), модифицированные 5, 10 и 15 масс. % глицина. Было показано, что введение глицина не приводит к изменению морфологии волокон, а их средний диаметр составляет около 1 мкм. При формировании модифицированных скэффолдов P(VDF-TrFE) образуется преимущественно β -фаза сополимера и γ -фаза в меньшей степени. На основании данных РФА установлено, что в модифицированном скэффолде появляется новый рефлекс около $28,4^\circ$, относящийся к β -форме глицина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00228).

Список литературы

1. Narita F., Fox M. A review on piezoelectric, magnetostrictive, and magnetoelectric materials and device technologies for energy harvesting applications // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 20, № 5. – P. 1700743.

Пероксидазоподобная активность наночастиц серебра, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу**С.К. Брагина**

Научный руководитель: доцент, д.х.н., Н.А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: braginask@gmail.com**Peroxidase-like activity of silver nanoparticles immobilized in polymethacrylate matrix****S.K. Bragina**

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., N.A. Gavrilenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: braginsk@gmail.com

Abstract. *The study proves the ability of silver nanoparticles immobilized in polymethacrylate matrix (PMM-Ag⁰) to act as peroxidase mimetic. In the presence of hydrogen peroxide and PMM-Ag⁰, the blue solution of indigo carmine was oxidized to produce a light yellow solution of isatin-5-sulfonic acid. The proposed nanocomposite is a promising catalyst and can be used for the determination of glucose in biological fluids.*

Key words: *silver nanoparticles, polymethacrylate, peroxidase-like activity.*

Введение

Природные ферменты – биологические катализаторы белковой природы, как правило, обладают высокой субстратной специфичностью и каталитической эффективностью, однако низкая стабильность, трудоемкие процессы выделения и очистки, а также высокая стоимость ограничивают их применение в аналитических целях. В связи с этим актуальной задачей становится получение искусственных ферментов, лишенных перечисленных недостатков. Широко изучаемой в последние годы альтернативой природным ферментам стали нанозимы – наноматериалы с присущими им ферментативными каталитическими свойствами. Стабильность при хранении, устойчивость к агрессивным средам, простота получения и низкая стоимость в сочетании с уникальными физико-химическими свойствами наноматериалов обеспечивают разнообразие областей применения нанозимов, в частности, в разработке аналитических сенсорных систем.

В качестве наноферментов могут выступать наночастицы благородных металлов (Ag, Au). Наночастицы серебра (НЧ Ag) имеют невысокую стоимость, а иммобилизация их на твердые подложки повышает стабильность НЧ и срок хранения нанозима. Наиболее изучаемой ферментоподобной активностью НЧ Ag является пероксидазоподобная активность, так как пероксид водорода – продукт многих аналитических реакций [1].

Таким образом, целью данной работы стало исследование пероксидазоподобных свойств наночастиц серебра, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу (ПММ-Ag⁰) [2].

Экспериментальная часть

Синтез НЧ Ag в ПММ (ПММ-Ag⁰) проводили путем термического восстановления ионов серебра в ПММ. Иммобилизацию ионов серебра в ПММ проводили из водного раствора AgNO₃ (C = 5,6 · 10⁻⁴ моль/л, рН 5–7) путем погружения пластин ПММ в раствор с последующим перемешиванием в ротаторе в течение 2–4 минут. Затем пластины вынимали из раствора и помещали в сушильный шкаф на 3–5 мин при температуре 140 °С. Таким образом, пластины ПММ окрашивались в желто-коричневый цвет и имели полосу ППР-поглощения с максимумом на длине волны 415–425 нм.



Рис. 1. Окисление индигокармина пероксидом водорода в присутствии ПММ-Ag⁰

Пероксидазоподобную активность ПММ-Ag⁰ исследовали путем изучения реакции каталитического окисления индигокармина с максимумом поглощения при 610 нм, который в присутствии H₂O₂ образует светло-желтый раствор изатин-5-сульфоновой кислоты (рис. 1).

Кинетический анализ с использованием ПММ-Ag⁰ проводили в два этапа. На первом этапе варьировали концентрацию H₂O₂ при постоянной концентрации индигокармина в растворе. На втором этапе варьировали концентрацию индигокармина в растворе, поддерживая концентрацию H₂O₂ постоянной. По результатам измерений оптической плотности растворов индигокармина после окисления H₂O₂ в присутствии ПММ-Ag⁰ строили кинетические кривые (зависимости концентрации индигокармина от времени) и по наклону начальных линейных участков определяли начальные скорости реакции (V₀). Кинетические параметры, такие как константа Михаэлиса (K_m) и максимальная скорость реакции (V_{max}) рассчитывали, преобразуя кривые зависимости начальной скорости реакции от концентрации субстрата в линейную форму согласно уравнению Лайнуивера-Берка:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{K_m}{V_{max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}},$$

где

V₀ – начальная скорость реакции;

[S] – концентрация индигокармина, сигнал поглощения для индигокармина пересчитывали в концентрацию по закону Бугера-Ламберта-Бера, используя коэффициент молярного поглощения при 610 нм ($\epsilon = 8,1 \cdot 10^3$ моль⁻¹·см⁻¹·л).

Чем больше значение V_{max}, тем быстрее процесс катализа. Чем меньше K_m, тем больше средство фермента к данному субстрату и выше начальная скорость реакции, и наоборот.

Результаты

На рисунке 2 представлены фотография и спектры поглощения растворов индигокармина (C = 2,3 · 10⁻⁴ М, рН = 4) в отсутствие (1) и в присутствии различных реагентов, полученные спустя 50 минут после начала реакции.

Раствор, содержащий образец нанокompозита в отсутствие H₂O₂ (C = 2,7 · 10⁻³ М) (3) не изменил окраску, в то время как окраска раствора индигокармина, содержащего H₂O₂ (2), стала

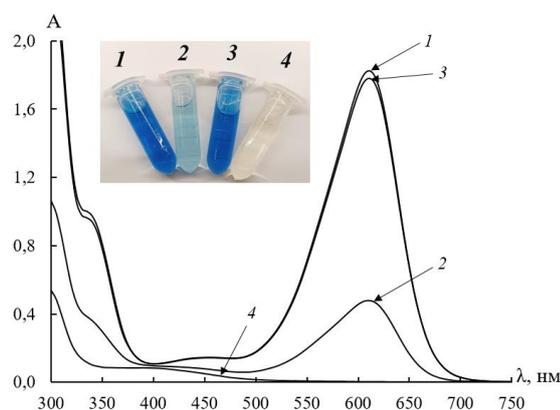


Рис. 2. Фотография и спектры поглощения растворов:

(1) индигокармин, (2) индигокармин + H₂O₂,

(3) индигокармин + ПММ-Ag⁰,

(4) индигокармин + ПММ-Ag⁰ + H₂O₂

бледнее, что указывает на способность H₂O₂ окислять индигокармин в отсутствие катализатора. Следует отметить, что для раствора, содержащего индигокармин, H₂O₂ и ПММ-Ag⁰ (4) отсутствует пик поглощения на 610 нм, он имеет светло-желтую окраску, что говорит о полном завершении реакции окисления индигокармина до изатин-5-сульфоновой кислоты.

На рисунке 3 представлены кривые зависимости начальной скорости реакции окисления (V₀) индигокармина в присутствии ПММ-Ag⁰ от концентрации H₂O₂ (А) и индигокармина (В), которые были преобразованы в линейную форму согласно уравнению Лайнуивера-Берка (Б, Г).

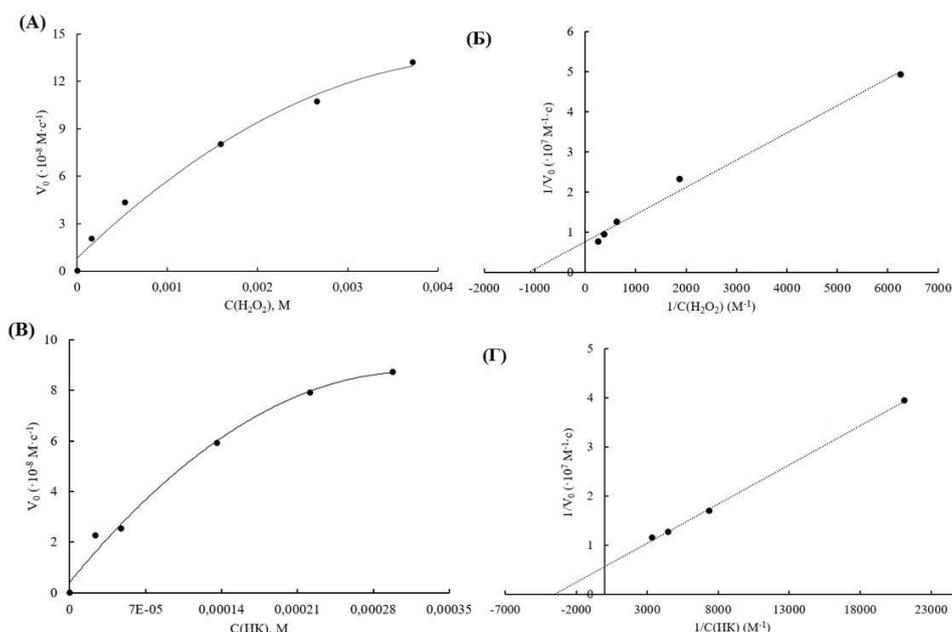


Рис. 3. Кривые зависимости V_0 реакции окисления индигокармина в присутствии ПММ- Ag^0 от концентрации H_2O_2 (А) и индигокармина (В); графики зависимости V_0 реакции окисления индигокармина в присутствии ПММ- Ag^0 от концентрации H_2O_2 (С) и индигокармина (Д) в координатах Лайнуивера-Берка

Рассчитанные кинетические параметры процесса окисления индигокармина H_2O_2 в присутствии ПММ- Ag^0 , представленные в таблице 1, свидетельствуют о более высокой каталитической активности нанокompозита по сравнению с пероксидазой ($K_m = 3,70$ мМ; $V_{max} = 8,71 \cdot 10^{-8}$ М \cdot с $^{-1}$) [3], так как значение K_m для ПММ- Ag^0 меньше, а значение V_{max} – больше, чем для натурального фермента.

Таблица 1

Кинетические параметры процесса окисления индигокармина в присутствии H_2O_2 и ПММ- Ag^0

Кинетические параметры	
Определенные по индигокармину	Определенные по H_2O_2
$K_m = 0,36$ мМ	$K_m = 0,92$ мМ
$V_{max} = 18,0 \cdot 10^{-8}$ М \cdot с $^{-1}$	$V_{max} = 13,1 \cdot 10^{-8}$ М \cdot с $^{-1}$

Заключение

Таким образом, нанокompозит ПММ- Ag^0 проявляет ярко выраженные пероксидазоподобные свойства, вследствие чего является эффективным и удобным в использовании катализатором для определения глюкозы глюкозооксидазным методом.

Список литературы

1. Cai S., Yang R. Noble metal-based nanozymes // *Nanozymology: Connecting Biology and Nanotechnology*. – 2020. – P. 331–365.
2. Bragina S.K., Bazhenova O.A., Gavrilenko M.M., Chubik M.V., Saranchina N.V., Volgina T.N., Gavrilenko N.A. Digital image colorimetry method for determination of glucose using silver nanoparticles immobilized into polymethacrylate matrix // *Mendeleev Communications*. – 2023. – Vol. 33, № 2. – P. 261–263.
3. Karim M.N., Anderson S.R., Singh S., Ramanathan R., Bansal V. Nanostructured silver fabric as a free-standing NanoZyme for colorimetric detection of glucose in urine // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2018. – Vol. 110. – P. 8–15.

УДК 54-116

**Получение полимерных материалов с модифицированной поверхностью
для регенеративной медицины**

А.А. Брюзгина, О.А. Лапуть, Л.В. Домрачева

Научный руководитель: доцент, д.ф-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: bryuzgina2016@mail.ru

**Modification of polymeric materials based on polytetrafluoroethylene
for regenerative medicine**

A.A. Bryuzgina, O.A. Laput, L.V. Domracheva

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: bryuzgina2016@mail.ru

Abstract. *In the present work the effect of treatment by low-temperature nitrogen plasma at varying temperature and exposure time of 20 and 30 min and of hyaluronic acid grafting at varying content on contact properties of a polytetrafluoroethylene surface is presented. The wettability of the initial and modified ePTFE samples was analyzed by measuring the contact angle by the lying drop method and surface energy calculation.*

Key words: *polytetrafluoroethylene, plasma modification, hyaluronic acid, wettability*

Введение

Расширенная форма политетрафторэтилена (ПТФЭ), называемая ePTFE, широко используется при изготовлении имплантатов для сердечно-сосудистой и общей хирургии [1]. Главным недостатком ePTFE является гидрофобность поверхности, которая может привести к адгезии тромбоцитов и образованию тромба, приводя к ухудшению протеза. Из-за инертной природы ePTFE возникает необходимость его поверхностной функционализации с дальнейшим прививанием биологически активного соединения, которое будет способствовать улучшению гемосовместимости материала. Гиалуриновая кислота (ГК) представляется перспективным веществом для введения в поверхностный слой ePTFE. Изделия, модифицированные ГК, обладают повышенной гемосовместимостью, не оказывая негативного эффекта на механические свойства имплантатов и жизнеспособность окружающих клеток [2]. Добиться эффективного прививания ГК на поверхность ePTFE возможно за счет образования новых азот- и кислородсодержащих групп посредством плазменной обработки. Целью данной работы является исследование влияния содержания привитой гиалуриновой кислоты на заранее модифицированную плазмой азота поверхность ePTFE в течение 20 и 30 минут, на контактные свойства поверхности материалов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы протезы для сердечно-сосудистой системы на основе вспененного ПТФЭ марки GORE-TEX®. Обработка экспериментальных образцов низкотемпературной плазмой осуществлялась с использованием плазмогенератора «ПИНК» в атмосфере азота [3, 4]. Экспериментальные образцы ePTFE с модифицированной поверхностью разрезали на сегменты размером 10×10 см и погружали в водный раствор ГК, варьируя концентрацию раствора 1 мг/мл, 2 мг/мл и 3 мг/мл. Через сутки образцы промывали дистиллированной водой и оставляли сушиться. Для оценки смачивания поверхности исходных образцов и после поверхностного модифицирования проводили измерение краевого угла смачивания (КУС) при контакте с полярными тестовыми жидкостями – водой,

глицерином, а также с неполярной – дийодметаном методом лежащей капли и последующий расчет поверхностной энергии (ПЭ) с помощью ПО DSA1 на приборе EasyDrop (KRUSS).

Результаты

Для образцов ePTFE, обработанных плазмой азота в течение 20 минут с привитой на поверхности ГК, наблюдается тенденция к уменьшению КУС с увеличением содержания ГК в растворе при смачивании поверхности экспериментальных образцов со всеми тестовыми жидкостями (таблица 1). Так, значения КУС уменьшались с 103,9 ° до 99,85 °, 47,51 °, 101,33 ° при содержании в поверхности ГК 1 мг/мл, 2 мг/мл, 3 мг/мл, соответственно, при контакте поверхности образцов с водой. Вероятно, на снижение значений краевого угла смачивания оказывают влияние 2 фактора: наличие в составе плазменно-модифицированной поверхности азотсодержащих функциональных групп, а также наличие в молекуле ГК карбоксильных, гидроксильных и ацетоамидных групп, способствующих улучшению смачиваемости поверхности исследуемых материалов.

Таблица 1

Значения КУС до и после поверхностной функционализации поверхности ePTFE

Образец	Контактная жидкость		
	вода	глицерин	дийодметан
	Значения КУС, град.		
ПТФЭ исходный	127,6±5,2	130,2±3,6	109,3±8,7
ПТФЭ+плазма N ₂ 20 мин	104,4±2,5	108,3±1,2	88,3±5,6
ПТФЭ+плазма N ₂ 20 мин+1 мг/мл ГК	99,6±7,1	103,9±4,0	82,4±3,11
ПТФЭ+плазма N ₂ 20 мин+2 мг/мл ГК	47,5±3,2	101,3±3,9	88,2±8,4
ПТФЭ+плазма N ₂ 20 мин+3 мг/мл ГК	65,5±6,4	91,3±2,2	46,7±1,0
ПТФЭ+плазма N ₂ 30 мин	110,9±1,5	99,3±6,5	84,6±5,9
ПТФЭ+плазма N ₂ 30 мин+1 мг/мл ГК	79,5±4,7	100,4±1,3	91,3±7,6
ПТФЭ+плазма N ₂ 30 мин+2 мг/мл ГК	42,7±0,7	96,3±1,9	46,5±1,7
ПТФЭ+плазма N ₂ 30 мин+3 мг/мл ГК	59,1±4,6	76,4±0,5	25,3±4,2

Обратная краевому углу смачивания зависимость наблюдается для значений свободной ПЭ, которая повышается с увеличением содержания прививаемой ГК в растворе. При этом максимальное увеличение свободной ПЭ достигается для образца ePTFE, обработанного плазмой в течение 30 мин с содержанием привитой ГК на поверхности 2 мг/мл с преобладанием дисперсионной компоненты (рис. 1). Исходя из результатов, можно заключить, что первичная активация поверхности потоками плазмы азота с дальнейшим прививанием ГК является подходящим методом создания гидрофильной поверхности изделий из ePTFE.

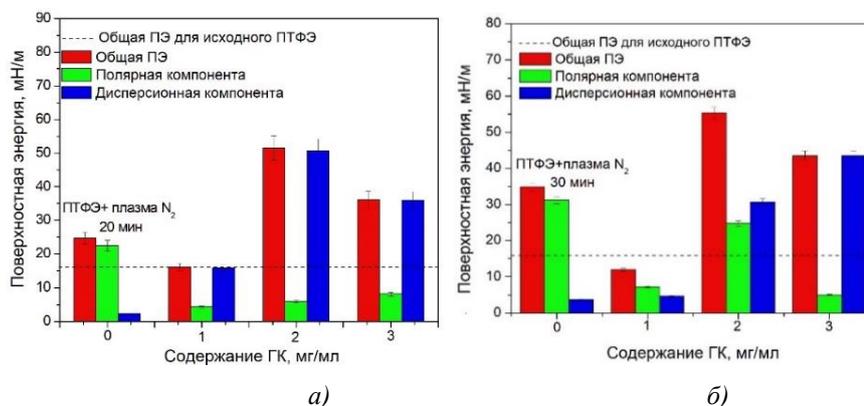


Рис. 1. Зависимость свободной ПЭ от содержания ГК в растворе для образцов ПТФЭ, модифицированных плазмой а) 20 мин; б) 30 мин

Заключение

В исследовании оценивалось влияние концентрации, прививаемой ГК на заранее активированную плазмой азота поверхность ePTFE. Показано улучшение гидрофильных свойств поверхности ePTFE с увеличением содержания прививаемой ГК в растворе. Результаты исследования позволят создать новый биосовместимый материал на основе ePTFE с привитыми функциональными группами из биоактивных структур для применения в восстановительной медицине.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. Chengxiong L., Zhengyu H., Tingting W., Xinting Z., Ruifang Z., Zhibiao X. A chitosan and hyaluronic acid-modified layer-by-layer lubrication coating for cardiovascular catheter, *Colloids and Surfaces B // Biointerfaces*. – 2022. – Vol. 217. – P. 112687.
2. Sevostyanova V.V., Krivkina E.O., Antonova L.V. Approaches to antithrombotic modification of vascular implants // *Kazan medical journal*. – 2020. – Vol. 101. – P. 232–242.
3. Laput O.A., et al. Effect of Nitrogen Arc Discharge Plasma Treatment on Physicochemical Properties and Biocompatibility of PLA-Based Scaffolds // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, №16 – P. 3381.
4. Vorobyov M.S., Koval N.N., Sulakshin S.A. An electron source with a multiaperture plasma emitter and beam extraction into the atmosphere // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2015. – Vol. 58. – P. 687–695.

УДК 669.71

Получение и исследование структуры и механических свойств сплава АК12 с промежуточным слоем из базальтовой ткани

В.Д. Валихов, И.А. Жуков

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: valihov.snobls@gmail.com

Synthesis and study of structure and mechanical properties of AK12 alloy with an intermediate layer of basalt fabric

V.D. Valikhov, I.A. Zhukov

Scientific Supervisor: Prof., Dr., A.B. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: valihov.snobls@gmail.com

Abstract. *In the present work, the structure and mechanical properties of aluminium alloy AK12 with an intermediate layer of basalt fabric were investigated. It was found that the Brinell hardness near the basalt fabric decreases from 111 to 93 HB, while the Vickers microhardness increases slightly from 138 to 143 HV.*

Key words: *Aluminium alloy, basalt, hardness, laminated composite.*

Введение

Создание новых композиционных материалов на основе алюминия с применением в качестве упрочнителя базальтовых волокон является перспективным направлением в сфере создания композитов, благодаря тому, что базальтовые волокна имеют высокие физико-механические свойства, сопоставимые с высокомодульными стеклянными волокнами и углеродными волокнами [1–3]. Однако стоимость производства базальтовых волокон в разы ниже стоимости производства синтетических волокон, а также более экологично.

В настоящее время при разработке металломатричных композиционных материалов на основе алюминия используются несколько видов базальтовых волокон: непрерывные базальтовые волокна, базальтовая фибра и измельчённые базальтовые волокна (частицы) [4–6]. Отдельный интерес представляет исследование слоистых композиционных материалов с промежуточными слоями из базальтовой ткани, которые быстро становятся привлекательным для конструкторов.

Слоистые композиционные материалы представляют собой многослойные материалы, основанные на альтернативном расположении в стопке армированных волокнами композиционных материалов и металлических сплавов.

Такое сочетание обеспечивает превосходные механические свойства, такие как высокая ударная прочность, сопротивление разрушению и усталости, наряду с высокой устойчивостью к повреждениям и высокой прочностью при изгибе, что перспективно при использовании в листах обшивки судоходного транспорта и аэрокосмической отрасли.

Целью данной работы является получение сплава АК12 с промежуточным слоем из базальтовой ткани, исследование его структуры и прочностных свойств при испытаниях на растяжение и изгиб.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов был использован алюминиевый сплав АК12 (Al 84.3-90 %, Si 10-13 %, Fe до 1.5 %, Cu до 0.6 %, Mn до 0.5 %, Zn до 0.3 %, Mg до 0.1 %, Zr до 0.1 %, Ti до 0.1 %, примеси до 2.7 %) и базальтовая ткань с размером ячейки 845x845 мкм.

Для повышения адгезии с матричным расплавом проводилась металлизация ткани путём магнетронного напыления алюминия и хрома на поверхность базальтовой ткани.

Образцы получены методом литья в стальной кокиль, имеющий форму цилиндра и состоящий из двух половин. Слой базальтовой ткани располагался между частями цилиндрического кокиля. Таким образом, базальтовая ткань располагалась в середине будущей отливки. Алюминиевый расплав, нагретый до температуры 7?? °С, разливался в стальной цилиндрический кокиль, прогретый до 220°С с последующей вибрационной обработкой расплава до полной кристаллизации с частотой 60 Гц в течение 30 секунд.

Исследование структуры полученного сплава АК12 с промежуточным слоем базальтовой ткани был исследован на инвертированном оптическом микроскопе Zeiss Axiovert 40 MAT. Твёрдость по Бринеллю была измерена на универсальном твердомере Метолаб 703 с нагрузкой на индентор 62,5 кг, диаметром индентора 2,5 мм, выдержкой 20 секунд. Микротвёрдость по Виккерсу была измерена на микротвердомере Метолаб 502 с нагрузкой на индентор 50 граммов и выдержкой 20 секунд. Измерения твёрдости проводились вблизи границы раздела алюминий-базальтовая ткань, а также в объёме металла. Исследования твёрдости, структуры и механических свойств выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования.

Результаты

Измерения твёрдости по Бринеллю показали, что в объёме сплава средняя твёрдость равна 111 ± 4.5 НВ, однако результаты измерения твёрдости на границе раздела алюминий-базальтовая ткань показали, что твёрдость средняя твёрдость равна 93 ± 3 НВ. Результаты измерения микротвёрдости по Виккерсу показали, что в объёме алюминия средняя микротвёрдость составляет 138 ± 14 НВ, при этом средняя микротвёрдость вблизи границы раздела алюминий-базальтовая ткань равна 143 ± 14 НВ.

Исследования структуры алюминиевого сплава АК12 с промежуточным слоем базальтовой ткани представлены на рис. 1.

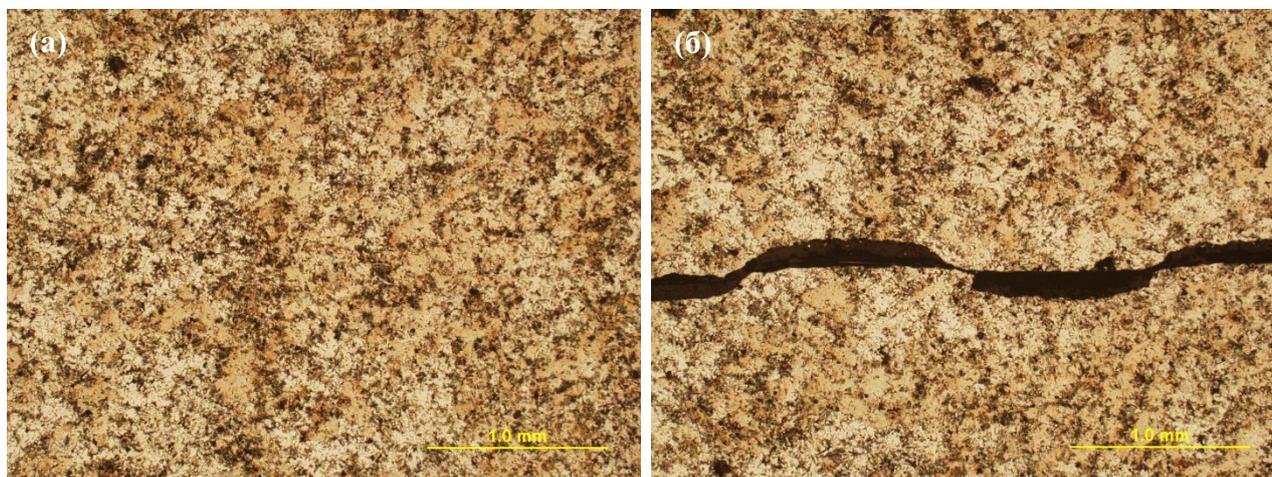


Рис. 1. Структура сплава АК12: (а) - объём сплава, (б) - сплав с промежуточным слоем из базальтовой ткани

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что твёрдость по Бринеллю в объёме сплава выше на 16 %, чем на границе раздела алюминий-базальтовая ткань. Это объясняется дефектами структуры на границе раздела, возникшими в результате выгорания смол, пропитывающих ткань для удержания волокон в пучке. Результаты измерений микротвёрдости по Виккерсу в объёме сплава и на границе раздела алюминий-базальтовая ткань лежат в границах погрешности. Однако небольшое увеличение микротвёрдости ближе к базальтовой ткани,

предположительно, может быть результатом диффузии кремния (SiO_2 -основной составляющий оксид в составе базальта) из базальтовой ткани в объём сплава АК12.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0028.

Список литературы

1. Abraham C.B., Nathan V.B., Jaipaul S.R., Nijesh D., Manoj M., Navaneeth S. Basalt fibre reinforced aluminium matrix composites—a review // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 21. – P. 380–383.
2. Wu Z., Wang X., Liu J., Chen X. Mineral fibres: Basalt. *Handbook of Natural Fibres*. – Publishing: Cambridge, UK, 2020. Vol. 1. – P. 433–502.
3. Vannan E., Vizhian P. Prediction of the elastic properties of short basalt fiber reinforced al alloy metal matrix composites // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. – 2014. – Vol. 2. – P. 61–69.
4. Fan C., Ou L., Hu Z., Yang J., Chen G., Yan H. Microstructures and mechanical properties of BP/7A04 Al matrix composites // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2019. – Vol. 29, № 10. – P. 2027–2034.
5. Adole O., Barekar N., Anguilano L., Minton T., Novytskyi A., McKay B. Fibre/matrix intermetallic phase formation in novel aluminium-basalt composites // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 239. – P. 128–131.
6. Валихов В.Д., Жуков И.А., Кахидзе Н.И., Ткачев Д.А. Исследование влияния базальтовых волокон на структуру и физико-механические свойства алюминиевого сплава АК9 // *Цветные металлы*. – 2023. – № 1. – С. 70–76.

УДК 662.1

**Разработка и исследование высокоэнергетического материала
для стереолитографической 3D печати**

Я.Ю. Верхошанский, Д.А. Ткачев, Я.А. Дубкова, И.А. Бельчиков

Научный руководитель: д.т.н. И.А. Жуков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: verkhoshanskiy@yandex.ru

Development and research of high-energy material for stereolithographic 3D printing

Y.Y. Verkhoshanskiy, D.A. Tkachev, Ya.A. Dubkova, I.A. Belchikov

Scientific Supervisor: Dr. I.A. Zhukov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: verkhoshanskiy@yandex.ru

Abstract. *In this study, we present the results of the development of the UV-curable material containing ammonium perchlorate (AP) particles for use in stereolithographic 3D printing. Curing depth, microstructure and mechanical properties of the 3D printed samples have been studied. The obtained results show an increase of curing depth with the addition of AP particles, so the curing depth is increased to 2000 μm . due to the UV transparency of the AP particles. The 3D-printed cylindrical samples resist a compression load of up to 29 MPa with a deformation of up to 13 % without fracture.*

Key words: HEM, 3D printing, cure depth, ammonium perchlorate.

Введение

Известно, что геометрические параметры изделий на основе высокоэнергетических материалов (ВЭМ) оказывают непосредственное влияние на их функциональные свойства (скорость и объем газообразования, полнота процесса) [1]. Аддитивное производство (АП) – это современный метод изготовления изделий сложной геометрии из различных материалов.

В связи с развитием в области разработки ВЭМ, имеется потребность в изготовлении изделий с сложной внутренней геометрической структурой. Изготовление изделий с такой геометрией по классическим технологиям (литьё, прессование) трудозатратно либо вовсе невозможно.

Композиции на основе ВЭМ имеют эластичную полимерную матрицу, позволяющую создавать требуемую геометрию и физико-механические характеристики. В такой полимерной матрице твердый порошок распределяется равномерно, его состав характеризуется повышенным энерговыделением при реакциях окисления и разложения. Авторы [2] показали возможность адаптации PLA для создания ВЭМ, пригодных также для экструзионной печати. В то же время, основной проблемой при использовании этого подхода является нагрев материала до 200 °С, что ограничивает число возможных высокоэнергетических композиций составами, стабильным в данной температурной области. Достаточно перспективным методом аддитивного производства является стереолитография (SLA) или цифровая обработка света (DLP), при которой используется свет с длиной волны в УФ-диапазоне для отверждения слоя фотополимерной смолы. Эти методы характеризуются высокой точностью, отсутствием высокотемпературного нагрева материала, а что касается DLP, то он обеспечивает высокую скорость печати за счет одновременного засвечивания всего слоя.

Таким образом, целью данного исследования является изучение УФ-фотополимеризации, физико-механических и энергетических свойств

УФ-фотополимеризованного связующего, используемого в стереолитографии наполненного высокоэнергетическим порошковым материалом.

Материалы и методы

В данной работе в качестве УФ-отверждаемого связующего использовалась фотополимерная смесь акрилатов. Данный состав является коммерчески доступным и производится компанией HAZ Labs (Россия) для DLP 3D-печати.

В качестве неорганического окислителя использовался порошок перхлората аммония (ПХА (NH_4ClO_4)) с размерами частиц ~ 50 мкм и 165-315 мкм. Частицы предварительно смешивались в соотношении 2:3 соответственно. Полученный порошкообразный окислитель постепенно добавляли к УФ-отверждаемой смоле при постоянном перемешивании до получения суспензии с содержанием порошка 70 масс. %.

На первом этапе определялись основные параметры полимеризации полученной суспензии. Для этого эмпирически измеряли толщину монослоя материала после УФ-отверждения при длине волны 405 нм, мощности $6,5 \text{ мВт/см}^2$ и времени экспозиции от 3 до 65 с. На основании экспериментальных данных были определены параметры полимеризации с использованием закона Бера-Ламберта, который описывает светочувствительность и глубину полимеризации (C_d).

3-D печать осуществлялась с использованием DLP 3-D принтера модели Photon Mono X (Anycubic, Китай), который был дополнительно оборудован автоматическим ракелем, который обеспечивал автоматическое равномерное распределение материала в области отверждения перед печатью каждого слоя.

Все исследовательские работы в рамках НИР проводились на поверенном оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.

Результаты

В результате исследования процессов полимеризации было выявлено увеличение глубины отверждения с добавлением частиц ПХА. Результаты измерения глубины отверждения приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерения глубины отверждения

Состав	Время воздействия УФ-излучения, с.	Энергия воздействия, мДж/см ²	Глубина отверждения, мкм.	E_c , мДж/см ²	D_p
Состав на основе ПХА	60	390	~ 2000	3,07	426
Исходный УФ-отверждаемый состав			~ 800	-	-

Рост толщины отверждаемого монослоя после добавления порошкового окислителя к исходной УФ-отверждаемой смоле может быть связан с УФ-прозрачностью частиц ПХА [3]. Поэтому крупные (300 мкм) частицы могут рассеивать УФ-излучение вглубь отверждаемой суспензии, увеличивая тем самым толщину отверждаемого слоя.

Образцы, полученные методом DLP 3D печати (рис. 1а) обладали гетерогенной слоистой структурой с равномерным распределением частиц ПХА без агломерации. Полученная микроструктура включала крупные полости размером от 200 до 300 мкм. Пористость может быть обусловлена низкой адгезией частиц к связующему, которые высыпаются из внешней поверхности материала при подготовке шлифов для исследования микроструктуры. РЭМ-изображения подтвердили сходство частиц ПХА с морфологией и размером наблюдаемых пор (рис. 1б).

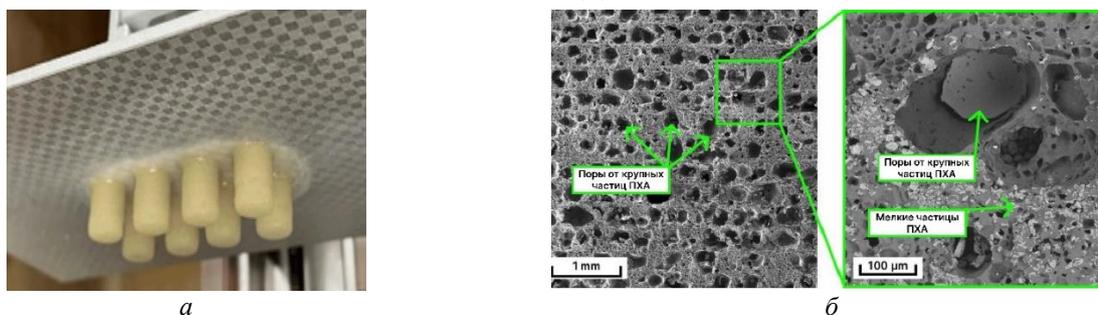


Рис. 1. Изображение (а) и микроструктура (б) напечатанных образцов

Упругие свойства полученного материала и его прочность на сжатие до 10–15 МПа без пластической деформации и до 29 ± 3 МПа без разрушения были обусловлены упругим поведением за счет исходного связующего на основе уретан-метакрилата.

Полученные механические свойства позволили получить соответствующие механические характеристики изделий на основе ВЭМ, изготовленных методом DLP 3D-печати с использованием предложенного УФ-отверждаемого материала.

Процесс горения трехмерных образцов, изготовленных методом DLP на основе УФ-отверждаемого материала, был равномерным, стабильным, без срывов и затуханий. При росте давления от 0,1 до 4 МПа скорость горения увеличивалась от 0,74 до 3,68 мм/с соответственно.

Заключение

Полученная суспензия на основе УФ-отверждаемого связующего и 70 масс. % порошка ПХА является пригодной для печати изделий методом стереолитографической 3D печати.

Глубина отверждения полученных суспензий увеличивается по сравнению с исходной смолой из-за прозрачности частиц АР для ультрафиолетового излучения;

Полученные образцы для 3D-печати, заполненные бидисперсным порошком ПХА, выдерживают прочность при сжатии до 29 ± 3 Мпа. Деформация при сжатии без разрушения достигает 13 %.

Все эти результаты, описывающие полимеризацию, структуру, механические свойства и термический распад ВЭМ, могут быть использованы в DLP 3D-печати, а предложенный УФ-отверждаемый материал – при изготовлении изделий на основе ВЭМ со сложной геометрией и заданными параметрами горения.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00724, <https://rscf.ru/project/23-29-00724/>

Список литературы

1. El-Sayed A.F. Fundamentals of aircraft and rocket propulsion. – London : Springer, 2016. – P. 1010.
2. Monogarov K. A., Fomenkov I. V., Pivkina A. N. FDM 3D printing of combustible structures: First results // Mendeleev Communications. – 2022. – Vol. 32, № 2. – P. 228–230.
3. Arkhipov V. A. et al. Effect of ultrafine aluminum on the combustion of composite solid propellants at subatmospheric pressures // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2009. – Vol. 45. – P. 40–47.

**Исследование химического состава нелетучих компонентов
углекислотного экстракта пихты сибирской (*Abies sibirica*)**

И.О. Волошанин, А.М. Захаркива

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.Н. Матвеева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: ilyavoloshanin@gmail.com

**Study of the chemical composition of non-volatile components
of carbon dioxide extract of siberian fir (*Abies sibirica*)**

I.O. Voloshanin, A.M. Zakharkiva

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD, T.N. Matveeva

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: ilyavoloshanin@gmail.com

Abstract. *In the work the qualitative and quantitative composition of the hydrodistillation product of the oil ester complex obtained by carbon dioxide liquid extraction of Siberian fir woody greens was studied by GC-MS. The product was previously separated into unsaponifiable and saponifiable fractions by boiling first with sodium hydroxide and then with hydrochloric acid. The identified compounds are of great interest to the pharmaceutical and cosmetic industries.*

Key words: *Siberian fir, oil ester complex, GC-MS, unsaponifiable fraction, saponifiable fraction.*

Введение

Пихта сибирская (*Abies sibirica* Ledeb.) – уникальный источник для извлечения ценных природных соединений. Ее экстрактивные вещества обладают широким спектром биологической активности, что дает возможность использовать пихту в производстве лекарственных и парфюмерно-косметических препаратов, пищевых и кормовых добавок, а также, регуляторов роста растений [1, 2]. Перспективы использования продуктов экстракции древесной зелени (ДЗ) пихты сибирской в различных областях, включая медицину, фармацевтическую промышленность и сельское хозяйство, привлекают все большее внимание [3]. Важно отметить существующие широкие возможности для дальнейших исследований и применения продуктов на основе древесной зелени пихты благодаря доступности и дешевизне сырья.

В последние годы для экстракции ценных соединений из пихты широкое применение нашел метод углекислотной экстракции (СО₂-экстракция), конечными продуктами которой являются такие фракции, как водная и масляноэфирная. Метод углекислотной экстракции позволяет извлекать биологически активные вещества (БАВ) в исходном составе и соотношении компонентов, и позволяет достичь большего количественного выхода компонентов, в отличие от классических способов экстракции. Таким образом, актуальной задачей является совершенствование способов экстракции БАВ из пихты, а также, изучение состава полученных продуктов надежными аналитическими методами.

Целью данного исследования было изучение химического состава нелетучих компонентов СО₂-экстракта пихты сибирской газохроматографическим методом с масс-спектральным детектором (ГХ-МС).

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был взят нелетучий остаток гидроdistилляции масляноэфирного концентрата (МЭК), полученного при углекислотной жидкостной экстракции ДЗ пихты сибирской. Для достижения поставленной цели проводили

предварительное групповое разделение компонентов смеси на омыляемые (кислоты) и неомыляемые, для этого экстракт кипятили в течение двух часов с обратным холодильником с добавлением 3 % водного раствора гидроксида натрия. Неомыляемые вещества из полученной смеси извлекали экстракцией диэтиловым эфиром, который впоследствии удаляли выпариванием. Водную часть, содержащую соли органических кислот, подкисляли соляной кислотой до pH = 2, добиваясь тем самым выделения кислот, которые также извлекали диэтиловым эфиром.

Для проведения газохроматографического анализа полученная кислотная фракция подвергалась дериватизации путём метилирования. Продукты дериватизации анализировали методом ГХ-МС на хроматографе Agilent 7890 (Agilent, США) с масс-спектральным детектором MSD 5975С (Agilent, США) и капиллярной колонкой 25 м * 0,25 мм с привитой фазой DB-5ms, толщина фазы 0,25 мкм. В течение первых 3 минут поддерживали изотермический режим при 50 °С, затем программированный подъем температуры 10 °С/минуту до 200 °С с выдержкой при конечной температуре 20 мин и 30 мин.

Результаты

В неомыляемой части методом ГХ-МС было обнаружено 68 компонентов, идентифицированные соединения указаны в таблице 1 и представлены терпенами, сесквитерпенами, дитерпены и их кислородсодержащими производными терпеноидами, сесквитерпеноидами и дитерпеноидами. Установлено, что исследуемые образцы пихтовых экстрактов являются источником веществ лабданового ряда, таких как эпиманоол и склареол. Данные соединения относятся к лабдановым спиртам, интерес к которым обусловлен огромным потенциалом применения в медицине и фармакологии. В частности, склареол привлекает особое внимание исследователей благодаря способности инициировать апоптоз опухолевых клеток и грибов (например, грибов *Candida albicans*) [4].

Также был обнаружен α -токоферол – наиболее биологически активный представитель группы токоферолов (витамин E).

Таблица 1

Состав неомыляемой части остатка гидродистилляции МЭК

Наименование	Содержание, %	Наименование	Содержание, %
Борнеол	2,28	Цембрен	1,05
Лонгифолен	0,23	Маноилоксид	3,35
Кариофиллен	1,47	Эпиманоол	4,45
Гумулен	0,26	Склареол	9,40
β -Бисаболен	1,52	Пимара-7,15-диен-3-он	0,59
β -Гимахален	0,52	Дегидроабигеталь	0,63
α -Патчоулен	0,82	Ретинол	1,94
Лонгиборнеол	0,41	Метилдегидроабигетат	0,26
Селина-6-ен-4-ол	0,82	Дегидроабигетол	4,66
α -Бисаболол	4,82	Пимара-7,15-диен-3-ол	2,05
Фарнезол	0,25	Склареолоксид	0,22
β -Неролидол	0,79	Метилдегидро-6-дегидроабигетат	0,30
δ -Кадинол	0,25	Метилабигета-8,13(15)-диен-18-ат	0,22
Трахилобан	0,48	α -Токоферол	0,20

В кислотной фракции методом ГХ-МС были обнаружены 52 компонента, идентифицированные соединения указаны в таблице 2. В основном они представлены метиловыми эфирами алифатических насыщенных и ненасыщенных кислот. Также были

идентифицированы метиловые эфиры дитерпеновых или «смоляных» кислот. Методом внутренней нормализации рассчитано, что среди идентифицированных соединений содержание насыщенных и ненасыщенных кислот практически одинаково и составляет около 25 % от суммы площадей всех обнаруженных пиков. Олеиновая кислота присутствует в самом большом количестве (13,8 %).

Таблица 2

Состав фракции органических кислот остатка гидродистилляции МЭК

Наименование	Содержание, %	Наименование	Содержание, %
Гексановая кислота	2,19	Гексадекановая кислота	6,47
4-Метилпентановая кислота	0,44	Гептодец-10-еновая кислота	0,78
Бензойная кислота	1,17	Гептадекановая кислота	3,58
Борнеол	0,40	Тодоматуевая кислота	3,18
Октадец-13,16-дииневая кислота	0,49	Октадека-5,9,12-триеновая кислота	4,22
Октадец-13,16-дииневая кислота	0,50	Октадец-9-еновая кислота	13,08
Декановая кислота	0,69	Октадекановая кислота	2,19
Ундец-10-еновая кислота	1,10	Нонадекановая кислота	0,54
Додекановая кислота	0,78	Эйкозановая кислота	0,63
Гексадекан	0,22	Дегидроабетиновая кислота	1,11
Тетрадекановая кислота	0,75	Абетиновая кислота	2,25
12-метилтетрадекановая кислота	0,33	Докозановая кислота	0,64
Пентадекановая кислота	0,38	Тетракозановая кислота	0,75

Заключение

В процессе изучения химического состава нелетучего остатка гидродистилляции углекислотного экстракта пихты сибирской осуществлено групповое разделение компонентов смеси.

В неомыляемой части идентифицированы соединения, принадлежащие к классам монотерпенов, терпеноидов, сексвитерпенов, сексвитерпеноидов, дитерпенов и дитерпеноидов, а также токоферолов. Особый интерес вызывают лабдановые спирты, обнаруженные в исследуемых образцах, в силу их высокой ценности для фармацевтической и косметической промышленности. Установлено, что эпиманоол и склареол содержатся в значительных количествах относительно других компонентов неомыляемой части (4,45 % и 9,40 % соответственно).

В кислотной части идентифицированы соединения, принадлежащие к классам насыщенных, ненасыщенных и смоляных кислот.

Список литературы

1. Степень Р.А. Утилизация древесных отходов. Пихтоварение : учебное пособие. – Красноярск, 2015. – 148 с.
2. Ушанова В.М. Переработка древесной зелени и коры пихты сибирской с получением биологически активных продуктов // Хвойные бореальной зоны. – 2013. – № 1. – С. 138–142.
3. Аюпова Р.Б. Применение препаратов пихты сибирской в медицине // Вестник КГМА им. И.К. Ахунбаева. – 2011. – № 1. – С. 99–101.
4. Zhou J, Xie X, Tang H, Peng C, Peng F. The bioactivities of sclareol: A mini review // Front Pharmacol, 2022. – № 13. Article 1014105.

УДК 54.056

Экстрагирование этиловым спиртом бензинового экстракта ели европейской (*Picea abies*)

И.О. Волошанин, А.М. Захаркина, А.В. Кайгородцев

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634045

E-mail: ilyavoloshanin@gmail.com

Extraction with ethyl alcohol of gasoline extract of european spruce tree (*Picea abies*)

I.O. Voloshanin, A.M. Zakharkiva, A.V. Kaygorodcev

Scientific Supervisors: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634045

E-mail: ilyavoloshanin@gmail.com

Abstract. *The present work was aimed to identify and determine the differences in the chemical composition of alcohol-soluble products obtained by successive water-alcohol extractions from the organic extract of European spruce. The subsequent aim of the research is production of the individual natural components with useful bioactive properties.*

Key words: *European spruce, extraction, ethyl alcohol, HPLC.*

Введение

Выделение биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья, как в лабораторной практике, так и в промышленном производстве, основывается на экстракционных технологиях. Схема технологического процесса на первом этапе обычно включает получение суммарного объединенного экстракта, содержащего как целевые компоненты, так и большое количество сопутствующих веществ. Для дальнейшей переработки экстрактивных компонентов требуется многостадийное последовательное фракционирование исходной смеси и выделение необходимой группы соединений посредством различных методов, среди которых в производственном масштабе наиболее распространены селективная экстракция, препаративная хроматография, кристаллизация и осаждение [1]. На фоне развития зеленой химии и фитофармации возрастает перспективность разработки новых способов и подходов к разделению смесей природных соединений с ценными свойствами, что позволяет расширить возможности комплексной переработки растительного сырья и увеличить ассортимент продукции биотехнологических производств. Актуальной задачей является разработка новых и усовершенствование существующих способов разделения смесей природных соединений с целью получения индивидуальных компонентов с ценными свойствами, что позволит увеличить ассортимент получаемых препаратов для решения различных задач в области медицины, фармакологии, сельского хозяйства и других областей.

Целью данной исследовательской работы являлось выявление и определение различия химического состава спирторастворимых продуктов, получаемых при последовательных водно-спиртовых извлечениях из органического экстракта ели европейской (*Picea Abies*) с последующей целью создания природных композиций индивидуального компонентного состава, обладающих ценными биоактивными свойствами.

Экспериментальная часть

Объект исследования представлял собой неомыляемую часть бензинового экстракта еловой древесной зелени. В его состав входят каротиноиды, витамин Е, стерины и другие соединения, обладающие биологической активностью [2]. Существуют данные, демонстрирующие, что в ходе переработки биомассы хвойного растительного сырья

использование водно-спиртовой экстракции позволяет эффективно отделить сумму полипренольных соединений от других соединений терпенового ряда [3]. В данной работе на опытно-лабораторной установке был изучен процесс многократной экстракции природных соединений этиловым спиртом.

Исходный органический экстракт был предварительно очищен от летучих веществ и хвойных восков известными методами [4]. Далее проводили экстракцию водным раствором этанола 80 % в лабораторном реакторе смешения при соотношении 1:8 по массе и температуре 50 °С. По истечении часа перемешивание и подогрев прекращалось. По достижении комнатной температуры смесь разделялась на две фазы: верхняя – спиртовой экстракт и нижняя – рафинат (нерастворимые в спиртовой фазе вещества), которые отделялись.

Из полученного водно-этанольного экстракта дистиллировали этиловый спирт. Экстракцию оставшихся спирторастворимых веществ из рафината осуществляли при аналогичных условиях. Процесс повторяли 2 раза, таким образом, всего было проведено последовательно 3 экстракции этиловым спиртом.

Полученные продукты анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в изократическом режиме на хроматографе Shimadzu LC-10 с аналитической колонкой 150 x 4.6 мм, циано-фаза ReproSil CN, 5 мкм. Условия анализа: элюент гексан-изопропиловый спирт 99:1, скорость потока 1 мл/мин, температура колонки 25 °С, ультрафиолетовое детектирование при длине волны 220 нм.

Результаты

В таблице 1 представлены данные о соотношении масс неэкстрагируемой и экстрагируемой частей к массе исходного сырья и степени экстрагирования (отношение массы экстрагированных веществ к массе обрабатываемого сырья на соответствующем этапе) на каждой последовательно проведенной стадии спиртовой экстракции.

Таблица 1

Массовый баланс многократной водно-этанольной экстракции соединений ели европейской

Этап №	W(рафинат), %	W(экстракт), %	Экстрагирование, %
1	33,67	65,72	65,70
2	26,39	6,83	20,30
3	22,83	2,33	8,80

Согласно результатам ВЭЖХ (рис. 1), количественное соотношение в составе экстрагируемых спиртом веществ на каждом этапе экстракции различалось. Обнаружены закономерности последовательной экстракции для разных компонентов. По характеру динамики распределения веществ в экстрактах можно выделить две группы пиков: возрастающие с каждым последующим процессом, и не возрастающие. К первой группе относятся пики 1–4, 9, 10; ко второй – пики 5–8, 11–15.

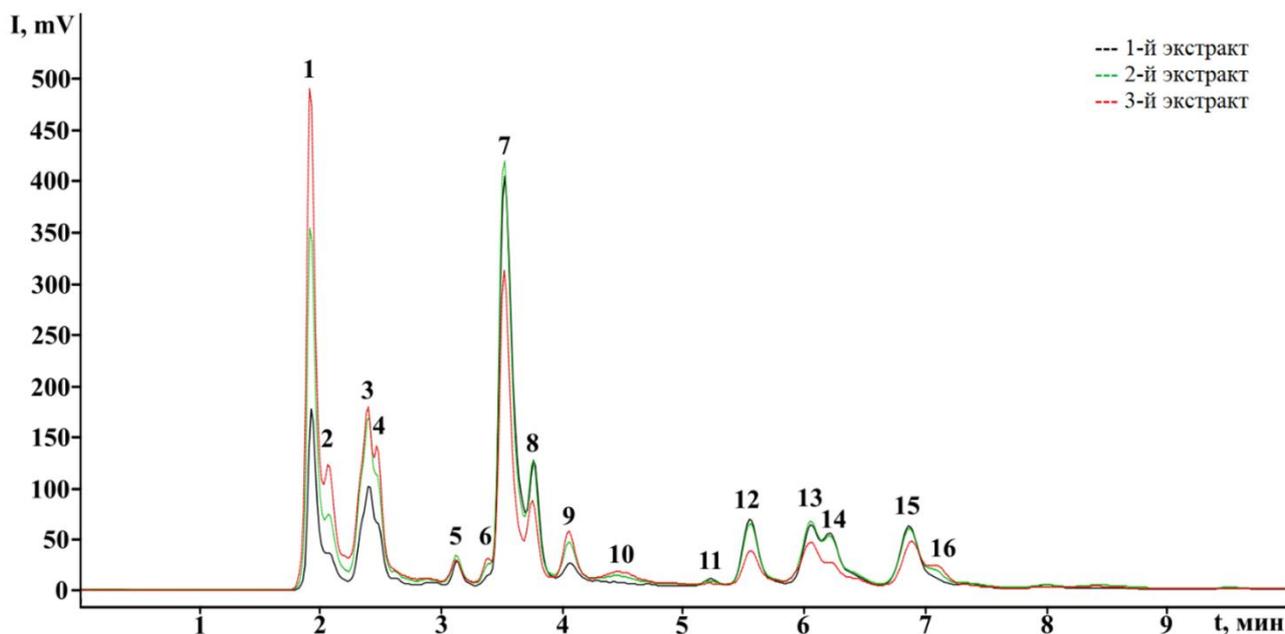


Рис. 1. Хроматограммы спирторастворимых соединений ели европейской

Заключение

В ходе исследования показано количественное групповое различие в составе получаемых водно-этанольных экстрактов ели европейской. Исходя из хроматографического профиля и полученной групповой динамики, можно сделать вывод, что выделенные группы компонентов отличаются по полярности. Первые две экстракции необходимо проводить при использовании спирта меньшей концентрации для более равномерного распределения массы экстрактивных веществ на каждой стадии и увеличения различий в их компонентном составе.

Список литературы

1. Чуешов В.И., Гладух Е.В., Ляпунова О.А., Сайко И.В., Сичкарь А.А., Рубан Е.А., Крутских Т.В. Промышленная технология лекарств. – Харьков : Изд-во Национальный фармацевтический университет, 2010. – 208 с.
2. Патент РФ RU 2188563 С2. Биологически активная добавка к пище / В.Б. Некрасова, Т.В. Никитина, В.Т. Курныгина, В.Г. Беспалов, Заявлено 03.04.2000; Оpubл. 10.09.2002. – 5 с.
3. Васильев С.Н., Роцин В.И., Абиев Р.Ш. Фракционирование смесей природных соединений, содержащих полипrenoлы и изоабиенол, методом жидкостной экстракции. 2. Исследование основных закономерностей процесса жидкостной экстракции смеси нейтральных соединений древесной зелени хвойных пород // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 1998. – № 1. – С. 90–95.
4. Патент РФ RU 2156785 С1. Способ переработки нейтральных экстрактивных веществ хвойной зелени / Л.В. Ракчеева, А.И. Алексеев, В.Н. Стерлин, Н.И. Сацевич, Заявлено 01.12.1999; Оpubл. 27.09.2000. – 8 с.

Высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с элемент- и масс-селективным детектированием для анализа фосфованадодольфраматов в растворе

В.В. Волчек

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090

E-mail: volchek@niic.nsc.ru

High-performance liquid chromatography coupled with element- and mass-selective detection for the analysis of phosphovanadotungstates in solution

V.V. Volchek

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090

E-mail: volchek@niic.nsc.ru

Abstract. *The presence of different equilibrated chemical species in aqueous solutions of polyoxometalates represents a challenge for their identification, requiring the use of both separation and detection techniques. The use of reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography (HPLC) in gradient elution mode resulted in optimal separation conditions. The detection was accomplished by parallel hyphenation of the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), which combined the advantages of element and molecule specific detectors. This hyphenation resulted in an unambiguous identification of the products of the synthesis of mixed-addendum Keggin-type phosphovanadotungstates with general formula $[PV_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$ ($x = 1-3$) without the isolation of the individual species.*

Key words: *High-performance liquid chromatography, mass spectrometry, hyphenated techniques, polyoxometalates.*

Введение

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют широкий класс кластеров оксоанионов переходных металлов с уникальными структурными и функциональными свойствами [1]. Чрезвычайная изменчивость и богатство структур ПОМ делают их перспективными строительными блоками для создания современных функциональных материалов в различных областях, включая медицину, фотохимию, сенсоры, катализ, накопление энергии и т. д. [2–4]. Замещение металлов в анионном каркасе может легко изменить структуру ПОМ, приводя к образованию смешанных полиоксометаллатов с улучшенными электронными, магнитными и каталитическими свойствами [5].

Присутствие равновесных химических форм в растворе является серьезной проблемой при изучении полиоксометаллатов из-за присущей им неселективности в образовании индивидуальных соединений и их сильной склонности к взаимному превращению. Состав таких многокомпонентных смесей ПОМ зависит от pH, концентрации исходных реагентов, содержащих металлы и гетероатомы, температуры и времени. Так, реакции самосборки приводят к образованию смешанных ПОМ с несколькими замещенными металлами. Наличие или отсутствие металла-заместителя и количества его атомов в кластере влияют на каталитические свойства ПОМ [6]. Следовательно, знание структуры полиоксометаллатов необходимо для понимания и проектирования функциональных материалов на основе ПОМ. Для определения структуры, химического и фазового состава смеси комплексных ПОМ широко используются различные инструментальные методы анализа. Рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия имеют основополагающее значение для

характеристики полиоксометаллатов и их стабильности в растворе [7]. Однако, эти методы имеют ряд недостатков, а именно: необходимость выделения индивидуального соединения, что зачастую трудозатратно или невозможно, высокие концентрации аналита, необходимые для анализа, сложность интерпретации масс-спектров многокомпонентных смесей ПОМ. Следовательно, правильная идентификация форм, присутствующих в смесях ПОМ, требует этапа разделения, которого можно достичь с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с атомно-эмиссионной (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрией (ЭСИ-МС), которые объединяют в себе преимущества предварительного разделения сложной многокомпонентной смеси с последующей онлайн элемент- или масс-селективной идентификацией аналитов. Такой подход позволил идентифицировать продукты синтеза смешанных фосфованадовольфраматов с общей формулой $[PV_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$ ($x = 1-3$).

Экспериментальная часть

Эксперименты по разделению с применением ВЭЖХ проводили на хроматографе «Миллихром А-02» (ЭкоНова, Россия), снабженном колонкой $\varnothing 2 \times 75$ мм, заполненной сорбентом ProntoSIL 120-5-C18AQ. Для реализации гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС применяли атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «iCap 6500 Duo» (Thermo Scientific, США). Обработку полученных результатов проводили с помощью программного обеспечения «Teva» (Thermo Scientific, США). В качестве масс-селективного детектора для ВЭЖХ применяли масс-спектрометр «Agilent 6130 MS» (Agilent Technologies, США) с электрораспылением в качестве метода ионизации.

Результаты

Оптимизированы условия хроматографического разделения комплексных полиоксометаллатов на примере исследования продуктов реакции самосборки фосфованадовольфраматов $[PV_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$ ($x = 1-3$) из моноядерных оксокомплексов. Показано, что наиболее эффективным способом разделения полиоксометаллатов является метод ион-парной обращенно-фазовой хроматографии. Для достижения наилучшего разделения компонентов смеси испытаны следующие ион-парные реагенты: тетрабутиламмоний гидроксид (ТВАОН), тетрабутиламмоний бромид (ТВАВr), тетрабутиламмоний гексафторфосфат (ТВАРF₆), тетрабутиламмоний гидросульфат (ТВАНСO₄), тетраметиламмоний гидросульфат (ТМАНСO₄) и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ). Установлено, что наилучшее разделение достигается при использовании ТВАОН и ТВАНСO₄ в качестве подвижной фазы ВЭЖХ; однако добавление ион-парного реагента в состав подвижной фазы может изменить рН и, как следствие, повлиять на гидрофобные взаимодействия, регулирующие разделение. По этой причине необходим контроль рН при изменении концентрации противоиона. Применение азотной кислоты позволило избежать появления множественных пиков. Таким образом, оптимальным с точки зрения разрешения пиков и времени анализа оказалось градиентное элюирование раствором азотной кислоты (1 мМ, рН = 3,0) с добавлением ТВАОН (0,04%) в качестве элюента А и ацетонитрила в качестве элюента Б.

Предложен подход к расчету стехиометрических соотношений элементов в компонентах смеси комплексных полиоксометаллатов для их идентификации и оценка гомогенности пиков на хроматограмме с применением последовательного детектирования в режимах ВЭЖХ-ИСП-АЭС, который основан на постоянстве соотношения интенсивностей линий двух элементов для ИСП-АЭС анализа (рис. 1). С помощью предложенного подхода были определены атомные соотношения элементов для трех пиков, зарегистрированных на ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме трехкомпонентной смеси фосфованадовольфраматов $[PV_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$ ($x = 1-3$): $W/V = 3,0 \pm 0,2$; $W/V = 5,1 \pm 0,2$; $W/V = 10,9 \pm 0,4$, которые могут быть

отнесены к анионам $[PV_3W_9O_{40}]^{6-}$, $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ и $[PVW_{11}O_{40}]^{4-}$. Для подтверждения правильности проведенной идентификации был применен гибридный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС.

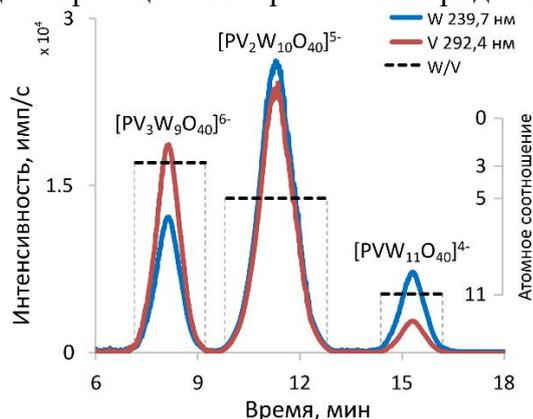


Рис. 1. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмма $[PV_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$ ($x = 1-3$). Пунктирные линии обозначают атомные соотношения элементов (правая ось) в каждой точке ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы

Заключение

В результате проведенных исследований предложен подход, основанный на параллельном детектировании с помощью ИСП-АЭС и ЭСИ-МС после ВЭЖХ-разделения для изучения состава смеси фосфованадодвольфрамов. Оптимизированные условия ВЭЖХ обеспечивают разделение до базовой линии трех компонентов смеси ПОМ в течение 17 минут. Показано, что сочетание ВЭЖХ с ИСП-АЭС является быстрым методом определения атомного соотношения элементов для регистрируемых пиков и, следовательно, состава компонентов смеси. Комбинация гибридных методов ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС дает надежную идентификацию продуктов реакции самосборки $[PV_xW_{12-x}O_{40}]^{n-}$, приводящей к образованию равновесной смеси трех химических форм $[PV_3W_9O_{40}]^{6-}$, $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ и $[PVW_{11}O_{40}]^{4-}$ в растворе. Предлагаемая методология сочетает в себе преимущества предварительного хроматографического разделения с высокоселективным элемент- и масс-селективным детектированием, обеспечивая чрезвычайно мощный инструмент идентификации форм многокомпонентных смесей ПОМ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00557, <https://rscf.ru/project/23-23-00557/>.

Список литературы

1. Pope M.T. Heteropoly and isopoly oxometalates. – Berlin : Springer-Verlag, 1983. – 180 p.
2. Rhule J.T. et al. Polyoxometalates in medicine // Chemical Reviews. – 1998. – Vol. 98, № 1. – P. 327–358.
3. Papaconstantinou E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium // Chemical Society Reviews. – 1989. – Vol. 18. – P. 1–31.
4. Song P., Wang T. Application of polyoxometalates in chemiresistive gas sensors: A review // ACS sensors. – 2022. – Vol. 7, № 12. – P. 3634–3643.
5. Kozhevnikov I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions // Chemical Reviews. – 1998. – Vol. 98, № 1. – P. 171–198.
6. Arichi J., Eternot M., Louis B. Synthesis of V-containing Keggin polyoxometalates: Versatile catalysts for the synthesis of fine chemicals? // Catalysis Today. – 2008. – Vol. 138, № 1-2. – P. 117–122.
7. Kuznetsova L.I., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I. The mechanism of redox-conversions of tungstovanadophosphoric heteropolyanions // Inorganica chimica acta. – 1986. – Vol. 121, № 2. – P. 137–145.

УДК 543.68

**Оценка влияния растворителей при анализе остаточного содержания веществ
на поверхности оборудования**

А.В. Голодов, С.Г. Туякова, М.В. Михальченков

Научный руководитель: к.х.н. В.В. Шелковников

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: arthur.golodov@yandex.kz

**Assessment of the effect of solvents in the analysis of the residual content of substances
on the surface of equipment**

A.V. Golodov, S.G. Tuyakova, M.V. Mikhhalchenkov

Scientific Supervisor: Ph.D., V.V. Shelkovnikov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: arthur.golodov@yandex.kz

Abstract. *The article shows the effect of the swab material and solvent on the coefficient of extraction of the substance from the surface of the equipment. The relationship between the solvent used (water and ethyl alcohol), the swab material (cotton wool and microfiber) and its ability to adsorb and desorb the substance into solution is shown. The use of a combination of cellulose and alcohol gives a lower extraction coefficient than the combination of cellulose and water (63 % and 75 %, respectively). It was also found that it is best to use microfiber material as a swab, regardless of the solvent used (about 80 % for water and ethyl alcohol).*

Key words: *Equipment cleanliness control, swab, UV spectrophotometry, GLP, cellulose, microfiber.*

Введение

Актуальным является вопрос контроля качества лекарственных средств, их безопасность и эффективность. Современные исследования направлены на анализ готовых лекарственных средств и субстанций, по нормативам GMP [1]. Оценка готовой продукции должна охватывать все относящиеся к ней факторы, включая условия производства, результаты испытаний в процессе производства [2]. Одним из критериев контроля качества является оценка чистоты оборудования методами аналитического контроля. Пробоотбор остаточных веществ с поверхности технологического оборудования осуществляется методами мазков (с использованием тупфера) и смывов для труднодоступных мест. Использование эффективного сочетания материала тупфера (сваба) и растворителя позволяет получить более достоверную картину о загрязнении поверхности оборудования и принятие обоснованного решения о доочистке или изменении протокола очистки поверхности оборудования.

В качестве растворителя чаще всего используют дистиллированную воду и этиловый спирт как относительно безопасные для организма человека вещества. В качестве материала тупфера чаще всего применяют вату, основной компонент которой – целлюлоза. Тупфер из ваты не растворяется в воде и в большинстве растворителей органического происхождения, дешёв и несложен при производстве. Альтернативным материалом для тупфера является микрофибра (основной компонент – полиэтилентерефталат, нерастворимый в воде и органических растворителях, однако не устойчив к сильным кислотам и щелочам).

Для выбора оптимального способа пробоотбора и подготовки сконцентрированного вещества к анализу необходимо оценить полноту извлечения вещества с поверхности оборудования и переход вещества с тупфера в раствор. Целью данной работы является изучение влияния растворителей и материала тупфера при анализе остаточного содержания веществ на поверхности оборудования.

Экспериментальная часть

Для изучения адсорбционных способностей тупфера в зависимости от его материала, и выявления эффективного растворителя использовали спектрофотометрический метод, обладающий высокой точностью, экспрессностью и простой аппаратного оформления [3]. Для сбора вещества использовался метод мазков рекомендуемый Parenteral Drug Association (PDA). В качестве модельного объекта для изучения степени извлечения использовали кофеин, который часто применяется в фармацевтическом производстве. На стальных пластинках имитировали загрязнение. Для этого готовили спиртовой раствор кофеина с концентрацией 0,1 мг/мл и дозатором наносили 1 мл полученного раствора на поверхность пластинки. Оставляли пластинки при обычных условиях до видимого испарения растворителя. Далее проводили отбор пробы с пластинки методом мазков, используя тупферы из ваты и микрофибры. В пенициллиновый сосуд помещали 5 мл растворителя (вода или этиловый спирт). Тупфер смачивали аналогичным растворителем и очищали поверхность проводя последовательно тремя влажными и одним сухим тупфером сверху-вниз слева-направо, как показано на рисунке 1.

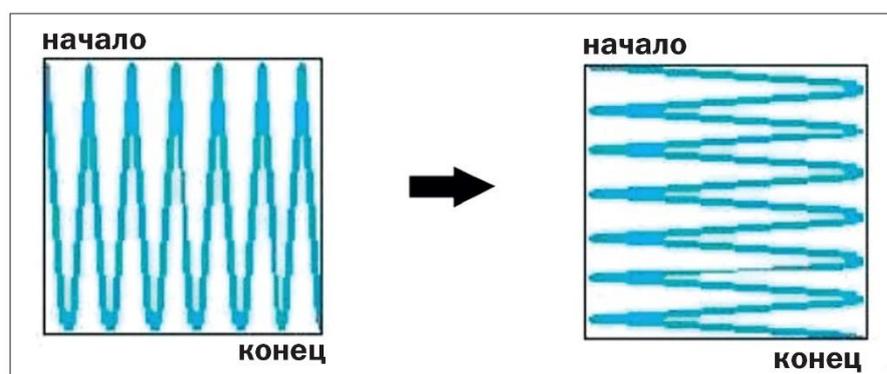


Рис. 1. Техника смыва поверхности при помощи тупфера (по [4])

Четыре тупфера помещали в пенициллиновый сосуд с растворителем, закрывали пробкой и оставляли на 15 минут. Затем вынимали тупферы и отжимали их об стенки пенициллинового сосуда. Полученный раствор помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 10 мм и оценивали интенсивность поглощения при длине волны 273 нм. В качестве раствора сравнения использовали соответствующий растворитель. Параллельно готовили контрольный раствор – 1 мл спиртового раствора кофеина помещали в пенициллиновый сосуд и оставляли до испарения этилового спирта, затем приливали 5 мл растворителя.

Коэффициент извлечения оценивали как отношение концентрации кофеина в смывах к концентрации кофеина в контрольном растворе. Каждый эксперимент выполняли два аналитика независимо друг от друга в разные дни.

Результаты

Результаты эксперименты приведены на рисунке 2. По результатам эксперимента можно отметить, что коэффициенты извлечения кофеина полученные разными исполнителями сопоставимы как в случае различия материала тупфера, так и растворителя. Во всех проведённых экспериментах относительное стандартное отклонение не превышает 15 %, что удовлетворяет рекомендациям GMP.

Коэффициент извлечения менее 70 % наблюдается только в случае использования ваты, смоченной спиртом, что ниже, чем при использовании в качестве растворителя воды. При использовании в качестве тупфера материала из микрофибры значимых различий между используемыми растворителями не наблюдается. Данное явление невозможно объяснить разной

растворимостью кофеина в воде и в этиловом спирте. Вероятно это связано с особенностью взаимодействия полимера материала с растворителем и анализируемым веществом.

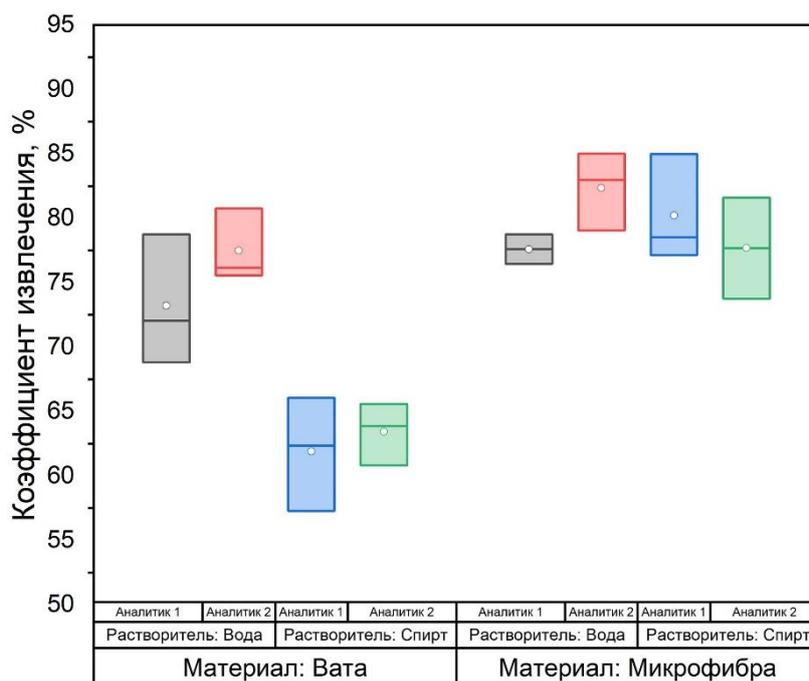


Рис. 2. Коэффициент извлечения с поверхности в зависимости от растворителя и материала тупфера

Таким образом, для контроля чистоты поверхности фармацевтического оборудования, лучше всего использовать в качестве тупфера материал из микрофибры, при этом нет различия в используемом растворителе (этиловый спирт или воду).

Заключение

В работе показано влияние материала тупфера и растворителя на коэффициент извлечения вещества с поверхности оборудования. Использование сочетания целлюлозы и спирта даёт меньший коэффициент извлечения, чем сочетание целлюлозы и воды (63 % и 75 % соответственно). Также показано, что в качестве тупфера лучше использовать материал из микрофибры, независимо от используемого растворителя (около 80 % для воды и этилового спирта).

Список литературы

1. Good manufacturing practice (GMP) // Guidelines – 2013. – Vol. 4, № 1. – URL: https://health.ec.europa.eu/system/files/2016-11/vol4-chap1_2013-01_en_0.pdf (дата обращения: 10.03.2024)
2. Емельянов С.А Государственная система контроля качества, эффективности, безопасности лекарственных средств. Территориальная контрольно-аналитическая лаборатория: учебное пособие – Томск : СибГМУ – 2009. – 26 с.
3. Бобокамбарова Н., Абдуллабекова В. Н. Разработка спектрофотометрической методики контроля чистоты оборудования на примере новокаина гидрохлорида //Наука и технологии в современном обществе. – 2015. – № 1. – С. 113–115.
4. Семенюта С.Н. Валидация очистки. Отбор проб: что нужно учитывать и как определять коэффициент извлечения // Инженерная практика. – 2020. – № 78. – С. 49–54.

УДК 661.865.5

Антиоксидантные, солнцезащитные и фотокаталитические свойства стабилизированных поливиниловым спиртом зольей CeO₂, допированного La, Sm, Gd, Er, Yb

А.А. Гордеев

Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.А. Кузнецова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: gaa1998sukh-mo@mail.ru

Antioxidant, sunscreen and photocatalytic properties of polyvinyl alcohol-stabilized CeO₂ sols doped with La, Sm, Gd, Er, Yb

A.A. Gordeev

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D, S.A. Kuznetsova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: gaa1998sukh-mo@mail.ru

Abstract. Cerium dioxide has sunscreen, antioxidant and catalytic properties, which depend on the particle size and defects in the CeO₂ crystal lattice. The most common way to influence the morphology and, accordingly, the properties of CeO₂ is doping with rare earth elements (REE). The introduction of rare earth elements into the structure of CeO₂ leads to changes in the parameters of the crystal lattice, which affect the size of crystallites and the defectiveness of the surface. This work shows the effect of doping additives on the antioxidant, sunscreen and photocatalytic properties of CeO₂ sols stabilized by PVA. To study the influence of the ionic radius of rare earth elements on these properties, the following elements were selected: La, Sm, Gd, Er, Yb. It has been established that AOA increases with decreasing colloidal particle sizes. The UVA/UVB values for CeO₂ doped with Sm³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, La³⁺ ions exceed the UVA/UVB values for ZnO. Doping CeO₂ with Er³⁺, Yb³⁺ ions reduces the degree of destruction of methyl orange under the influence of UV.

Key words: cerium dioxide, polyvinyl alcohol, rare earth metals, sol-gel, antioxidant activity, photocatalysis, UV-filter.

Введение

В последние годы увеличилось количество исследований, посвященных допированию CeO₂ редкоземельными элементами [1–2]. Добавка РЗЭ к диоксиду церия приводит к изменению параметров элементарной ячейки, размера частиц оксида, количества кислородных вакансий на поверхности. Например, допирование CeO₂ лантаном, радиус иона которого (106 пм) превышает значение иона Ce⁴⁺ (92 пм), приводит к росту параметра элементарной ячейки и увеличению среднего размера кристаллитов (с 2,9 до 5,1 нм). Допирование CeO₂ элементом, ионный радиус которого меньше 92 пм, наоборот, приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки (с 0,547 до 0,540 нм). Изменение параметров кристаллической решетки оксида, количества кислородных вакансий оказывает влияние на солнцезащитные и биологические свойства CeO₂. В литературе информация о влиянии допирования РЗЭ на биологическую активность, антиоксидантные и фотокаталитические свойства противоречива [2]. Ранее [3], нами разработана методика получения зольей CeO₂, стабилизированного поливиниловым спиртом, антиоксидантные и солнцезащитные свойства которого, сопоставимыми со свойствами зольей TiO₂, но уступают солнцезащитным свойствам зольей ZnO. Целью настоящей работы является установление влияния допирующих добавок на антиоксидантные, солнцезащитные и фотокаталитические свойства зольей CeO₂:РЗЭ, стабилизированных ПВС. В качестве

допирующих агентов использованы La^{3+} (106 пм), Sm^{3+} (96 пм), Gd^{3+} (94 пм), Er^{3+} (88 пм), Yb^{3+} (86 пм), которые имеют больший или меньший ионные радиусы чем радиус иона Ce^{4+} (92 пм).

Экспериментальная часть

Золи CeO_2 допированного РЗЭ были получены по методике: к раствору $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($C_{\text{исх}} = 0,001 \text{ M}$), добавляли раствор $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($C_{\text{исх}} = 0,001 \text{ M}$) для достижения стехиометрии $\text{Ce}:\text{Ln} = 9:1$, затем вводили раствор ПВС ($\omega_{\text{исх}} = 5 \text{ масс. \%}$). В полученную систему добавляли раствор H_2O_2 в мольном соотношении $\text{Ce}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$, после чего выдерживали при постоянном перемешивании в течение 45 минут ($t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 3000 \text{ об/мин}$). После этого добавляли $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\omega = 25 \text{ масс. \%}$) до pH 8,5 и выдерживали ($t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 3000 \text{ об/мин}$) в течение 180 минут, после чего охлаждали до комнатной температуры. Золь CeO_2 недопированный РЗЭ получали аналогично, за исключением добавления раствора $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$. Так были получены шесть образцов золь: CeO_2 без допирования (Ce-PVA), допированный La (Ce-La-PVA), Gd (Ce-Gd-PVA), Sm (Ce-Sm-PVA), Er (Ce-Er-PVA) и Yb (Ce-Yb-PVA).

Солнцезащитные свойства CeO_2 оценивали по критической длине волны поглощения (λ_c) в ближнем и среднем УФ-диапазонах и отношению поглощения УФ ближнего диапазона к среднему (UVA/UVB). Размер частиц в золях устанавливали методом «спектра мутности». Спектры снимали (спектрофотометр ПЭ5400 УФ) против воздуха и раствора ПВС в диапазоне 200–400 нм (длина кюветы 10 мм, шаг съемки 1 нм). Оценку фотокаталитической активности образцов проводили по модельной реакции разложения метилового оранжевого (МО) под действием УФ (342 нм) [4]. Антиоксидантную активность (АОА) определяли по методике, приведенной в работе [5].

Результаты

Допирование CeO_2 ионами РЗЭ привело к изменению размеров коллоидных частиц в золе (таблица 1).

Таблица 1

Значения UVA/UVB и λ_c для золь диоксида церия, допированных РЗЭ

Параметр	Ce-PVA	Ce-La-PVA	Ce-Gd-PVA	Ce-Sm-PVA	Ce-Er-PVA	Ce-Yb-PVA
Размер частиц, нм	66	79	69	76	62	58
UVA/UVB	0,55	0,88	0,69	0,99	0,93	0,90
λ_c , нм	342	355	351	368	366	365
АОА, мг/мл	0,095	0,109	0,100	0,105	0,093	0,092

Уменьшение радиуса иона допанта со 106 (La^{3+}) пм до 86 пм (Yb^{3+}), приводит к уменьшению размера коллоидных частиц более чем на 20 нм, по сравнению с образцом Ce-La-PVA и практически на 8 нм меньше, чем в золе Ce-PVA (66 нм). Наибольшим размером частиц обладает золь Ce-La-PVA (79 нм). С помощью допирования CeO_2 достигнуто увеличение как λ_c , так и UVA/UVB. Как видно из таблицы 1, значения данных параметров для золя Ce-PVA составляют 342 нм и 0,55 соответственно. Согласно классификации от Food and Drug administration (FDA) [3], золь Ce-PVA проявляет «хорошие» солнцезащитные свойства, сопоставимые с величинами для TiO_2 ($\lambda_c = 364 \text{ нм}$, UVA/UVB = 0,36). Золи CeO_2 , допированные Sm, Er и Yb характеризуются самыми высокими значениями λ_c , превосходя значение данного параметра у TiO_2 . UVA/UVB для золь, допированных La, Sm, Er, Yb превосходят UVA/UVB ZnO. Достигнуто двукратное увеличение параметра UVA/UVB по отношению к золю Ce-PVA и TiO_2 . При допировании CeO_2 ионами РЗЭ, АОА возрастает с уменьшением ионного радиуса допирующего агента (таб. 1). Золь Ce-Yb-PVA обладает самым высоким значением АОА. Данная закономерность может быть связана с соотношением ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ на поверхности коллоидных частиц.

Изменение концентрации МО в период облучения происходит в первые 30-40 минут, и не меняется в течение 4х часов дальнейшего облучения. Величина степени сорбции и величина степени фотокаталитической деструкции МО для полученных образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты сорбции и фотокаталитической деструкции МО в присутствии золей CeO_2 , допированных РЗЭ

Параметры	Ce-PVA	Ce-La-PVA	Ce-Sm-PVA	Ce-Gd-PVA	Ce-Er-PVA	Ce-Yb-PVA
Степень сорбции, % масс.	5,3± 0,1	5,7± 0,1	5,7± 0,1	4,1± 0,1	9,0± 0,1	7,9± 0,1
Степень фотодеструкции, % масс.	5,5± 0,2	4± 0,1	6± 0,2	7,5± 0,3	3± 0,1	1± 0,1

Наибольшее значение фотокатализа показал образец, допированный гадолинием (7,5 масс. %). Наименьшей фотокаталитической активностью по отношению к МО обладают образцы, допированные эрбием (3 масс. %) и иттербием (1 масс. %).

Заключение

В результате работы были получены золи CeO_2 , допированные ионами Sm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , La^{3+} и стабилизированные ПВС. Размеры коллоидных частиц золя Ce-PVA – 66 нм, а в ряду образцов Ce-Ln-PVA наблюдалось уменьшение размера коллоидных частиц при уменьшении ионного радиуса РЗЭ (79–58 нм). Наибольшей АОА обладают образцы Ce-Er-PVA и Ce-Yb-PVA. Установлено, что допирование CeO_2 РЗЭ улучшает солнцезащитные параметры золей по FDA: золи CeO_2 , допированные Yb (UVA/UVB = 0,897; λ_c = 365 нм), Er (UVA/UVB = 0,928; λ_c = 366 нм) и Sm (UVA/UVB = 0,991; λ_c = 368 нм) превосходят Ce-PVA (UVA/UVB = 0,55 λ_c = 342 нм), TiO_2 (UVA/UVB = 0,36; λ_c = 364 нм) и не уступают ZnO (UVA/UVB = 0,086; λ_c = 379 нм). Установлено, что золь Ce-Yb-PVA обладает наименьшей фотокаталитической активностью (степень деструкции МО = 1 масс. %), что позволяет рекомендовать иттербий в качестве одного из лучших допантов при получении материалов на основе CeO_2 .

Список литературы

1. Yang N., Orgiani P., Bartolomeo E., Foglietti V., Torelli P., Ievlev A.V., Rossi G., Licoccia S., Balestrino G., Kalinin S.V., Aruta C. Effects of Dopant Ionic Radius on Cerium Reduction in Epitaxial Cerium Oxide Thin Films // The Journal of Physical Chemistry. – 2017. – Vol. 121. – P. 8841–8849.
2. Deus R.C., Cortés J.A., Ramirez M.A., Ponce M.A., Andres J., Rocha L.S.R., Longo E., Simões A.Z. Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content // Materials Research Bulletin. – 2015. – Vol. 70. – P. 416–423
3. Gordeev A., Kuznetsova S., Lyutova E., Khalipova O., Fedorishin D., Selyunina L., Malchik A. Investigation of processes of obtaining cerium dioxide sol with polyvinyl alcohol having bioactive properties // Ceramics international. – 2023. – Vol. 49. – P. 7580–7588.
4. Kuznetsova S.A., Gordeev A.A., Fedorishin D.A., Kozik V.V. Preparation and properties of CeO_2 sols stabilized by polyvinyl alcohol // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2019. – Vol. 10. – P. 456 – 465.
5. Пат. № 2170930 Российская Федерация, МПК G01N 33/00. Способ определения антиокислительной активности : № 2000111126/14 : заявл. 05.05.2000 : опубл. 20.07.2001 / Арзамасцев А.П., Максимова Т.В., Никулина И.Н., Пахомов В.П., Чумакова З.В., Шкарина Е.И. ; заявитель Первый МГМУ им. И.М. Сеченова. – 5 с.

УДК 544.478.02

Структурные характеристики Pd-Bi катализаторов для окисления глюкозыС.А. Гулевич, М.П. Щербакова-Санду

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: semen20200@gmail.com**Structural characteristics of Pd-Bi catalysts for glucose oxidation**S.A. Gulevich, M.P. Shcherbakova-Sandu

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: semen20200@gmail.com

Abstract. *In this study, a series of bimetallic Pd-Bi catalysts was studied by the XPS method. The results are presented in accordance with the monometallic samples. An assumption has been made about the electronic interaction between metals and the formation of bimetallic structures.*

Key words: *bimetallic catalysts, glucose oxidation, X-ray photoelectron spectroscopy.*

Введение

Курс на использование биовозобновляемого сырья и ресурсосберегающих технологий является одним из наиболее приоритетных направлений современной науки и технологии. Растительная биомасса, активно изучаемая в последние годы, имеет множество возможных путей переработки в полезные продукты [1]. Ключевыми компонентами биомассы являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин, представляющие собой солнечную энергию, аккумулированную в виде углеродных соединений.

Наиболее простым в получении, дешевым и широко доступным продуктом, получаемым в результате первичной обработки биомассы, является глюкоза. В чистом виде глюкоза является потенциальным источником для продуктов с добавленной стоимостью, таких как сорбитол, глюконовая (ГНК) и глюкаровая (ГРК) кислоты [2]. ГНК и ГРК, в свою очередь, обладают высокой ценностью и находят широкое применение в пищевой, фармацевтической, косметологической и химической промышленности, так как являются высокоэффективными веществами-платформами.

Классическим промышленным методом производства ГНК многие года остается биотехнологический метод с применением микроорганизмов и грибов, таких как *Aspergillus Niger* и *Gluconobacter Oxidans*. Этот метод хорошо изучен и, не смотря на высокую эффективность, имеет ряд технологических затруднений, таких как малая скорость процесса, высокая стоимость, экологический ущерб, трудоемкая очистка и требование к строгому контролю условий протекания [3]. Альтернативой, лишенной перечисленных недостатков, являются твердые катализаторы на основе благородных металлов. Палладийсодержащие катализаторы уже доказали свою эффективность в реакции окисления глюкозы, в частности, катализаторы вида Pd-Bi. Добавка Bi в качестве промотора обеспечивает высокую устойчивость активных центров Pd к окислению (дезактивации) [4]. В данной работе приведены результаты физико-химического анализа серии образцов Pd-Bi катализаторов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов Pd-Bi/Al₂O₃ с общей массой металлов 3 масс. % и атомными соотношениями от 5:1 до 20:1 были приготовлены методом совместной пропитки γ -Al₂O₃ (фракции 0,125–0,250 мм) уксуснокислыми растворами солей Pd(Асac)₂ и Bi(Ас)₃ с

последующей высокотемпературной обработкой в атмосферах Ar (525 °C), O₂ (375 °C) и H₂ (525 °C) в течение 2-х часов.

Электронное состояние активных компонентов катализаторов было изучено методом РФЭС. Спектры РФЭС представлены в соответствии с монометаллическими образцами, приготовленными по аналогичной методике.

Результаты

Биметаллические образцы демонстрируют сдвиги пиков для различных состояний (рис. 1). В то время как энергия связи лишь слегка изменяется для полосы Bi⁰ (± 0,2 эВ), пик Bi(III)_{ads} имеет сдвиг на 0,8 эВ и 1,6 эВ для Bi 4f_{7/2} подуровня 5Pd-1Bi и 10Pd-1Bi соответственно. Для этих же образцов линия Pd⁰ для состояния Pd 3d_{5/2} имеет сдвиги, равные 0,5 эВ и 0,4 эВ, в то время как пик Pd(II)_{ads} сдвигается на 0,8 эВ в обоих случаях.

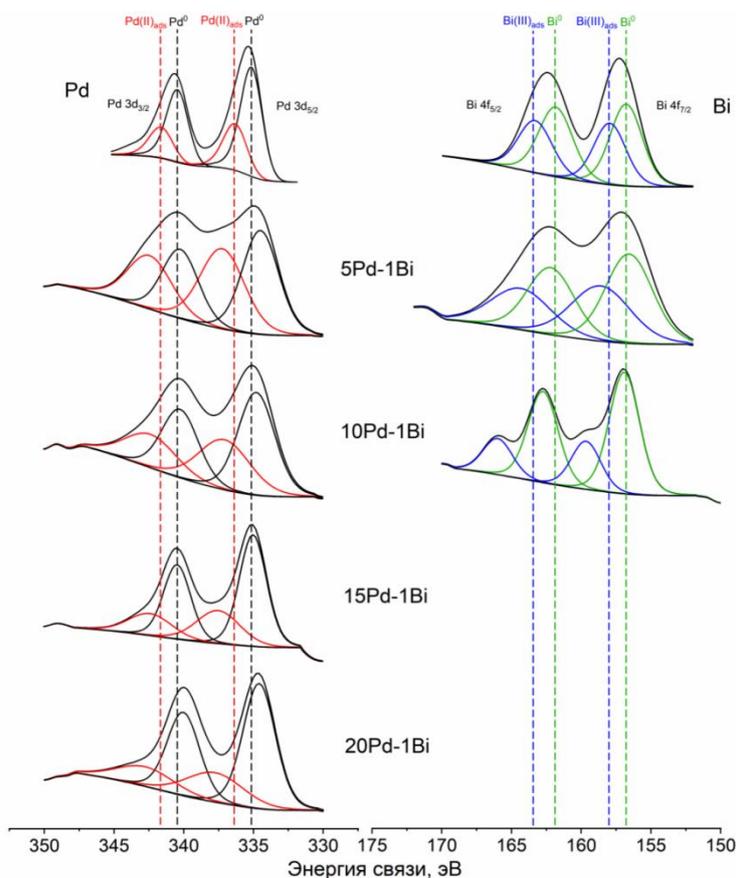


Рис. 1. РФЭС-спектры образцов (отсутствие сигналов висмута в образцах 15Pd-1Bi и 20Pd-1Bi объясняется низким содержанием висмута в образцах, недостаточным для обнаружения)

Сильные сдвиги окисленных состояний могут свидетельствовать о их взаимном влиянии на электронное состояние друг друга, что, вероятно, указывает на образование смешанных оксидных структур. Сдвиг линии Pd⁰, вероятно, характерен для катализаторов данного состава [5] и свидетельствует о сильном межметаллическом взаимодействии, возникающем на этапе температурной обработки.

Образцы 15Pd-1Bi и 20Pd-1Bi характеризуются низким содержанием висмута, его обнаружение данным методом затруднено. Тем не менее, спектры для Pd 3d_{5/2} характеризуется сдвигами линий Pd⁰ равными 0,2 эВ и 0,4 эВ для 15Pd-1Bi и 20Pd-1Bi. Величина сдвига пропорциональна добавке палладия. На основании данного наблюдения можно сделать вывод о том, что между палладием и висмутом возникает сильное межметаллическое взаимодействие.

В таблице 1 приведены рассчитанные по спектрам доли восстановленных и окисленных состояний металлов. Уменьшение содержания висмута приводит к повышению доли фаз восстановленных металлов. Однако, следует заметить, что присутствие окисленной фазы неизбежно ввиду взаимодействия с самим носителем, из-за которого имеет место прочное связывание с кислородными группами оксида алюминия.

Таблица 1

Энергии связи и соотношение между фазами, содержащихся в образцах. Погрешность (δ) = 10 %

Образец	Энергия связи Pd 3d5/2, эВ	Доля состояния, %	Энергия связи Bi 4f7/2, эВ	Доля состояния, %
Pd	Pd ⁰ 335,2	69	–	–
	Pd(II) _{ads} 336,4	31		
Bi	–	–	Bi ⁰ 156,8	47
	–	–	Bi(III) _{ads} 158,0	53
5Pd-1Bi	Pd ⁰ 334,5	51	Bi ⁰ 156,6	56
	Pd(II) _{ads} 337,2	49	Bi(III) _{ads} 158,6	44
10Pd-1Bi	Pd ⁰ 334,8	59	Bi ⁰ 156,9	72
	Pd(II) _{ads} 337,0	41	Bi(III) _{ads} 159,6	28
15Pd-1Bi	Pd ⁰ 335,0	68	–	–
	Pd(II) _{ads} 337,5	32	–	–
20Pd-1Bi	Pd ⁰ 334,6	71	–	–
	Pd(II) _{ads} 337,8	29	–	–

Заключение

Была приготовлена серия биметаллических катализаторов Pd-Bi с атомными соотношениями Pd:Bi равными 5:1, 10:1, 15:1 и 20:1. РФЭС анализ показал наличие сигналов для восстановленных и окисленных состояний Pd и Bi. С увеличением доли Pd в образцах наблюдается рост содержания восстановленных состояний обоих металлов, активных в реакции окисления. Сдвиги линий спектров, соответствующих окисленным состояниям, вероятно, указывают на образование смешанных оксидных структур на этапе термической обработки, что свидетельствует об образовании биметаллических частиц Pd-Bi в приготовленных катализаторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-14-2023-468).

Список литературы

1. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // Chemical reviews. – 2007. – Vol. 107, № 6. – P. 2411–2502.
2. Lee J., Jung S., Kim Y.T. [et al]. Catalytic and electrocatalytic conversion of glucose into value-added chemicals // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2023. – Vol. 181. – P. 113337.
3. Karaffa L., Kubicek C.P. Production of Organic Acids by Fungi. // Encyclopedia of Mycology. – 2021. – № 2. – P. 406–419.
4. Shcherbakova-Sandu M.P., Saraev A.A., Knyazev A.S. [et al]. Pd-Bi-Based Catalysts for Selective Oxidation of Glucose into Gluconic Acid: The Role of Local Environment of Nanoparticles in Dependence of Their Composition // Catalysts. – 2024. – Vol.14, № 1. – P. 66.
5. Sandu M.P., Kovtunov M.A., Kurzina I.A. [et al]. Influence of Pd:Bi ratio on Pd-Bi/Al₂O₃ catalysts: structure, surface and activity in glucose oxidation // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2021. – Vol. 23, № 21. – P. 14889–14897.

Изучение кинетики взаимодействия антиоксидантов с индикаторной системой Cu(II) – Nc – ПММА.А. Дамзина

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Н.А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: anna.damzina@yandex.ru**Studying the kinetics of interaction of antioxidants with the indicator system Cu(II) – Nc – PMM**A.A. Damzina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.A. Gavrilenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: anna.damzina@yandex.ru

Abstract. *In this work, we studied the kinetics of the interaction of antioxidants with the redox system Cu (II) – neocuproin (Nc) immobilized in a polymethacrylate matrix.*

Key words: *total content of antioxidants, Cu(II) – Nc redox system, solid-phase spectrophotometry, polymethacrylate matrix.*

Введение

Известно, что метод CUPRAC (Cupric Reducing Antioxidant Capacity) является широко применяемым и экспрессным методом для определения суммарного содержания антиоксидантов (АО). При этом большой интерес представляет реализация метода CUPRAC с использованием твердых носителей, что позволяет повысить чувствительность используемой методики, а также сделать ее более удобной и недорогой для массового применения за счет экономии аналитических реагентов и миниатюризации процесса. В проведенной ранее работе [1] индикаторная система Cu(II) – Nc, иммобилизованная в полиметакрилатной матрице (Cu(II) – Nc – ПММ) уже использовалась для определения суммарного содержания АО в соковой продукции. Для установления оптимальных параметров взаимодействия АО с индикаторной системой, иммобилизованной в ПММ, необходимо знание кинетических закономерностей. Изучение кинетики взаимодействия АО с Cu(II) – Nc, иммобилизованной в ПММ представляет интерес для решения практических задач, как выбор условий для определения АО с использованием Cu(II) – Nc – ПММ, что является одним из способов нивелирования коэффициентов чувствительности для сужения «веера» градуировочных зависимостей при реализации алгоритма интервальных оценок, предложенный В.В. Вершининым [2], который ранее был использован для определения АО методом CUPRAC с использованием Cu(II) – Nc – ПММ [1]. Целью настоящей работы явилось определение кинетических характеристик взаимодействия АО с Cu(II) – Nc – ПММ.

Экспериментальная часть

Получение колориметрического сенсора для определения суммарного содержания АО на основе ПММ с иммобилизованной индикаторной системой Cu(II) – Nc осуществляли аналогично работе [1].

Кинетику взаимодействия АО с Cu(II) – Nc – ПММ исследовали с использованием твердофазной спектрофотометрии. Матрицы Cu(II) – Nc – ПММ вносили в раствор АО концентрации $6,2 \div 6,8$ моль-экв/л и перемешивали на ротаторе, устанавливая разное время контакта в диапазоне от 2,5 до 90 минут. Затем снимали спектры поглощения

Cu(I) – Nc – ПММ после контакта с АО и строили кинетические кривые в виде зависимости ΔA_{450} от времени контакта.

Результаты

Кинетические кривые взаимодействия аскорбиновой кислоты, кверцетина, тролокса, галловой кислоты и лютеолина с Cu(II) – Nc – ПММ представлены на рисунке 1. Для понимания кинетики взаимодействия АО с рассматриваемой системой провели математическую обработку полученных кинетических кривых с применением моделей диффузионной и химической кинетики.

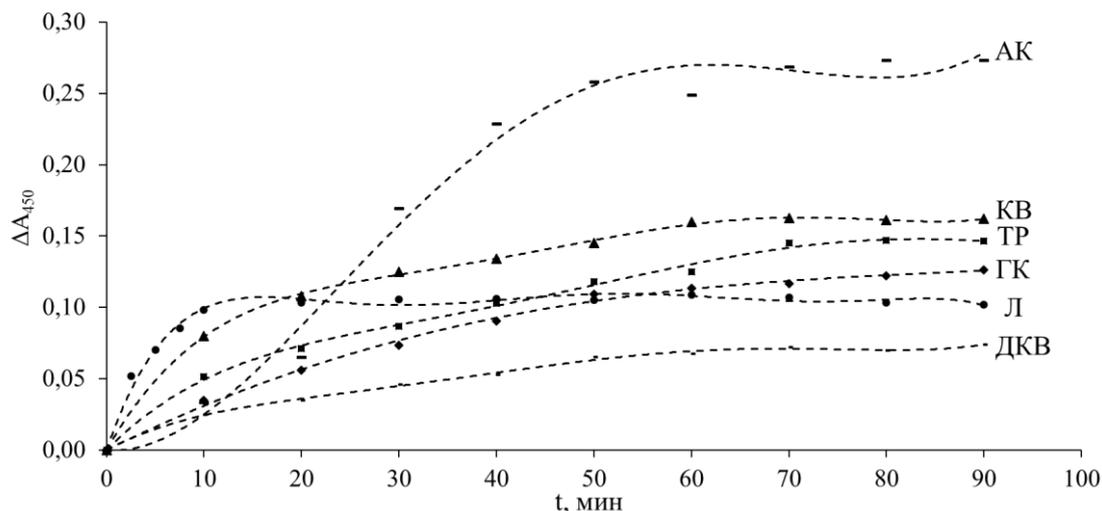


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия антиоксидантов с индикаторной системой, иммобилизованной в ПММ: 1 – аскорбиновая кислота (АК), 2 – кверцетин (КВ), 3 – тролокс (ТР), 4 – галловая кислота (ГК), 5 – лютеолин (Л)

Из рисунка 2 а) видно, что зависимости $-\ln(1-F)$ от t (где F – степень достижения равновесия, равная отношению обобщенного аналитического сигнала в состоянии равновесия (ΔA_{450}^p) и в момент времени t (ΔA_{450}^t)), описывающие внешнедиффузионное взаимодействие, линейны от 0 до 60 минут после начала взаимодействия для различных АО, что говорит о том что в этом промежутке времени внешний массоперенос АО к индикаторной системе вносит вклад в общую скорость процесса. Зависимости F от $t^{1/2}$, описывающие внутридиффузионное равновесие (рис. 2 б), также линейны с коэффициентами корреляции (R^2) > 0,99 вплоть до достижения равновесия (кроме зависимости для АК), т.е. массоперенос АО во внутренней структуре ПММ также вносит вклад в общую скорость взаимодействия, при этом наблюдается многостадийное взаимодействие АО с Cu(II) – Nc – ПММ.

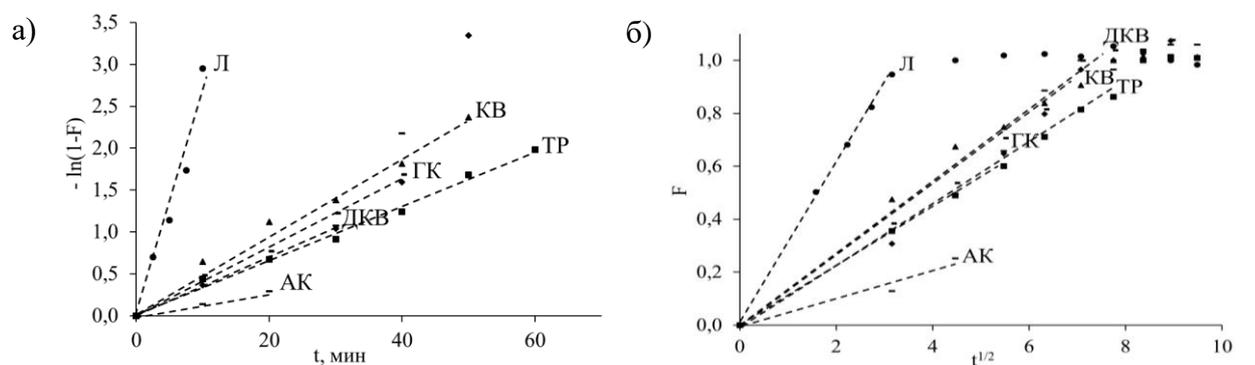


Рис. 2. Зависимости $-\ln(1-F)$ от времени t (а) и F от $t^{1/2}$ (б) при взаимодействии антиоксидантов с Cu(II) – Nc – ПММ

Для выяснения вклада химической стадии в скорость взаимодействия АО с $\text{Cu(II)} - \text{Nc} - \text{ПММ}$ кинетические кривые были обработаны с применением моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Взаимодействие АО с рассматриваемой системой лучше описывается моделью псевдо-первого порядка (рис. 3 а), так как линейные зависимости с высокими R^2 наблюдаются практически в течение всего исследуемого временного интервала, что говорит о том, что в общую скорость процесса вносит вклад окислительно-восстановительная реакция аналитов с $\text{Cu(II)} - \text{Nc} - \text{ПММ}$. Зависимости, полученные для модели псевдо-второго порядка (рис. 3 б), линейны на более поздних этапах взаимодействия, что, может быть, связано с вкладом в скорость межмолекулярного взаимодействия изучаемых АО.

При этом скорость взаимодействия АО с рассматриваемой системой зависит от количества электронов АО, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, скорости их отдачи при взаимодействии с окислителем, а также наличия гидроксильных групп в орто-положении в ароматическом кольце [3], что объясняет наибольшую скорость взаимодействия Л с $\text{Cu(II)} - \text{Nc} - \text{ПММ}$.

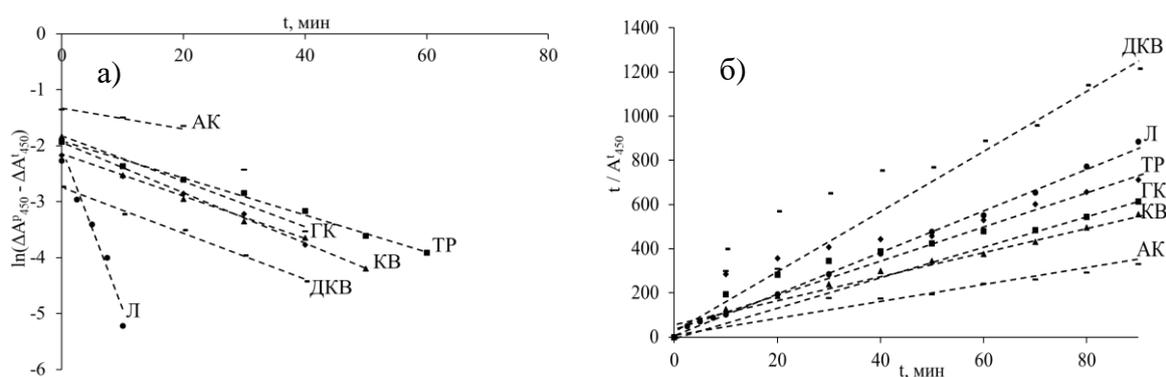


Рис. 3. Применение кинетических моделей псевдо-первого (а) и псевдо-второго (б) порядка при взаимодействии антиоксидантов с $\text{Cu(II)} - \text{Nc} - \text{ПММ}$

Заключение

Таким образом, математическая обработка кинетических кривых показала, что взаимодействие АО с $\text{Cu(II)} - \text{Nc} - \text{ПММ}$ протекает в смешаннодиффузионном режиме и наилучшим образом описывается моделью псевдо-первого порядка.

Список литературы

1. Дамзина А.А., Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В, Гавриленко М.А. Применение интервальных оценок суммарного содержания антиоксидантов для анализа соковой продукции методом CUPRAC с использованием системы $\text{Cu(II)} - \text{Nc} - \text{ПММ}$ // Аналитика и контроль. – 2023. – Т. 27. – № 2. – С. 90–100.
2. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания однотипных веществ (теория интегральных показателей). – Омск: Изд-во Ом. гос. ун-та, 2016. – 288 с.
3. Aрак R., Güçlü K., Ozyürek M., Karademir S.E. Novel Total Antioxidant Capacity Index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their Cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method // J. Agric. Food Chem. – 2004. – Vol. 52, № 26. – P. 7970–7981.

УДК 691.175.5/.8 + 669.891

**Получение многокомпонентных костных цементов на основе смеси гидрофосфата
и сульфата кальция и биосовместимых полимеров****Л.Е. Дмитриева, Р.Т. Садыков, Д.Н. Лыткина**

Научный руководитель: доцент, д.ф-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: lub_dmitrieva@mail.ru**Preparation of multicomponent bone cements based on a mixture of calcium hydrogen
phosphate, calcium sulfate and biocompatible polymers****L.E. Dmitrieva, R.T. Sadykov, D.N. Lytkina**

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: lub_dmitrieva@mail.ru

Abstract. *In this work, composite cements based on dicalcium phosphate anhydrous, calcium sulfate and biocompatible polymers: polyvinyl alcohol, polyethylene glycol and polyvinylpyrrolidone were synthesized and their physico-chemical properties were described*

Key words: *composite cements, dicalcium phosphate anhydrous, calcium sulfate, polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone*

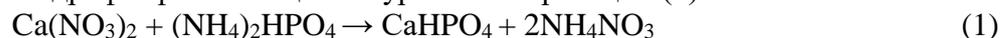
Введение

В сфере медицинских технологий существует интерес к решению проблемы восстановления костной ткани после различных повреждений, опухолей, остеопороза и других заболеваний. Для этой цели широко применяются костные заменители - материалы, способные заменить поврежденную или отсутствующую костную ткань. Среди перспективных материалов для создания костных заменителей можно выделить цементы, основанные на гидрофосфате кальция (ГФК), сульфате кальция и биосовместимых полимерах, таких как поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и поливинилпирролидон (ПВП). Гидрофосфат кальция отличается высокой биосовместимостью и хорошей растворимостью по сравнению с другими фосфатами кальция, что позволяет контролировать скорость высвобождения кальция и фосфора в организме [1]. Сульфат кальция, в свою очередь, быстро разлагается в составе костного цемента и выполняет роль закрепляющего компонента [2]. ПВС, ПЭГ и ПВП способствуют усилению механических свойств цемента и ускорению процесса его затвердевания. Более того, отсутствие токсичности у данных полимеров уменьшает возможность возникновения воспалительных реакций [3-5].

Данная работа направлена на создание композиционных цементных материалов, основанных на соединении гидрофосфата кальция, сульфата кальция и биосовместимых полимеров: поливинилового спирта, полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона, а также на исследование их морфологии поверхности и фазового состава.

Экспериментальная часть

Проведен синтез гидрофосфата кальция по уравнению реакции (1):



Смешали в химическом стакане растворы гидрофосфата аммония $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ (0,3 М) и тетрагидрата нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,5 М) при комнатной температуре, при этом соотношение в полученной смеси Ca/P составило 1/1, а значение pH составило 7. После чего подвергли его СВЧ обработке, выдерживали 48 часов, профильтровали и высушили. При смешивании порошков гидрофосфата кальция CaHPO_4 и полугидрата сульфата кальция

$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 80/20 (масс. %) и добавлением растворов полимеров (10 масс. %) для соотношения твёрдая/жидкая фаза 1/1 получили композиционные цементы [6].

Фазовый состав и структурные параметры исследовались на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении, при $2\theta = 3 - 100^\circ$, шаге 0.02° и напряжении съёма 40 кВ.

Морфологию элементного состава поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D с ускоряющим напряжением 10 кВ при увеличении в 1000 раз.

Результаты

Методом РФА установлено, наличие двух основных фаз композиционных материалов – гидрофосфата кальция и полугидрата сульфата кальция, полимеры находятся в аморфной фазе (рис. 1).

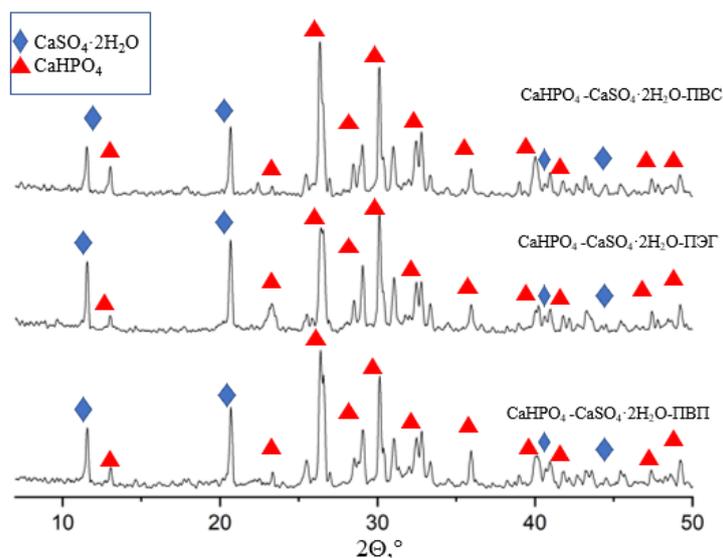


Рис. 1. Дифрактограммы композиционных цементов

Дифрактограммы указывают на наличие двух основных фаз композиционных материалов – гидрофосфат и полугидрат сульфата кальция, полимеры находятся в аморфной фазе. Размеры кристаллитов исходных соединений и композиционных цементов незначительно отличаются, что говорит о несущественном влиянии полимерной добавки на кристаллизацию смеси (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав композиционных материалов

Образец	Фазовый состав	ОКР, нм
$\text{CaHPO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-ПВС}$	CaHPO_4	33
	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37
$\text{CaHPO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-ПЭГ}$	CaHPO_4	32
	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34
$\text{CaHPO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-ПВП}$	CaHPO_4	31
	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30

При исследовании морфологии композиционных образцов было выяснено, что композиционные цементы обладают однородной структурой. Образцы представлены смесью тонких игольчатых и плоских пластинчатых частиц. Средний размер составил 14–15 мкм (рис.2).

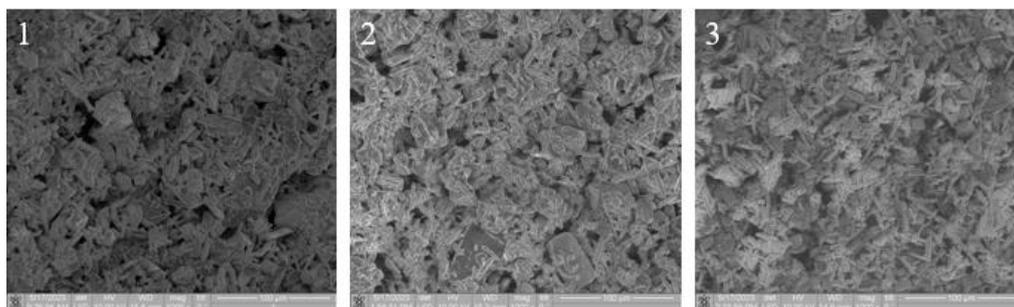


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности образцов: 1 – $\text{CaHPO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ПВС}$, 2 – $\text{CaHPO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-ПЭГ}$, 3 – $\text{CaHPO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-ПВП}$

Заключение

Были получены композиционные цементы на основе гидрофосфата кальция, сульфата кальция и полимерных растворов ПВС, ПЭГ и ПВП. С помощью метода рентгенофазового анализа было установлено, что основными фазами этих материалов являются гидрофосфат кальция и дигидрат сульфата кальция. Исследование морфологии поверхности показало, что структура материала однородна, что подтверждается распределением элементов по поверхности и средний размер частиц практически не изменяется.

Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования FSWM-2020-0037.

Список литературы

1. Mesgar Sh–M.A., Mohammadi Z., Rasouli–Disfani F. Bioactive monetite–containing whisker–like fibers reinforced chitosan scaffolds // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – Vol. 100, № 10. – P. 4719–4733.
2. Chen W.L., Keng C.C., Wei J.L. [et al.] Structure, properties and animal study of a calcium phosphate/calcium sulfate composite cement // Materials Science and Engineering: C. – 2014. – Vol. 37. – P. 60–67.
3. Paknahad A., Petre D.G., Leeuwenburgh S.C.G. [et al.] Interfacial characterization of poly (vinyl alcohol) fibers embedded in a calcium phosphate cement matrix: An experimental and numerical investigation // Acta biomaterialia. – 2019. – Vol. 96. – P. 582–593.
4. Michaela R., Jörg T., Jürgen G. [et al.] Highly flexible and degradable dual setting systems based on PEG-hydrogels and brushite cement // Acta biomaterialia. – 2018. – Vol. 79. – P. 182–201.
5. Teodorescu M., Bercea M. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2015. – Vol. 54, № 9. – P. 923–943.
6. Титова С.Д., Билль В.А., Садыков Р.Т., Лыткина Д.Н. Получение материалов для восстановления костных тканей на основе гидроксипатита и альгината натрия // Новые материалы и технологии в условиях Арктики : материалы VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, посвященной 30-летию высшего химического образования в Республике Саха (Якутия), 27-29 ноября 2023 г. – Якутск: Издательский дом СВФУ, 2023. – С. 205–206.

**Оптимизация методов синтеза фармацевтической субстанции
НИОХ-14 для производства**

О.Т. Дян, А.Ю. Толстоброва, В.В. Костин

Научный руководитель: П.А. Заикин

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 9, 630090

E-mail: dyan_ok@nioch.nsc.ru

Optimization of NIOCH-14 active pharmaceutical ingredient synthesis for production

O.T. Dyan, A.Y. Tolstobrova, V.V. Kostin

Scientific Supervisor: P.A. Zaikin

N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Russia, Novosibirsk, 9 Lavrentiev
ave., 630090

E-mail: dyan_ok@nioch.nsc.ru

Abstract. *In the present study, we report synthetic methods for Russian antipoxviral drug NIOCH-14 and its components, reagents A and B. The developed methods allow one to increase target compounds yield per reactor volume and decrease production time by using solvent-free methods and simplification of isolation and purification steps. The developed methods were carried out in 1 L reactor for reagents A and B. In case of NIOCH-14 the particle size distribution was also shifted towards bigger crystal sizes and process safety was increased by using non-flammable DMSO-water mixture as reaction medium.*

Key words: *active pharmaceutical ingredients, antipoxviral drugs, synthesis optimization, scale-up.*

Введение

Фторорганические соединения широко применяются в фармацевтической индустрии: по различным оценкам до 20 % фармсубстанций содержат один или несколько атомов фтора [1]. В 2022 году была объявлена чрезвычайная ситуация международного масштаба из-за вспышки оспы обезьян во многих странах мира. В этой связи возникла необходимость в наличии стратегического запаса противооспенных препаратов для подавления потенциально возможной повторной вспышки заболевания. НИОХ-14 — первый оригинальный отечественный фторсодержащий противооспенный препарат, разработанный в НИОХ СО РАН совместно с ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор», прошедший доклинические испытания и зарегистрированный в Министерстве здравоохранения России в 2022 году [2]. В настоящее время в НИОХ СО РАН завершается строительство комплекса чистых помещений 8 класса чистоты по ИСО для производства фармацевтической субстанции и лекарственного препарата НИОХ-14. Для производства фармацевтической субстанции необходима разработка масштабируемых методов производства НИОХ-14 и его компонентов.

Экспериментальная часть

В работе использовались реагенты из коммерческих источников без дополнительной очистки. ЯМР-спектры ^1H и ^{19}F зарегистрированы на приборах AV-300 и AV-400 фирмы Bruker. Анализ чистоты продуктов методом ГЖХ проводили на газовом хроматографе Interlab «Маэстро-2» с колонкой Agilent Technologies HP5. Анализ чистоты продуктов методом ВЭЖХ проводили на хроматографе Interlab «Маэстро» с колонкой Anpel, Athena C18-WP, $250 \times 4,6$ мм, 5 мкм.

Результаты

Синтез НИОХ-14 проводится из реагентов А и Б, которые в свою очередь образуются взаимодействием циклогептатриена с малеиновым ангидридом и метил *n*-трифторметилбензоата с гидразин гидратом соответственно (Рис. 1).

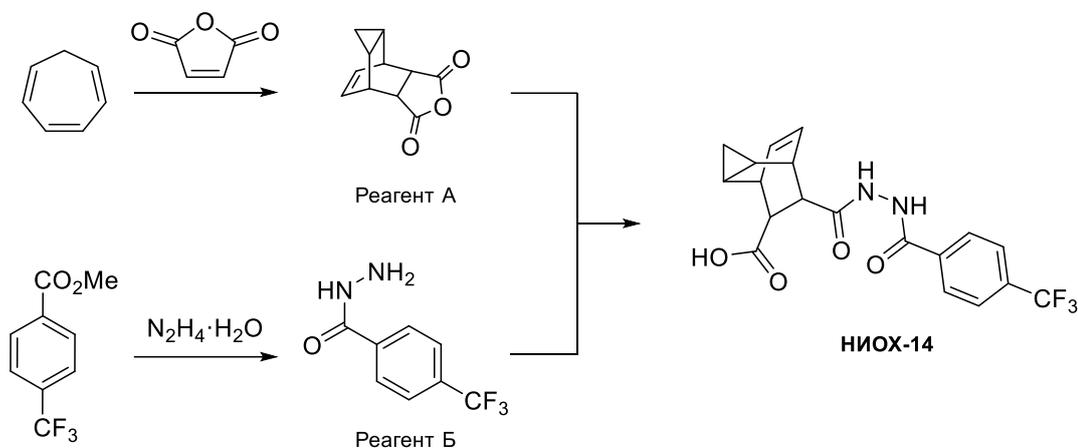


Рис. 1. Синтетическая схема получения НИОХ-14

По литературным данным реагент А синтезируется кипячением циклогептатриена и малеинового ангидрида в ароматических растворителях (толуол, ксилол, смесь ксилолов) в течение 10–18 часов с последующим фильтрованием выпавшего осадка продукта и его промыванием на фильтре либо перекристаллизацией. Основным недостатком данного метода является длительное время синтеза и низкий выход с единицы объёма реактора (~90 г/л). Проведение реакции без растворителя позволяет получать реагент А за меньшее время с большей эффективностью (Таблица 1). В отсутствие растворителя реакционная смесь при охлаждении застывает в виде твёрдого агломерата, что затрудняет её выгрузку из реактора и дальнейшую обработку. Добавление небольшого количества соразтворителя перед охлаждением реакционной смеси позволяет получить продукт в виде подвижной смеси.

Таблица 1

Сравнение методов синтеза реагента А

Метод синтеза	Выход с 1 л реактора, кг	Чистота по ГЖХ, %	Расход сырья, кг/кг продукта
Кипячение в толуоле (16 ч)	0,09	99,0	7,2
Без растворителя (90 °С, 6 ч)	0,76–0,80	97,9	2,3
Без растворителя (90 °С, 6 ч), добавление соразтворителя перед охлаждением	0,76–0,80	98,5–98,9	2,4

Литературный метод синтеза реагента Б предполагает кипячение метил *n*-трифторметилбензоата с избытком гидразин гидрата в изопропанолe с последующими осаждением, фильтрованием, промыванием продукта на фильтре либо его перекристаллизацией из спиртов. Аналогично предыдущему случаю, проведение реакции без растворителя позволяет увеличить выход продукта с литра реактора и уменьшить расход сырья. Дополнительно расход сырья сокращается за счёт использования 1 экв. гидразин гидрата (Табл. 2).

Таблица 2

Сравнение методов синтеза реагента Б

Метод синтеза	Выход с 1 л реактора, кг	Чистота по ГЖХ, %	Расход сырья, кг/кг продукта
Кипячение в изопропанолe (4 ч), 4 экв. $N_2H_4 \cdot H_2O$	0,28	98,0	11,6
Без растворителя (85–90 °С, 6 ч), 1 экв. $N_2H_4 \cdot H_2O$, добавление соразтворителя перед охлаждением	0,71–0,74	96,6–96,9	4,9

Синтез НИОХ-14 проводится выдержкой смеси реагентов А и Б в этаноле. Ввиду нестабильности субстанции НИОХ-14 в растворе все стадии её получения проводятся при температуре 2–10 °С, включая фильтрование осадка продукта. Малый размер частиц осадка ($D_{50} < 5$ мкм) затрудняет фильтрование продукта. Замена растворителя на ДМСО с последующим осаждением продукта водой позволяет получать субстанцию НИОХ-14 при комнатной температуре с увеличенным размером частиц осадка ($D_{50} > 12$ мкм), что существенно упрощает синтез и обработку продукта (Таблица 3). Также использование ДМСО в качестве растворителя позволяет повысить безопасность производства за счёт его меньшей огнеопасности.

Таблица 3

Сравнение методов синтеза субстанции НИОХ-14

Метод синтеза	D_{50} , мкм	Выход с 1 л реактора, кг	Чистота по ВЭЖХ, %	Расход сырья, кг/кг продукта
Выдержка в этаноле (4 ч), все операции при охлаждении до 2–10 °С	4,92	0,19	96,5	6,4
Выдержка в ДМСО (4 ч), разбавление водой, комнатная температура 19–23 °С	12,2	0,14	97,1	16,2

Заключение

В результате проведенных исследований разработаны оптимизированные синтезы фармацевтической субстанции НИОХ-14 и её компонентов. Для реагентов А и Б был увеличен выход продукта с единицы объёма реактора и сокращён расход сырья за счёт проведения синтеза без растворителя. В случае субстанции НИОХ-14 оптимизация условий синтеза позволила упростить аппаратную схему производства, улучшить гранулометрические характеристики продукта, а также повысить безопасность производства за счёт замены растворителя. Конечная чистота продуктов во всех случаях соответствует требованиям проекта нормативной документации.

Список литературы

- Inoue M., Sumii Y., Shibata N. Contribution of organofluorine compounds to pharmaceuticals // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5, № 19. – P. 10633–10640
- Mazurkov O., Kabanov A., Shishkina L. et al. New effective chemically synthesized anti-smallpox compound NIOCH-14 // Journal of General Virology. – 2016. – Vol. 97, № 5. – P. 1229–1239.

УДК 541.64

**Изучение параметров для синтеза наночастиц полилактид-со-гликолида
иммобилизованных рифампицином**Н.А. Ессентаева, А.Р. Галиева

Научный руководитель: асоц. профессор, к.х.н. Т.С. Жумагалиева

Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова

Казахстан, г. Караганда, ул. Муканова 41, 100024

e-mail: naz.yessentayeva92@gmail.com**Study of parameters for the synthesis of polylactide-co-glycolide nanoparticles
immobilized with rifampicin**N.A. Yessentayeva, A.R. Galiyeva

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. T.S. Zhumagaliyeva

E.A. Buketov Karaganda University, Kazakhstan, Karaganda, Mukanov str. 41, 100024

e-mail: naz.yessentayeva92@gmail.com

Abstract. *In this study, we investigate method for obtaining of polylactide-co-glycolide (PLGA) polymeric nanoparticles with the anti-tuberculosis drug, rifampicin, by double emulsion method. Polymeric nanocarriers were synthesized by modifying key parameters including the choice of organic solvent, drug-to-polymer ratio, and concentration of surfactant. The analysis carried out allowed to determine the synthesis parameters to ensure the production of nanoparticles with desired characteristics such as size and polydispersity. The size of obtained nanoparticles varied from 98 to 451 nm, and PDI was in range of 0,046–0,556. The obtained nanoparticles show potential as an innovative drug delivery system for effective treatment of tuberculosis.*

Key words: *nanoparticles, polylactide-co-glycolide, rifampicin, anti-tuberculosis drugs.*

Введение

Использование полимеров в медицине открывает широкие перспективы в области доставки лекарств. На сегодняшний день широко используются различные полимеры, включая полиэтиленгликоль (PEG), полимолочную кислоту (PLA), бычий и человеческий сывороточный альбумин [1]. Эти полимеры часто применяются для формирования наночастиц, которые могут эффективно доставлять лекарственные препараты в организм, обеспечивая контролируемую и целенаправленную терапию. Одним из полимеров, который применяется в данном направлении является полилактид-со-гликолид (PLGA). PLGA – сополимер молочной и гликолевой кислоты, он хорошо переносится организмом и безвреден для человеческого здоровья и был одобрен Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (FDA) для медицинского использования [2]. Особенно важным является его применение для транспортировки противотуберкулезных препаратов. PLGA обладает уникальными свойствами, такими как биосовместимость, биоразлагаемость и возможность контролировать скорость высвобождения лекарственных веществ [2, 3]. Эти характеристики делают его идеальным материалом для создания носителей лекарств, способных обеспечить стабильную и контролируемую доставку рифампицина в организм, что критически важно для эффективного лечения туберкулеза.

В связи с этим, изучение условий синтеза наночастиц PLGA, загруженных рифампицином, представляет собой важный этап для обеспечения эффективной доставки противотуберкулезного препарата. Этот процесс включает в себя оптимизацию параметров формирования наночастиц. Оптимальные условия синтеза позволят создать наночастицы с желаемым размером, высокой эффективностью загрузки рифампицина и контролируемой скоростью высвобождения препарата, что существенно повысит эффективность лечения туберкулеза и снизит риск развития резистентности к препарату.

Целью данного исследования является создание и исследование физико-химических характеристик наночастиц PLGA и их иммобилизация противотуберкулезным препаратом «Рифампицин», с высокой степенью загрузки и связывания лекарственного препарата, а также высоким выходом НЧ. В ходе исследования было исследовано влияние различных параметров, таких как молекулярная масса полимера, соотношение полимера и рифампицина, вид ПАВ, концентрация ПАВ, вид органического растворителя, мощность и продолжительность гомогенизации, а также соотношение водной и органической фазы.

Экспериментальная часть

Наночастицы PLGA, содержащие рифампицин, были получены методом двойной эмульсии [2, 3]. Процедуру можно описать следующим образом, предварительно указанное количество рифампицина и PLGA растворили в 5 мл дихлорметана, далее данный раствор эмульгировали в течении 1 минуты на ультразвуковом гомогенизаторе (BandelinSonopuls HD 2070, BandelinElec., Germany). Далее в полученный раствор добавили к водному раствору ПАВ с разной концентрацией и гомогенизировали на ультразвуковом гомогенизаторе при заданной мощности. После эмульгирования полученную эмульсию перемешивали на магнитной мешалке до испарения органического растворителя. Полученные наночастицы были выделены центрифугированием в течение 20 минут при 15000 об/мин. В конце, наночастицы промывали дистиллированной водой для удаления остатков поверхностно-активного вещества, а затем высушивали.

Средний размер наночастиц измеряли методом динамического рассеяния света с использованием анализатора размера частиц (Zetasizer NanoZS90, Malvern Instruments Limited, Вустершир, Великобритания).

Результаты

Туберкулез – это хроническое инфекционное заболевание, вызываемое бактерией *Mycobacterium tuberculosis*. Хотя это заболевание наиболее известно своим воздействием на легкие, оно также может оказывать влияние на другие органы и системы организма. Согласно данным Всемирной организации здравоохранения, только в 2019 году число заболевших составило около 10 миллионов человек, из которых около 1,4 миллиона умерли [4]. Рифампицин является препаратом первой линии для лечения туберкулеза, особенно его острой и распространенной формы. Однако он может вызывать различные побочные эффекты, включая гепатотоксичность и нейротоксичность [4].

Для снижения этих эффектов и преодоления резистентности к рифампицину исследователи обратили внимание на использование полимерных композитов для доставки лекарств. Наночастицы представляют собой один из таких подходов, позволяющих доставлять препараты непосредственно к месту инфекции, что снижает их токсичность для организма и повышает эффективность лечения.

В ходе исследования, мы изучили влияние различных параметров, на характеристики полученных наночастиц и были подобраны оптимальные условия синтеза наночастиц с оптимальными характеристиками. Полученные наночастицы имеют средний размер наночастиц находится в диапазоне 98–451 нм, а значение индекса полидисперсности в интервале 0,020–0,556. Было замечено, что средний размер наночастиц растет с увеличением соотношения лекарства и полимера, кроме того, средний размер наночастиц уменьшается при увеличении мощности и продолжительности гомогенизации. Средний размер и значение индекса полидисперсности наночастиц, полученных при оптимизации, был равен 217 нм и 0,033 соответственно (рис. 1).

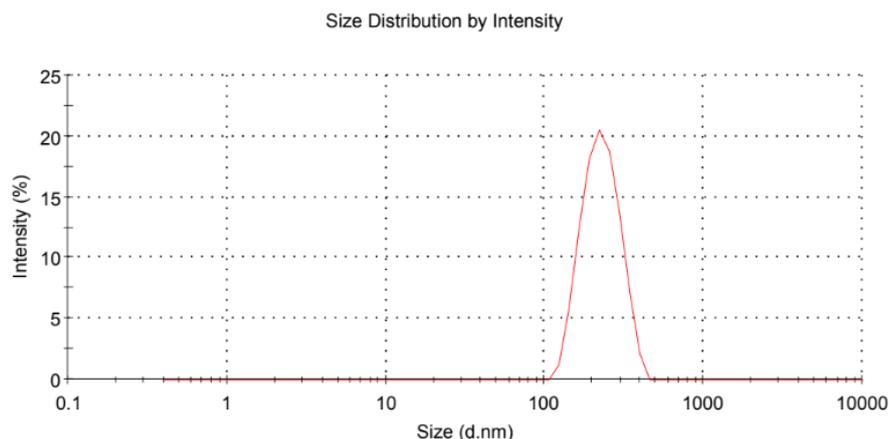


Рис. 1. Распределение по размерам наночастицполилактид-со-гликолида, загруженных рифампицином

Заключение

Таким образом, применение полимера полилактида-со-гликолида в качестве материала для создания наночастиц представляет эффективный подход к транспортировке противотуберкулезного препарата «Рифампицин». Данный метод помогает получить наночастицы PLGA, загруженные рифампицином, с желаемым размером, с высокой загрузкой рифампицина. Полученные наночастицы обеспечивают контролируемую и длительную доставку рифампицина. Это позволяет уменьшить частоту приема препарата и снизить его токсичность, что особенно важно в лечении туберкулеза и способствует увеличению эффективности терапии и снижению риска развития резистентности к препарату.

Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан № АП14871344 "Разработка коллоидных систем доставки лекарств на основе биополимеров для химиотерапии туберкулеза".

Список литературы

1. Galiyeva A., Daribay A., Tazhbayev Y. Human Serum Albumin Nanoparticles: Synthesis, Optimization and Immobilization with Antituberculosis Drugs // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, № 13. – Article 2774.
2. Turk T.S., Bayindir Z.S., Badilli U. Preparation of polymeric nanoparticles using different stabilizing agents // *J. Fac. Pharm, Ankara* – 2012. – Vol. 38, № 4. – P. 257–268.
3. Keum C.G., Noh Y.W., Baek J.S. Practical preparation procedures for docetaxel-loaded nanoparticles using polylactic acid-co-glycolic acid // *Int. J. Nanomedicine* – 2011. – Vol. 6. – P. 2225–2234.
4. Tazhbayev Y., Galiyeva A., Zhumagaliyeva T., Burkeyev M., Karimova B. Isoniazid-Loaded Albumin Nanoparticles: Taguchi Optimization Method // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, № 21. – Article 3808.

УДК 54.056

Исследование получения системы адресной доставки белковых объектов на основе наночастиц хитозана с хемосорбированным нанесением объекта**М.Д. Загвозкин¹, Э.Е. Черникова¹, А. Брусевич²**Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина¹; доцент, к.х.н. С.А. Уласевич²¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634045²Национальный исследовательский университет ИТМО, Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101E-mail: maximprimakv4@gmail.com**Research on obtaining a system for targeted delivery of protein objects based on chitosan nanoparticles with chemisorbed object application****M.D. Zagvozhkin¹, E.E. Chernikova¹, A. Brussevich²**Scientific Supervisors: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzhina¹; Assoc. Prof., Dr. S.A. Ulasevich²¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634045²ITMO University, Russia, St. Petersburg, Kronverksky pr., 49, 197101E-mail: maximprimakv4@gmail.com

Abstract. *The aim of the present work was to obtain particles based on chitosan activated by rigid cross-linking and chemisorbed bovine serum albumin, to confirm the chemisorption process both qualitatively and quantitatively, and to evaluate quantitatively the release of protein fragments of bovine serum albumin in phosphate buffer medium with pH 5.5 and pH 7.4. The subsequent aim of the study is to investigate the physicochemical and biological properties of chitosan-based materials for the delivery of protein molecules into the cancer cell environment.*

Key words: *Chitosan, bovine serum albumine, terephthalaldehyde, UV/Vis spectrophotometry*

Введение

Системы доставки лекарств на основе наночастиц продемонстрировали множество преимуществ в лечении рака, таких как хорошая фармакокинетика, точное нацеливание на опухолевые клетки, снижение побочных эффектов и лекарственной устойчивости. Наночастицы, используемые в системах доставки лекарств, обычно разрабатываются или выбираются на основе их размера и характеристик в соответствии с патофизиологией опухолей. Механически наноносители в терапии рака нацеливаются на опухолевые клетки за счет эффекта переноса наночастиц и эффекта позиционирования таргетного вещества после поглощения. Затем они высвобождают лекарственные вещества в опухолевые клетки, чтобы вызвать их гибель [1].

Одними из носителей биологических объектов выступают поликатионы, где хитозан выступает одним из наиболее часто используемых. Поликатионы – высокомолекулярные соединения из положительно заряженных органических мономеров. В растворе они самопроизвольно образуют комплексы-наночастицы с отрицательно заряженными нуклеиновыми кислотами – полиплексы. Полиплексы способны проникать в клетку по пути эндоцитоза, где разрушают мембрану лизосом за счет сдвига pH внутри органоида. Несмотря на сильное взаимодействие хитозана с биологическими молекулами, в частности с РНК, модификация полимера по гидроксильной группе (С-3) и аминогруппе (С-2) гидрофобными молекулами жирных или желчных кислот повышает сродство полимера к клеточной мембране и одновременно ослабляет взаимодействие с РНК [2].

Целью настоящей работы было получение частиц на основе хитозана, активированного жесткой сшивкой и хемосорбированного бычьим сывороточным альбумином, качественное и количественное подтверждение процесса хемосорбции и количественная оценка высвобождения белковых фрагментов бычьего сывороточного альбумина в фосфатной буферной среде с pH 5,5 и pH 7,4.

Экспериментальная часть

В ходе лабораторного синтеза были использованы: хитозан низкомолекулярный ($[C_{12}H_{22}O_8N_2]_n$), кальций хлористый ($CaCl_2$), натрия гидрофосфат двенадцативодный ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$), раствор бычьего сывороточного альбумина 7,5 % (ММ = 69 кДа), натрия гидроксид (NaOH), терефталевый альдегид ($C_8H_6O_2$), дистиллированная вода.

На первой стадии производились приготовления 10 % раствора $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и 0,5 % раствора низкомолекулярного хитозана в 0,5 % водном растворе уксусной кислоты. Далее раствор хитозана медленно прикапывали через делительную воронку в раствор $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ при постоянном перемешивании. После смешения готовый раствор доводили до pH=10 водным раствором NaOH и размешивали 20 минут на магнитной мешалке.

Для активации и жесткой сшивки хитозана использовали терефталевый альдегид. Готовили водный раствор терефталевого альдегида с концентрацией 2,5 мг/мл при нагревании и постоянном перемешивании, после чего добавляли к подщелоченному раствору хитозана. Полученный раствор перемешивали в течение 1 часа при температуре 50 °С. Полученный коллоидный раствор промывали 4 раза дистиллированной водой и фильтровали на вакуумной установке. Последней стадией синтеза был отбор полученных частиц хитозана и вымачивание в водном растворе бычьего сывороточного альбумина (БСА) при соотношении альбумина к воде равным 1 к 1. Схема получения частиц представлена на рисунке 1.

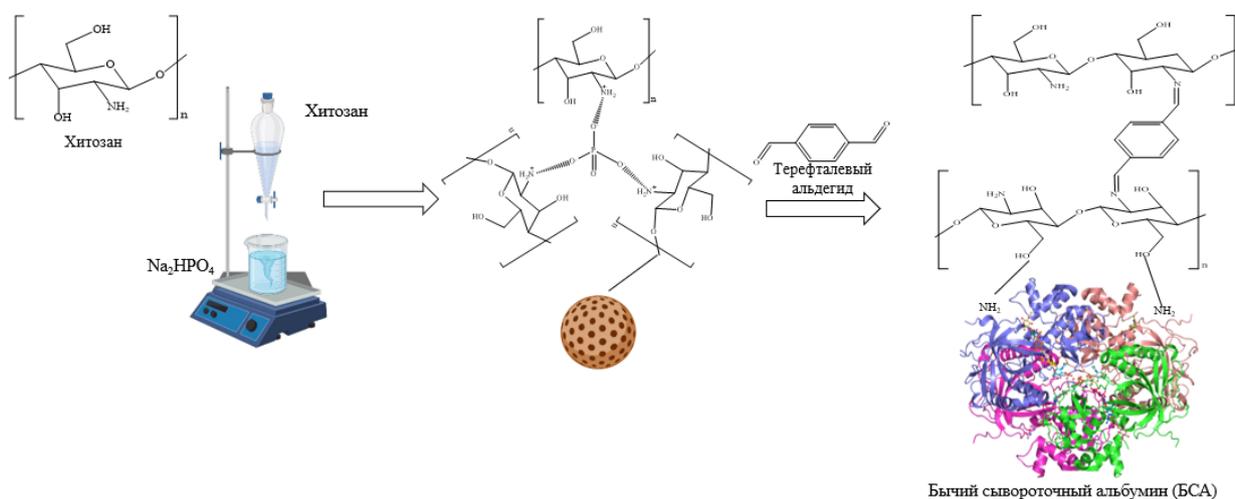


Рис. 1. Схема получения частиц хитозана для последующего вымачивания в растворе альбумина

Результаты

На рисунке 2 представлены данные о возможности присоединения родамина Б в качестве красителя для белка.

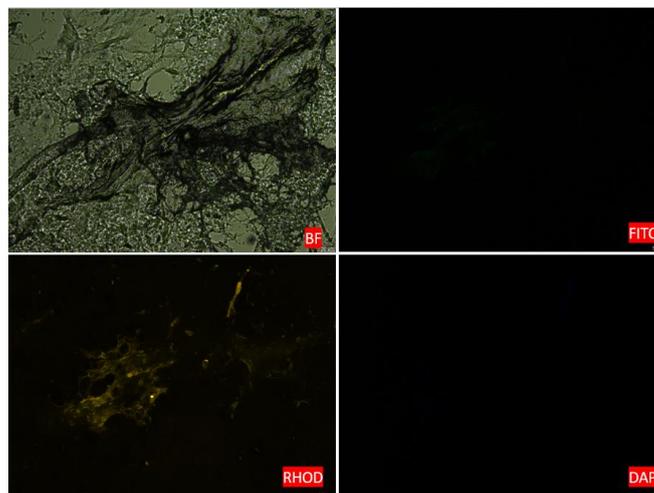


Рис. 2. Флуоресцентные снимки окрашенного хитозана при различных длинах волн

Исследование, проводимое методом флуоресцентной микроскопии (LEICA DMi8, USA), показало возможность использования родамина Б в качестве окрашивающего (помечающего) реагента для целевых белковых объектов. На рисунке 3 представлены данные о распределении меченного БСА по поверхности частиц хитозана при различных длинах волн.

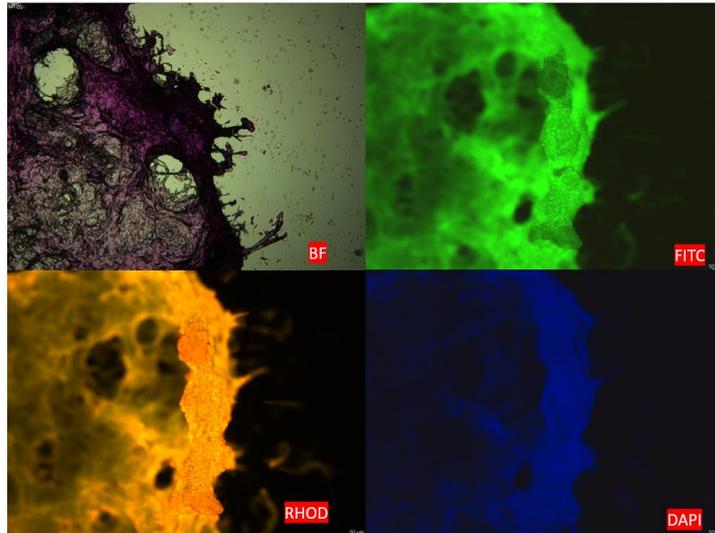


Рис. 3. Флуоресцентные снимки частиц хитозана с меченым БСА при различных длинах волн

Распределение согласуется с предполагаемым: при хемосорбированном нанесении белковых объектов происходит распределение объекта по всей поверхности частицы (конгломерата частиц).

Согласно исследованиям кинетики спектрофотометрическим методом анализа (Microvolume UV/Vis (Nano) spectrophotometer (SP-MUV1000, Bioevopeak Co. Ltd.)), высвобождение БСА с поверхности хитозановых частиц (конгломератов частиц) происходит равномерно со всей поверхности. Процент загрузки, оцениваемый по смывочным водам, составил 91,7 %. Высвобождение более 20 % загруженного белка происходит менее чем за 6 часов при pH 7,4, и менее чем за 2 часа при pH 5,5. Порядок реакции высвобождения составил 0,4277 ($R^2 = 0,87$) и 0,3512 ($R^2 = 0,78$) при pH 7,4 и 5,5, соответственно.

Заключение

В ходе исследования были синтезированы частицы хитозана и нанесен БСА в качестве биологического объекта. Данные флуоресцентного анализа показывают распределение белка по всей поверхности конгломерата частиц с особенно высокую концентрацией по краям. Анализ кинетики высвобождения показал высокую скорость высвобождения объекта в первые сутки.

Список литературы

1. Dadwal A., Baldi A., Kumar Narang R. Nanoparticles as carriers for drug delivery in cancer // *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. – 2018. – V. 46. – P. 295–305.
2. Navarro G., Pan J., Torchilin V.P. Micelle-like nanoparticles as carriers for DNA and siRNA // *Molecular pharmaceutics*. – 2015. – V. 12, № 2. – P. 301–313.

УДК 544.478-03

**Pt-Ga катализаторы на основе высокопористого оксида кремния MCM-41
для дегидрирования пропана**А.В. Зубков, Т.А. Бугрова, Е.В. Евдокимова

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050E-mail: zubkov.chem@gmail.com**Pt-Ga catalysts based on highly porous silica MCM-41 for propane dehydrogenation**A.V. Zubkov, T.A. Bugrova, E.V. Evdokimova

Scientific Supervisor: Ph.D., G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zubkov.chem@gmail.com

Abstract. Highly porous SiO_2 supports with the MCM-41 structure were synthesized by template method. Pt-Ga catalysts for propane dehydrogenation were obtained using the impregnation method. The structure of the synthesized samples was studied by low-temperature nitrogen adsorption and X-ray phase analysis (XRD), and the properties of catalyst reduction were studied by temperature-programmed reduction in hydrogen (TPR- H_2). The catalytic properties were studied in the reaction of propane dehydrogenation, and the influence of hydrogen in the composition of the reaction mixture was studied. It has been shown that the addition of hydrogen into the reaction mixture leads to an increase in the stability and activity of platinum catalysts.

Key words: MCM-41, Pt-Ga catalysts, dehydrogenation, propane, propylene

Введение

Каталитическое неокислительное дегидрирование пропана (ДГ) в пропилен является востребованным процессом для химической промышленности, что связано с интенсивным ростом спроса на пропилен. По объему производства пропилен занимает второе место после этилена в химической промышленности и используется для получения полипропилена, полиакрилонитрила, акролеина, оксида пропилена, акриловой кислоты, глицерина и других ценных органических соединений. Алюмохромовые ($\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) и платино-оловянные ($\text{Pt-SnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) катализаторы являются основными коммерческими катализаторами дегидрирования $\text{C}_3\text{-C}_5$ алканов. Недостатком алюмохромовых катализаторов является содержание в них токсичного Cr(VI), а платино-оловянные катализаторы являются дорогостоящими [1].

Биметаллическая комбинация Pt-Ga представляет собой перспективную каталитическую систему, поскольку оба компонента могут проявлять активность в реакции дегидрирования пропана. Кроме того, в результате добавления галлия повышается дисперсность частиц платины и стабильность каталитической системы. Основным недостатком при использовании оксида алюминия в качестве носителя является относительно высокая кислотность поверхности, что приводит к снижению селективности по целевым продуктам и дезактивации катализатора из-за образования кокса. Приведенные выше факты показывают, что создание новых носителей и катализаторов дегидрирования пропана является актуальным направлением.

Мезопористые материалы на основе диоксида кремния, такие как SBA-3, SBA-15, MCM-41 и цеолиты, вызывают повышенный научный интерес для возможного их использования в качестве носителей катализаторов из-за высоких значений удельной поверхности и упорядоченной мезопористой (поры размером 3-8 нм) структуры. Катализаторы, полученные на основе оксиднокремниевых мезопористых материалов,

характеризуются низкой кислотностью поверхности, в отличие от оксида алюминия, что является важным фактором, влияющим на селективность в процессах дегидрирования углеводородов [2]. При работе с нанесенными частицами платины одной из основных задач является предотвращение их агрегации под воздействием высоких температур в условиях каталитических реакций. Возможным подходом при синтезе катализаторов на основе мезопористых материалов может быть формирование упорядоченной мезопористой структуры, содержащей внедренные наночастицы оксида галлия и платины, обладающие при этом высокой дисперсностью.

В данной работе проведён синтез и исследование Pt-Ga катализаторов на основе высокопористого носителя MCM-41 для использования в реакции дегидрирования пропана. Рассматривается роль особой пористой структуры материала MCM-41 в стабилизации нанесённых компонентов и их каталитических свойства в неокислительном дегидрировании пропана в присутствии и отсутствии водорода в исходной реакционной смеси.

Экспериментальная часть

Синтез MCM-41 проводили из жидкого стекла – нестехиометрического силиката натрия (силикатный модуль $\text{SiO}/\text{NaO} = 2,94$, «Промстеклоцентр») в щелочной среде с использованием цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) в качестве темплата. Рассчитанное количество ЦТАБ растворяли в воде (ЦТАБ: $\text{H}_2\text{O} = 1:4200$), добавляли навеску жидкого стекла при постоянном перемешивании, затем подвергали гидротермальной обработке при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. После этого полученный осадок фильтровали, промывали водой до нейтрального значения pH и подвергали прокаливанию при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч.

Серия катализаторов Pt/MCM-41 была приготовлена методом пропитки. Пропиточный раствор готовили из H_2PtCl_6 с расчётом на получение 1 мас. % платины в катализаторе. Для синтеза серии катализаторов $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ готовили пропиточный раствор из нитрата галлия (III) с расчётом на 9 мас. % оксида галлия (III) в катализаторе. Сушили полученный образец при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в горячем сушильном шкафу. Затем для получения серии Pt-Ga/MCM-41 была проведена пропитка $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ образцов водным раствором H_2PtCl_6 с расчётом на получение 1 мас. % платины в катализаторе. После пропитки катализаторы сушили при $120\text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливали при $500\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $3^\circ/\text{мин}$ в атмосфере воздуха.

Результаты

Изучение пористой структуры катализаторов проводили по данным низкотемпературной адсорбции азота. Изотерма для образца MCM-41 относится к IVb типу, что характерно для высокоупорядоченных мезопористых материалов и подтверждает получение материала со структурой MCM-41. Значения величины удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) для исходного носителя MCM-41 составляет $1080\text{ м}^2/\text{г}$, а для полученных катализаторов $S_{\text{БЭТ}}$ варьируются от 512 до $842\text{ м}^2/\text{г}$. Последовательное нанесение активных компонентов ведет закономерному к снижению удельной поверхности, объёма и диаметра пор, вследствие распределения вводимых компонентов в порах носителя.

Из данных РФА для Pt-Ga катализаторов, следует, что образцы характеризуются наличием фаз аморфного диоксида кремния и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Все Pt-содержащие образцы характеризуются наличием металлических частиц платины, также наблюдается уширение рефлексов платины у основания, что может указывать на формирование мелких частиц платины размером менее 3 нм, локализованных в порах MCM-41.

Согласно результатам метода ТПВ- H_2 , для катализаторов на основе MCM-41 присутствие платины увеличивает восстанавливаемость оксида галлия и приводит к сдвигу температуры восстановления оксида галлия в область меньших температур, что указывает на наличие взаимодействия между Pt- и Ga-содержащими фазами и может приводить к образованию сплавных Pt-Ga частиц в восстановительных условиях катализа.

На рисунке 1 представлены результаты конверсии пропана и селективности по пропилену полученных катализаторов на основе МСМ-41. Каталитические исследования проводились в реакции дегидрирования пропана при 550 и 600 °С. Для проведения эксперимента использовали две реакционные смеси: первая смесь состояла из $C_3H_8:N_2 = 15:85$, вторая смесь содержала водород $C_3H_8:N_2:H_2 = 15:10:75$. Из полученных данных видно, что присутствие водорода в реакционной смеси приводит к увеличению стабильности катализатора Pt/МСМ-41 в течение 3 циклов реакция-регенерация. Образец Pt/МСМ-41 характеризуется высоким значением конверсии более 30 %, что можно объяснить высокими значениями удельной поверхности катализатора и наличием мелких частиц, что согласуется с предположением из результатов РФА. Для катализаторов Pt-Ga/МСМ-41 характерна более высокая селективность 95–99 % в течение 3 циклов. Катализатор $Ga_2O_3/МСМ-41$ практически не проявлял активность в реакции дегидрирования. Использование реакционной смеси, содержащей водород, ведет к увеличению активности катализаторов, содержащих только Pt и понижению активности Pt-Ga систем.

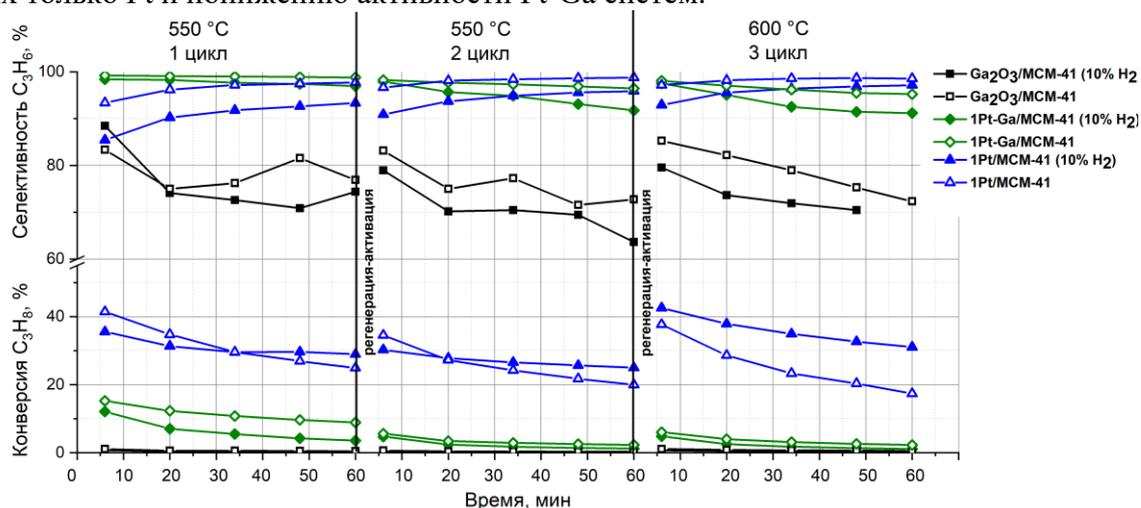


Рис. 1. Зависимости конверсии пропана и селективности по пропилену полученных катализаторов на основе МСМ-41 от времени реакции дегидрирования при 550 и 600 °С в течение трех циклов реакция-регенерация

Заключение

В результате проведенных исследований разработанный подход продемонстрировал возможность получения носителей на основе МСМ-41, характеризующихся упорядоченной мезопористой структурой. Эти материалы перспективны в качестве носителей для катализаторов (в том числе процессов дегидрирования легких парафинов) благодаря открытой пористой структуре и большой удельной поверхности.

Работы выполнены при финансовой поддержке государственного задания Минобрнауки РФ (проект FSWM-2020-0037).

Список литературы

1. Searles K., Chan K.W., Mendes Burak J.A., Zemlyanov D., Safonova O., Copéret C. Highly productive propane dehydrogenation catalyst using silica-supported Ga–Pt nanoparticles generated from single-sites // J. Am. Chem. Soc. – 2018. – Vol. 140. – P. 11674–11679.
2. Al-Awadi A.S., El-Toni A.M., Al-Zahrani S.M., Abasaed A.E., Khan A. Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Chromium Oxide Deposited on Titania–Silica Mesoporous Nanocomposite for the Ethane Dehydrogenation with CO_2 // Crystals. – 2020. – Vol.10, № 4. – Article number 322.

Получение пористых композиционных материалов для восстановления костных тканей, модифицированных аминокислотами**А.Б. Зубовская, Р.Т. Садыков, Д.Н. Лыткина**

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050E-mail: arnvrnes@gmail.com**Porous biocomposites containing amino acids for bone tissue regeneration****A.B. Zubovskaya, R.T. Sadykov, D.N. Lytkina**

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: arnvrnes@gmail.com

Abstract. *The purpose of this study was to improve the biocompatibility of composites based on polylactid acid and glycine for bone tissue regeneration. We treated the composites with either polylactic acid or glycine. Scaffolds surface morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM) techniques. The functional groups present in the samples have been identified by infrared spectroscopy. The phase composition was determined by X-ray diffraction. Metabolic activity was assessed using Alamar Blue (resazurin) assay.*

Key words: *hydroxyapatite, glycine, composite material, structural analysis, infrared spectroscopy.*

Введение

Материалы для регенерации костей должны ускорять срастание, резорбироваться и обеспечивать замену имплантата новой костной тканью. Костная ткань представляет собой минерал-биополимерный композит, состоящий из фосфатов кальция, интегрированных в коллагеновый матрикс. Сополимеры молочной и гликолевой кислоты (СЛГ) являются перспективными материалами для регенерации, улучшающие биосовместимость. Исследование модификации гидроксиапатита (ГА) аминокислотами, входящими в коллаген, представляет интерес, так как может улучшить биосовместимость и способствовать остеогенезу [1]. Целью исследования является создание композиционных материалов на основе ГА и сополимера лактида-гликолида, модифицированных глицином (Gly), и изучение их свойств.

Экспериментальная часть

Синтез гидроксиапатита осуществляли жидкофазным методом с использованием СВЧ-излучения. Сополимер лактид-гликолид получали методом ионной полимеризации с раскрытием цикла из L-лактида и гликолида. Композиты получали согласно лабораторному регламенту, соответствующему патенту [2]. Полученный пористый керамический каркас из гидроксиапатита высушивали на воздухе. Далее получали 3 серии образцов: ГА+СЛГ, ГА+СЛГ+Gly, ГА+Gly. Для получения композитов с аминокислотой в составе пористый материал ГА погружали в 2 % раствор глицина на 12 ч. и далее высушивали на воздухе. Идентификацию фазового состава образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000. Химический состав и структура были определены методом ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet 5700 с приставкой НПВО в диапазоне 4000–500 см⁻¹. Морфологию поверхности композитов наблюдали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi TM – 3000. Исследования *in vitro* проведены с использованием методик выделения и посева макрофагов человека с последующим исследованием цитотоксичности с индикатором Alamar Blue.

Результаты

Методом ИК-спектроскопии установлено, что образцы содержат полосы, отвечающие колебаниям связей $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\delta(\text{C}-\text{C})$ в структуре СЛГ, а также $\delta(\text{P}-\text{O})$ и $\nu(\text{P}-\text{O})$, входящих в структуру ГА.

В композитах фаза гидроксиапатита присутствует во всех трех образцах (рис. 1). Данные РФА показывают, что образцы гидроксиапатита, полученные в результате жидкофазного синтеза в качестве основной, содержат фазу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

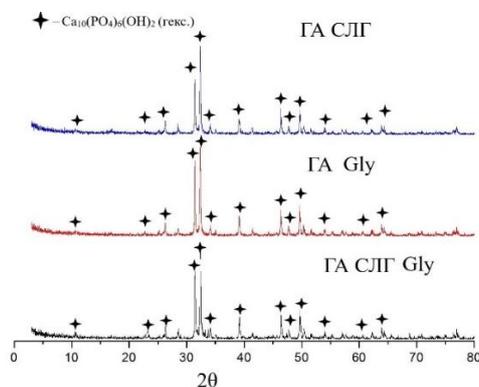


Рис. 1. Дифрактограммы образцов

В таблице 1 приведены размеры областей когерентного рассеяния кристаллов, составляющих частицы композитов, а также рассчитана степень кристалличности для каждого из образцов. Сдвигов рефлексов не обнаружено.

Таблица 1

Параметры ОКР и степени кристалличности для композитов

Образец	ОКР, нм	X_c , %
ГА+СЛГ	24	93
ГА+Gly	23	92
ГА+СЛГ+Gly	20	92

Для композитов были получены СЭМ-изображения. После пропитки происходит уменьшение открытой пористости в материале за счет заполнения части пор СЛГ.

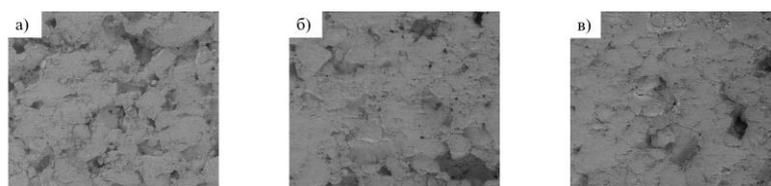


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности композитов а) ГА + Gly б) ГА + СЛГ в) ГА + СЛГ + Gly

В таблице 2 представлен элементный состав поверхности композитов.

Таблица 2

Элементный состав поверхности материалов полученный методом РСМА

Образец	Элементы (масс. %)					
	Ca	P	Ca/P	C	N	O
ГА+Gly	45,09	19,14	2,36	0,29	4,30	0,29
ГА+СЛГ	43,65	19,21	2,26	0,66	-	0,66
ГА+СЛГ+Gly	40,48	17,99	2,24	2,55	5,88	2,55

На рисунке 3 изображения поверхности композита показывают, что композиционные материалы имеют однородную пористую структуру, что подтверждено распределением элементов по поверхности материалов.

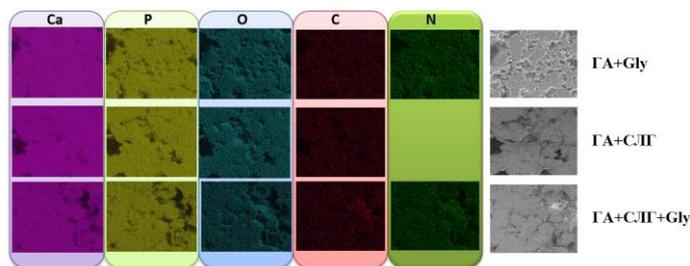


Рис. 3. Распределение элементов по поверхности материалов

Тест на цитотоксичность показал, что клетки в образцах показывают более высокую жизнеспособность по сравнению с контрольным образцом, при этом композит ГА+СЛГ+Gly демонстрирует наибольшую выживаемость клеток, что может быть связано с увеличением биосовместимости при нанесении на поверхность композита аминокислот.

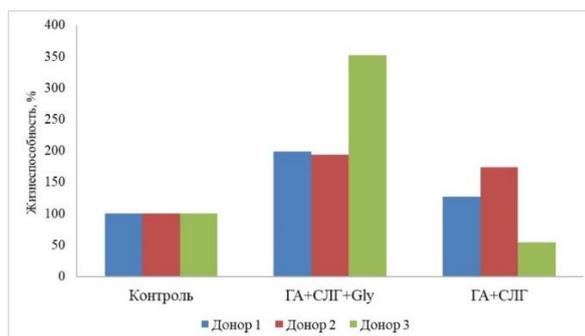


Рис. 4. Зависимость жизнеспособности клеток от состава композитов

Заключение. Получены композиционные материалы с однородной пористой структурой, что подтверждено распределением элементов по поверхности. Для всех образцов характерна высокая степень кристалличности, а ОКР меняется в пределах погрешности расчетов. Показано, что введение аминокислоты с СЛГ в композиционный материал значительно понижает уровень цитотоксичности и повышает уровень жизнеспособности клеток. Для композита ГА+СЛГ+Gly количество жизнеспособных клеток выше контроля на 100-250 %, что может рекомендовать его для создания биоактивных композитных покрытий.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. Rouabhia M. Surface treatment with amino acids of porous collagen based scaffolds to improve cell adhesion and proliferation // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 96, № 10. – P. 2236–2242.
2. Патент №2669554 Российская федерация, МПК А61L 27/10, А61L 27/58. Способ получения биodeградируемых композиционных материалов с открытой пористостью для восстановления костной ткани / Д.Н. Лыткина, А.А. Березовская, И.А. Курзина, Н.М. Коротченко, В.В. Козик, заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Томский государственный университет». – Опубл. 10.12.2018, Бюл. № 29. – 5 с.

УДК 543.544.5.068.7

Разработка хроматографической колонки для анализа биологических образцов

К.И. Казанцева

Научный руководитель: к.х.н. Д.А. Кургачев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: xenia.caz@yandex.ru

The Development of a Chromatographic Column for Biological Sample Analysis

K.I. Kazantseva

Scientific Supervisor: PhD. D.A. Kurgachev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: xenia.caz@yandex.ru

Abstract. *Determination of small molecules in biological matrices is necessary to study the metabolization pathways of drugs, their optimal concentration and half-life period. Also, the analysis of biological fluids is part of medical diagnostics, used to identify toxic and narcotic substances in the human body. However, the analysis of these objects is complicated by the presence of protein molecules and peptides in their composition. In this work, the sorbent based on silica gel was modified to form a semipermeable membrane that does not pass through and does not retain proteins, and the sorbent selectivity was determined.*

Key words: *sorbent, semi-permeable membrane, HiLiC, biological samples*

Введение

Жидкостная хроматография является одним из наиболее распространенных методов определения низкомолекулярных соединений в биологических образцах. Стоит отметить, что определение малых молекул в биологических матрицах необходимо при выполнении широкого ряда задач: проведении фармако-кинетических исследований лекарственных препаратов, для медицинской диагностики, токсикологических и метаболомных исследований. Основной проблемой при анализе биологических образцов является наличие в них высокомолекулярных матричных компонентов. Так в образцах животного происхождения основным мешающим компонентом являются белки, склонные к агрегации и денатурации при анализе, необратимо адсорбирующиеся на поверхности сорбентов, а также затрудняющие хроматографическое разделение за счет перекрывания хроматографических пиков анализируемых компонентов.

На данный момент определение препаратов в биологических образцах производят методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с хромато-масс-спектрометрическим детектором (ВЭЖХ-МС), работающим в режиме электроспрей-ионизации в электрическом поле, методом газовой хроматографии (ГХ) и газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) [1]. Тем не менее, для постановки и воспроизведения ВЭЖХ-МС-методик требуется дорогостоящее оборудование, растворители и реактивы, а также проведение длительной пробоподготовки, включающей несколько стадий жидкостной экстракции, что ухудшает метрологические параметры методики анализа. Методы ГХ и ГХ-МС подходят лишь для летучих или дериватируемых соединений, а также требуют длительной пробоподготовки для избавления от биологической матрицы, неорганических ионов и нелетучих компонентов. Оптимальным вариантом решения данной проблемы является использование сорбентов для жидкостной хроматографии, позволяющих проводить анализ веществ с минимальной пробоподготовкой, не направленной на полную очистку от белков – SPM-сорбентов (semi-permeable membrane – полупроницаемая мембрана), на поверхности которых за счет свойств модификатора образуется полупроницаемая мембрана, не пропускающая макромолекулы.

Целью данной работы стало получение сорбента с гидрофобной полупроницаемой мембраной, а также гидрофильными и сильными анионообменными центрами на поверхности.

Экспериментальная часть

На рисунке 1 схематично изображена модифицированная поверхность силикагеля. Подвижные алкильные цепи формируют на поверхности сорбента гидрофобную полупроницаемую мембрану, образуя «сетку зацеплений» и стерически затрудняя диффузию макромолекул к активным гидрофильным центрам, находящимся у поверхности частиц. Гидроксильные группы модификатора участвуют в гидрофильных взаимодействиях с молекулами аналита, а положительно заряженные аминогруппы – в гидрофильных и ионообменных, а также отталкивают одноименно заряженные в кислотном буфере молекулы белка.

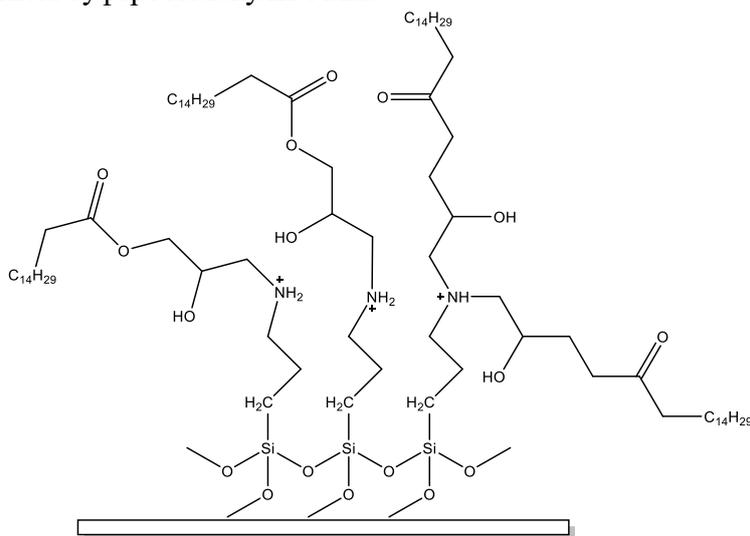


Рис. 1. Модифицированная поверхность силикагеля

Создание колонки, наполненной модифицированным силикагелем, проводилось в 4 этапа. Первый этап – подготовка сорбента на основе силикагеля, включающая обжиг в муфельной печи и последующую гидратацию силоксановых групп на поверхности сорбента 0,1М раствором HCl и высушивание при 140 °С. После регенерации следовала упаковка колонки (150×4,6 мм; 5 мкм) подготовленным к модификации силикагелем (второй этап). Упаковка производилась суспензионным методом с помощью плунжерного жидкостного насоса при постоянном давлении около 600 бар. Третий этап включал присоединение к активным силанольным группам аминопропилтриэтоксисилана (линкера) с целью получить аминопропильные группы на поверхности сорбента. Последний этап включал синтез глицидилового эфира пальмитиновой кислоты (модификатора поверхности) и его последующее взаимодействие с аминогруппой линкера по пути N-алкилирования.

Для подтверждения структуры продукта синтеза и определения чистоты использован метод ГХ-МС с использованием хромато-масс-спектрометра Shimadzu GCMS-QP2020 и колонки DB-35 (Zorbax, 30 м×0,25 мм; 0,25 мкм); плотность прививки линкера и модификатора оценивалась методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием синхронного термoанализатора Netzsch-Geraetebau GmbH STA409PC.

Результаты

Для оценки селективности разработанной колонки использована модельная смесь нафталина, новокаина, кетопрофена и тиомочевина в ацетонитриле для градиентной хроматографии. Элюирование проводилось в изократическом режиме, в качестве подвижной фазы использована смесь ацетонитрил/20 мМ формиатный буфер с рН 4 (96:4). Скорость потока – 0,9 мл/мин, объем инъекции – 1 мкл. Хроматограмма представлена на рисунке 2. Нафталин первым выходит из колонки за счет того, не участвует в гидрофильных взаимодействиях. Тиомочевина и новокаин удерживаются по механизму гидрофильных взаимодействий. Последний пик принадлежит кетопрофену, который выходит позже за счет дополнительного вклада анионного обмена. Порядок выхода пиков свидетельствует о том, что произошло образование ковалентных связей между линкером и модификатором.

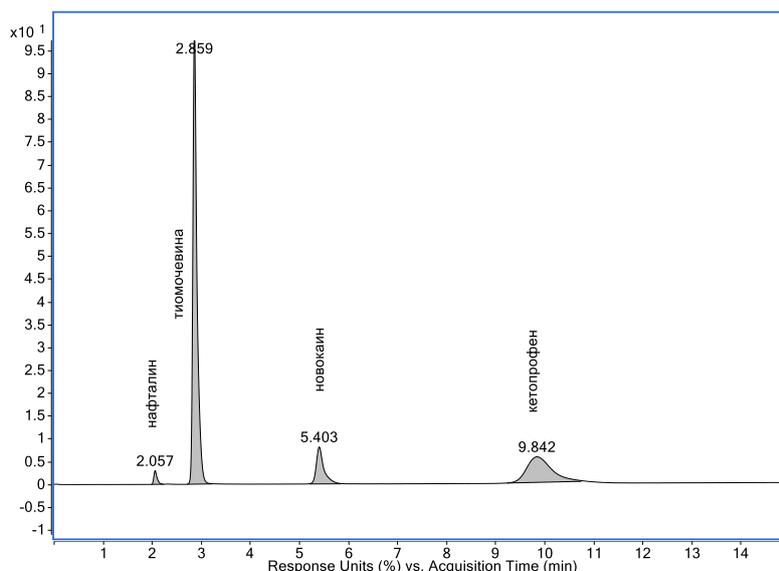


Рис. 2 Хроматограмма модельной смеси, длина волны — 200 нм

Также показана возможность разделения кетопрофена и белков плазмы крови. Анализ произведен в режиме изократического элюирования смесью ацетонитрил-10 мМ раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в соотношении 85:25 при объеме потока 1 мл/мин. Время удерживания кетопрофена в HiLiC-режиме составило 10,0 минут, а макромолекул – в диапазоне от 2,5 до 7,5 минут.

Заключение

В результате проведенных исследований разработана колонка для разделения низкомолекулярных полярных соединений, содержащихся в биологических образцах.

Список литературы

1. Vaught, J.B., Henderson, M.K. Biological sample collection, processing, storage and information management // IARC scientific publications. – 2011. – V. 163. – P. 23–42.

Разработка методики синтеза сложных эфиров ацетиленовых гликолей**К.В. Калашник**, А.И. Алмазов, Е.В. Ситдикова

Научный руководитель: ст. преподаватель, к.х.н. В.В. Меркулов

Карагандинский индустриальный университет,
Казахстан, г. Темиртау, пр. Республики 30, 101400E-mail: k.kalashnik@ttu.edu.kz**Development of a method for the synthesis of acetylene glycol esters****K.V. Kalashnik**, A.I. Almazov, E.V. Sitdikova

Scientific Supervisor: senior lecturer, PhD. V.V. Merkulov

Karaganda Industrial University, Kazakhstan, Temirtau, Republic str., 30, 101400

E-mail: k.kalashnik@ttu.edu.kz

Abstract. *The article is devoted to research in the field of synthesis of acetylene glycol derivatives, in particular. A patent information search was carried out and a method for the synthesis of acetylene glycol esters and their study by was developed.*

Key words: *acetylene glycol, esters, maleic anhydride, NMR spectroscopy.*

Введение

Молекула ацетилена является универсальным «строительным блоком» в синтезе органических продуктов. Долгое время он занимал лидирующую позицию среди основного химического сырья и находился практически вне конкуренции, так как ацетилен и его производные, как высоко реакционноспособные соединения, в большей степени, чем этилен, отвечают тенденциям развития химической промышленности, ориентированной на разработку наукоемких химических продуктов для современных технологий, сельского хозяйства и медицины.

Среди синтезируемых на основе ацетилена веществ наиболее значимы этанол и ацетиленовые спирты, уксусный альдегид и уксусная кислота, полиакрилонитрил и поливинилхлорид, различные каучуки (дивинильный, хлоропреновый и изопреновый), среди биологически активных веществ – витамин А и стероидные гормоны. Различные производные ацетилена имеют все большую перспективу применения для целей тонкого органического синтеза. Ацетиленовые спирты, в особенности гликоли, вызывают особый интерес. Уже сейчас имеются предпосылки для разработки на их основе производств душистых, лекарственных и фотоактивных веществ, мономеров в синтезе полимеров и флотореагентов, специальных полимерных материалов, а также пластификаторов и модификаторов для них, антикоррозийных средств защиты оборудования, модификаторов моторных топлив и эмульгаторов [1–3].

В данном исследовании предложен новый способ синтеза сложного эфира на основе перспективного функционального производного ацетилена – диметилдиэтилбутиндиола. Данное соединение представляет практический интерес, так как является симметричным производным, содержит в своей структуре одновременно две гидроксильные группы, тройную связь и углеводородный радикал с длинной углеродной цепью, что дает возможность использовать его для получения полимеров, эмульгаторов и флотореагентов с заданными характеристиками.

Экспериментальная часть

В работе использовался малеиновый ангидрид «ч.д.а», ацетиленовый гликоль диметилдиэтилбутиндиол и растворитель толуол.

Синтез сложного эфира диметилдиэтилбутиндиола с малеиновым ангидридом**Реактивы:** диметилдиэтилбутиндиол – 5 г.

Малеиновый ангидрид – 5 г.

Растворитель: толуол – 100 мл.

Хлорид олова – 0,2 г. (используемый в качестве катализатора).

Посуда: трехгорлая колба 300 мл., механическая мешалка, мерная колба, делительная воронка**Синтез.** Данный синтез проводится в растворителе толуол. В 100 мл толуола растворяем 5 г. диметилдиэтилбутиндиола, и 5 г. ангидрида. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, помещаем полученные растворы и начинаем перемешивание. Поддерживаем температуру в 45–50 °С. Добавляем в колбу 0,2 г хлорида олова, закрываем пробками горловины и немного усиливаем перемешивание. Спустя 3 часа останавливаем перемешивание, герметично закрываем и оставляем смесь на сутки в колбе.**Выделение.** Полученный сложный эфир образует азеотропную смесь с толуолом. Добавляем к реакционной массе 100 мл. дистиллированной воды и перемешиваем в течении нескольких минут. Далее переливаем содержимое колбы в делительную воронку и оставляем отстаиваться на 10 минут. По истечении времени можно наблюдать разделение раствора на два слоя: водного внизу и органического вверху. Интерес представляет органический слой, состоящий из толуола, растворенного в толуоле сложного эфира и частью непрореагировавшего ацетиленового спирта. С помощью делительной воронки выделяем органический слой. Необходимо поместить данный раствор в вакуумный сушильный шкаф, разогретый до 100 °С. Нахождение в шкафу данного раствора обусловлено выпариванием из него воды и не связанного толуола. В тот момент, когда раствор потеряет около 20 % своей массы, необходимо достать его и поместить в вытяжной шкаф на сутки. После отведенного времени смесь потеряет еще часть своей массы, раствор необходимо поместить в герметичную колбу и поместить в икксикатор.**Результаты**

В ходе исследования был проведен ряд экспериментальных синтезов. Исходными веществами были взяты ацетиленовый спирт Диметилдиэтилбутиндиол, а в качестве второго компонента малеиновые ангидриды.

Результатом стало получение 3 образцов, которые были отправлены на ЯМР-спектроскопию (рис. 1, 2).

Первый образец был получен на основе Диметилдиэтилбутиндиола и малеинового альдегида. Вещества были взяты по 5 грамм, в соотношении 1:1.

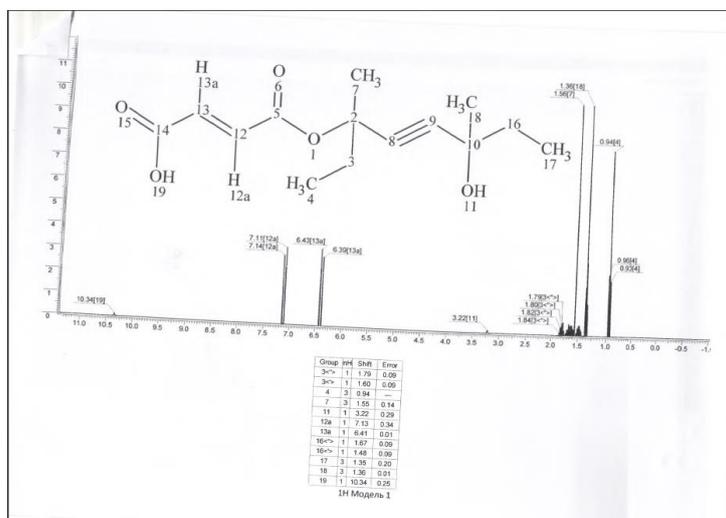


Рис. 1. Водородный спектр

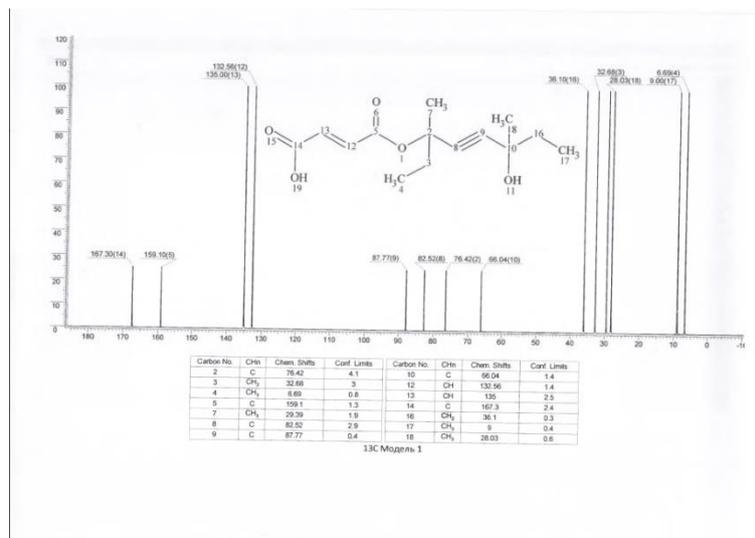


Рис. 2. Углеродный спектр

Заключение

1. Был проведен синтез сложного эфира на основе диметилдиэтилбутиндиол и малеинового ангидрида.
2. Разработана и использована новая схема производства.
3. Полученное вещество было исследовано методом ЯМР-спектроскопии.
4. Ведется работа по улучшению данной модели синтеза.

Список литературы

1. Меркулов В.В., Алмазов А.И., Мантлер С.Н., Жуманазарова Г.М. Синтез непредельного ацетиленового спирта – диметилдигексилбутиндиола // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 3–1. – С. 54–59.
2. Меркулов В.В., Алмазов А.И., Мантлер С.Н. Перспективный метод синтеза диметилдиэтилбутиндиола // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 10. – С. 18–22.
3. Маринин А.А., Меркулов В.В., Алмазов А.И. Теоретические аспекты синтеза на основе диметилдигексилбутиндиола // Сборник трудов республиканской научно-практической конференции «Третья модернизация Казахстана – новые концепции и современные решения» – КГИУ, 2017. – 356 с.

УДК: 621.794.61

**Влияние обработки низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками
на свойства диатомитовых покрытий с частицами ZrO₂**

А.Д. Кашин, А.В. Угодчикова

Научный руководитель: доцент, д.т.н. М.Б. Седельникова
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: kash@ispms.ru

**Effect of low-energy high-current electron beams treatment
on the properties of diatomite coatings with ZrO₂ particles**

A.D. Kashin, A.V. Ugodchikova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. M.B. Sedelnikova
Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS,
Russia, Tomsk, Akademicheskii, pr. 2/4, 634055

E-mail: kash@ispms.ru

Abstract. *In the present study, we obtained micro-arc coatings based on diatomite and ZrO₂ particles and subjected them to low energy high current electron beams processing with energy densities in the range of 2.5–7.5 J/cm². To study the coatings, modern methods, such as scanning electron microscopy, scratch testing, immersion testing, and method of potentiodynamic polarization were used. It was found that after the treatment, the corrosion resistance of the coatings increased, as evidenced by the decrease in corrosion current to 1.05×10^{-8} A/cm² and the increase in polarization resistance to 5.77×10^6 Ω·cm². In addition, the adhesion strength of the coatings also increased since the critical load increased from 9.9 to 14.4 N.*

Key words: *bioresorbable implants, diatomite, ZrO₂ particles, micro-arc oxidation, low energy high current electron beams*

Введение

Биорезорбируемые материалы, такие как магний и его сплавы, в настоящее время являются одними из наиболее востребованных и перспективных для создания имплантатов, поскольку они имеют ряд преимуществ перед биоинертными материалами [1]. Растворяясь постепенно, обеспечивая биомеханическую поддержку, они способствуют процессу заживления и формирования новой кости [2]. Исключается необходимость в повторной операции, которая болезненна для пациента и увеличивает риск присоединения перипротезной инфекции [3]. Однако, необходима модификация поверхности магниевых имплантатов путем создания биопокрытия, для регулирования скорости биорезорбции и интенсификации процесса остеогенеза [2]. Метод микродугового оксидирования (МДО или РЕО), является наиболее перспективным и востребованным для формирования защитных антикоррозионных покрытий [3, 4]. Микродуговые покрытия характеризуются неравномерной пористостью и развитым рельефом, что не всегда благоприятно сказывается на их функциональных свойствах. Перспективным является обработка поверхности микродуговых покрытий путем воздействия на них низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками (НСЭП) [5]. Вследствие кратковременного воздействия происходит разогрев и плавление поверхностного слоя материала, что позволяет модифицировать структуру и фазовый состав как металлов, так и покрытий, улучшить их функциональные свойства [5].

Цель работы – исследование влияния воздействия низкоэнергетических сильноточных электронных пучков на морфологию, структуру и функциональные свойства микродуговых покрытий на основе диатомита и частиц ZrO₂.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований были подготовлены образцы из магниевых сплавов МА2-1пч, размером $10 \times 10 \times 1$ мм. Образцы были подвергнуты предварительной механической обработке и промывке в УЗ ванне. Микродуговые покрытия были нанесены на установке Micro-Arc 3. При этом использовали электролит, включающий следующие компоненты: NaOH, Na_2SiO_3 , NaF, ZrO_2 , диатомит. Параметры процесса были следующие: напряжение процесса 400 В, длительность процесса 5 мин, длительность импульса 350 мкс, частота следования импульсов 60 Гц. Затем, покрытия подвергали НСЭП воздействию на установке РИТМ-ИЗ при следующих параметрах: энергия электронов – 30 кэВ, длительность импульса – 2 мкс, частота импульсов – $0,2 \text{ с}^{-1}$, количество импульсов – 5, плотность энергии НСЭП составила $2,5 \text{ Дж/см}^2$, $5,0 \text{ Дж/см}^2$ и $7,5 \text{ Дж/см}^2$. Для исследования покрытий после обработки использовали методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), скретч-тестирования, иммерсионного тестирования в 0,9 % растворе NaCl и метод потенциодинамической поляризации.

Результаты

Исследование покрытий методом СЭМ показало, что исходное покрытие содержит большое количество пор размером 3–7 мкм (рис. 1 а). Кроме того, в покрытии наблюдаются скопления частиц ZrO_2 , равномерно распределенные по поверхности. После обработки НСЭП с плотностью энергии $5,0 \text{ Дж/см}^2$ происходит коалесценция пор, количество пор уменьшается, а их размеры увеличиваются. Частицы ZrO_2 частично расплавляются в слое покрытия – на микрофотографиях наблюдаются светлые области неправильной формы (рис. 1 б).

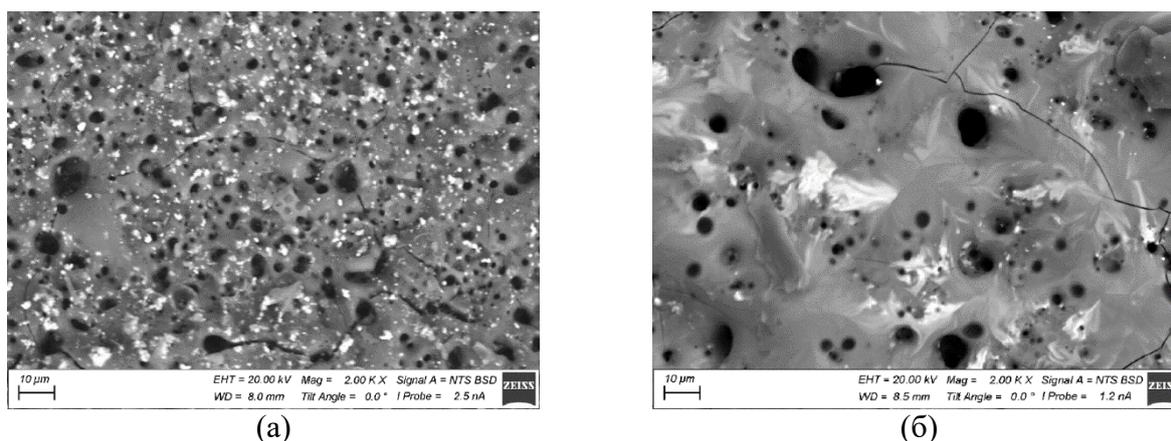


Рис. 1. СЕМ-изображения поверхности покрытий исходного (а) и после обработки НСЭП с плотностью энергии 5 Дж/см^2 (б)

Выявлено влияние плотности энергии обработки НСЭП на адгезионные свойства покрытий. Методом скретч-тестирования было установлено, что значение критической нагрузки, определяемой в момент полного отслаивания покрытия при царапании его индентором, увеличивается после обработки покрытия электронным лучом (рис. 2). Причем, покрытия, обработанные с плотностью энергии $2,5$ и $5,0 \text{ Дж/см}^2$, характеризуются примерно одинаковым значением критической нагрузки, равным $12,4 \text{ Н}$ и $12,6 \text{ Н}$, соответственно, а для покрытия, обработанного с плотностью энергии $7,5 \text{ Дж/см}^2$, наблюдается значительное увеличение критической нагрузки до $14,4 \text{ Н}$.

Сравнительные исследования коррозионной стойкости покрытий иммерсионным методом показали, что после 11 суток выдерживания образцов в 0,9 % растворе NaCl потери массы чистого магниевых сплава составили 6 %, а исходного необработанного покрытия и покрытия после обработки НСЭП с плотностью энергии $7,5 \text{ Дж/см}^2$, составили 2,3 % и 0,6 %, соответственно.

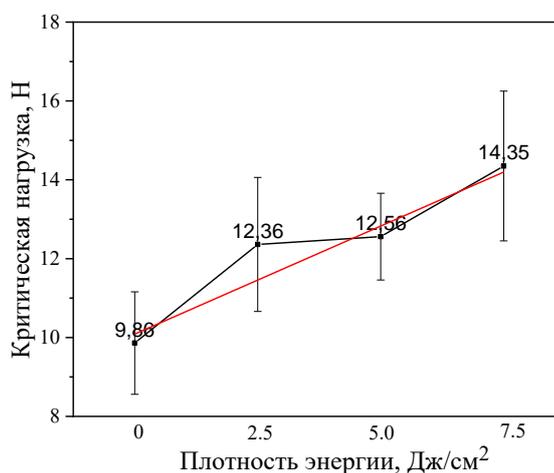


Рис. 2. График зависимости критической нагрузки от плотности энергии обработки НСЭП

Исследования, проведенные методом потенциодинамической поляризации, показали, что наиболее высокой коррозионной стойкостью характеризуется покрытие, обработанное с плотностью энергии 5,0 Дж/см², поскольку определенное для него значение тока коррозии, равное $1,05 \times 10^{-8}$ А/см² на порядок ниже, а значение поляризационного сопротивления, равное $5,8 \times 10^6$ Ом·см² на два порядка выше, чем для исходного покрытия.

Заключение

В результате проведенных исследований были синтезированы микродуговые покрытия в электролите, содержащем диатомит и частицы ZrO₂, и подвергнуты обработке НСЭП, при варьировании плотности энергии электронного пучка в диапазоне 2,5–7,5 Дж/см². Под действием НСЭП кардинально изменилась морфология покрытий, уменьшилось количество пор, частицы ZrO₂ расплавились в слое покрытия. Установлено, что обработка микродуговых покрытий с помощью НСЭП способствует улучшению их функциональных свойств, повышению адгезионной прочности и коррозионной стойкости.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00141.

Список литературы

1. Saha S., Lestari W., Dini C., Sariand M.N., Hermawan H., Barão V.A.R., Sukotjo C., Takoudis C. Corrosion in Mg-alloy biomedical implants- the strategies to reduce the impact of the corrosion inflammatory reaction and microbial activity // Journal of Magnesium and Alloys. – 2022. – Vol. 10. – P. 3306–3326.
2. Chen J., Yang Y., Etim I.P., Tan L., Yang K., Misra R.D.K., Wang J., Su X. Recent Advances on Development of Hydroxyapatite Coating on Biodegradable Magnesium Alloys: A Review. // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 5550.
3. Singh N., Batra U., Kumar K., Ahuja N., Mahapatro A. Progress in bioactive surface coatings on biodegradable Mg alloys: A critical review towards clinical translation // Bioactive Materials. – 2023. – Vol. 19. – P. 717–757.
4. Espiritu J., Sefa S., Ćwieka H., Greving I., Flenner S., Willumeit-Romer R., Seitz J.M., Zeller-Plumhoff B. Detailing the influence of PEO-coated biodegradable Mg-based implants on the lacuno-canalicular network in sheep bone: A pilot study // Bioactive Materials. – 2023. – Vol. 26. – P. 14–23.
5. Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Ivanov Yu.F., Markov A.B. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams // Surface and Coating Technology. – 2000. – Vol. 125. – P. 49–56.

Оксим инденохиноксалинона IQ-1 как перспективный агент для разработки лекарственных препаратов

А.Р. Коврижина¹, Ю.А. Лесина¹, В.В. Андрианов²

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А.И. Хлебников¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН

Республика Татарстан, город Казань, ул. Сибирский тракт, д.10/7, 420029

E-mail: anaskowry@gmail.com

Indenoquinoxalinone oxime IQ-1 as a promising agent for drug development

A.R. Kovrizhina¹, Yu.A. Lesina¹, V.V. Andrianov²

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Khlebnikov

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Republic of Tatarstan, Kazan, Sibirskiy trakt str., 10/7, 420029

E-mail: anaskowry@gmail.com

Abstract. *In the present study, we synthesized and investigated the 11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one oxime (IQ-1) as a promising pharmacological substance with anti-ischemic, antihypertensive, and hypolipidemic properties. An experimental study of nitric oxide (NO) formation in vivo was undertaken with the use of EPR methodology. A mechanism for the NO release by the enzymatic oxidation of IQ-1 was proposed. We have developed a technological scheme for the IQ-1 synthesis based on low-cost starting materials.*

Keywords: *Pharmaceutical substance, IQ-1, NO-donor, JNK inhibitor, hypolipidemic activity.*

Введение

Оксим 11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она (IQ-1) – важное производное азагетероцикла, которое может рассматриваться в качестве субстанции для разработки лекарственных форм. IQ-1 является высокоэффективным ингибитором c-Jun N-терминальной киназы (JNK) с наномолярной аффинностью связывания и способностью ингибировать фосфорилирование фактора транскрипции c-Jun [1], что значимо для профилактики и лечения таких заболеваний, как диабет, инсульт, сердечная недостаточность, инфаркт миокарда и ишемическое повреждение. Принимая во внимание свойства IQ-1 как донатора оксида азота (NO) и ингибитора JNK [2], а также защитную роль экзогенного NO при реперфузионном повреждении головного мозга [3], мы предположили, что IQ-1 с данной комбинацией функций может служить основой для разработки противоишемических препаратов нового поколения [4]. В этой связи нужно отметить экспериментально установленную возможность IQ-1 проникать через гематоэнцефалический барьер [5].

IQ-1 обладает широким спектром фармакологической активности и проявляет антиагрегантные [6], антигипертензивные [7], гиполипидемические свойства [8] и способность увеличивать мозговой кровоток [9].

Целью настоящего исследования являлась разработка и оптимизация схемы синтеза IQ-1 на основе коммерчески доступных реагентов, а также изучение образования NO из соединения IQ-1 в организме экспериментальных животных методом ЭПР.

Экспериментальная часть**Синтез IQ-1**

Разработанный подход к синтезу IQ-1 основан на циклоконденсации *o*-фенилендиамина (1 экв.) и нингидрина (1 экв.) с дальнейшим оксимированием кетона IQ-18 (1 экв.) солянокислым гидроксиламином (5 экв.) в кипящем изопропиловом спирте (рис. 1).

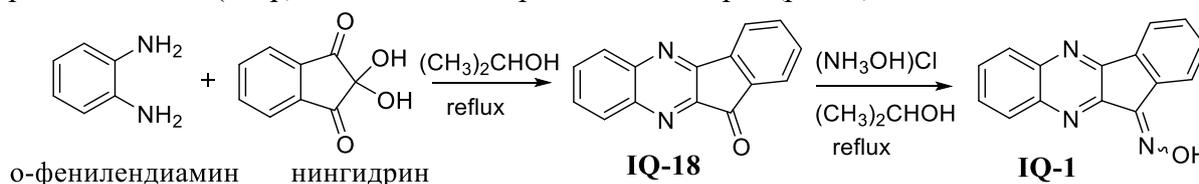


Рис. 1. Синтез IQ-1

Определение NO

В экспериментах был использован метод спиновой ловушки, основанный на реакции радикала (в данном случае NO) с комплексом железа(II). Измерения проводились на ЭПР-спектрометре Bruker EMX/plus с температурным модулем ER 4112HV. Все измерения выполнялись на парамагнитных комплексах иона железа с NO, включая комплекс Fe²⁺ с диэтилдитиокарбаматом (спиновая ловушка) и NO, а также комплекс гемоглобин – NO.

Результаты**Синтез IQ-1**

Синтезирован оксим 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (IQ-1) с выходом 98 %. Были разработаны химическая, технологическая и аппаратная схемы производства IQ-1 на основе доступных и дешевых реагентов – таких, как *o*-фенилендиамин, нингидрин, гидроксиламин солянокислый и изопропиловый спирт. Данный подход позволяет синтезировать субстанцию IQ-1 в необходимых количествах в условиях фармацевтического производства.

Определение NO

В наших экспериментах комплекс Fe²⁺ с диэтилдитиокарбаматом (DETC) использовался для захвата оксида азота NO и образования стабильного тройного комплекса (DETC)₂-Fe²⁺-NO в различных тканях животных. Мы использовали этот подход для регистрации продукции NO в печени и крови крыс после введения IQ-1. Было обнаружено достоверное увеличение сигналов гемоглобина (Hb)-NO в крови как для R-, так и для T-конформеров. Полученные данные согласуются с механизмом образования NO в результате окисления IQ-1 на микросомальном цитохроме P450 согласно рисунку 2.

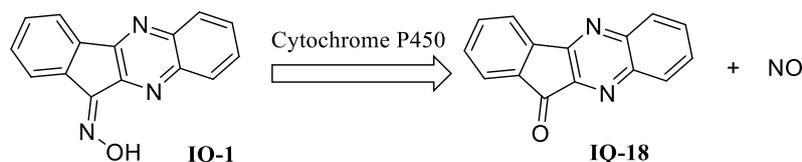


Рис. 2. Предполагаемый путь образования оксида азота с участием цитохрома P450

Следует отметить, что метаболит IQ-18 ранее обнаруживался в плазме крови экспериментальных животных методом ВЭЖХ-МС, для чего была специально разработана методика анализа [10], позволяющая количественно определять как кетон IQ-18, так и оба изомера (*Z*- и *E*-) оксима IQ-1. При этом нами показано, что *E*-изомер IQ-1 является термодинамически более стабильным в ацетонитриле, чем соответствующий *Z*-изомер.

Заключение

В результате проведенных исследований были разработаны химическая, технологическая и аппаратная схемы производства 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он

оксима (IQ-1) как перспективной фармацевтической субстанции, обладающей противоишемическим, антиагрегантным, антигипертензивным и гиполипидемическим действием. С применением метода ЭПР исследована продукция оксида азота NO при ферментативном окислении IQ-1 *in vivo*. В рамках программы Фарма 2020 завершены доклинические исследования IQ-1, разработана технологическая документация на фармацевтическую субстанцию и готовую лекарственную форму IQ-1, подготовлены протоколы для I фазы клинических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. задания «Наука» FSWW-2023-0008.

Список литературы

1. Kirpotina L. N., Khlebnikov A. I., Hanks T. S., Kochetkova I., Pascual D.W., Jutila, M.A., Quinn, M.T. Identification and characterization of a novel class of c-Jun N-terminal kinase inhibitors // *Molecular pharmacology*. – 2012. – Vol. 81, № 6. – P. 832–845.
2. Xu J., Li C., Zhou C., Zhang F., Han D., Zhang G. Y. Coupling between neuronal nitric oxide synthase and glutamate receptor 6-mediated c-Jun N-terminal kinase signaling pathway via S-nitrosylation contributes to ischemia neuronal death // *Neuroscience*. – 2008. – Vol. 155, № 4. – P. 1120–1132.
3. Hu S.Q., Ye J.S., Zong Y.Y., Sun C.C., Liu D.H., Wu Y.P., Song T., Zhang G.Y. S-nitrosylation of mixed lineage kinase 3 contributes to its activation after cerebral ischemia // *Journal of Biological Chemistry*. – 2012. – Vol. 287, № 4. – P. 2364–2377.
4. Щепеткин И.А., Аточин Д.Н., Хлебников А.И., Плотников М.Б., Чернышева Г.А., Смольякова В.И. Нейропротекторное средство, обладающее свойствами антиоксиданта и донатора оксида азота // Патент на изобретение РФ 2680526 С1. – Заявл. 05.07.2016. – Оpubл. 22.02.2019. – Заявка № 2016127070.
5. Трегуб П.П., Бредихин Д.А., Салмина А.Б., Коврижина А.Р. Повышение проницаемости гематоэнцефалического барьера при комбинации гиперкапнически-гипоксических тренировок с препаратом IQ-1 // *Экспериментальная и клиническая фармакология*. – 2023. – Т. 86, № 11s. – С. 146.
6. Плотников М.Б., Смольякова В. И., Чернышева Г.А., Щепеткин И.А., Аточин Д.Н., Хлебников А.И. Средство, обладающее антиагрегантной активностью // Патент на изобретение РФ 0002696583 С1. – Заявл. 21.03.2019. – Оpubл. 05.08.2019. – Заявка № 2019108331.
7. Плотников М.Б., Алиев О.И., Анищенко А.М., Сидехменова А.В., Щепеткин И.А., Аточин Д.Н., Хлебников А. И. Антигипертензивное средство // Патент на изобретение РФ 2740379 С1. – Заявл. 28.04.2020. – Оpubл. 13.01.2021. – Заявка № 2020116112.
8. Кайдаш О.А., Хлебников А.И., Щепёткин И.А., Иванов В.В., Коврижина А.Р., Буйко Е.Е., Перина Е.А. Средство, обладающее гиполипидемической активностью // Патент на изобретение РФ 2732503 С1. – Заявл. 04.02.2020. – Оpubл. 18.09.2020. – Заявка № 2020104977.
9. Плотников М. Б., Смольякова В.И., Чернышева Г.А., Алиев О.И., Анищенко А.М., Сидехменова А.В., Щепеткин И.А., Аточин Д.Н., Хлебников А.И. Средство, увеличивающее мозговой кровоток // Патент на изобретение РФ 0002791639 С1. – Заявл. 30.04.2019. – Оpubл. 13.03.2023. – Заявка № 2019113626.
10. Lakeev A.P., Frelikh G.A., Yanovskaya E.A., Kovrizhina A.R., Udut V.V. Quantification of a promising JNK inhibitor and nitrovasodilator IQ-1 and its major metabolite in rat plasma by LC-MS/MS // *Bioanalysis* – 2022. – Vol. 14, № 22. – P. 1423–1441.

УДК 544.556.1

Влияние азота на конверсию метана в условиях диэлектрического барьерного разрядаМ.А. Ковтунов

Научный руководитель: д.х.н. С.В. Кудряшов
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4634055
E-mail: mikhailkovtunov@gmail.com

Influence of nitrogen on methane conversion under dielectric barrier discharge conditionsM.A. Kovtunov

Scientific Supervisor: Dr. S.V. Kudryashov
Institute of Petroleum Chemistry, RAS SB, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 4, 634055
E-mail: mikhailkovtunov@gmail.com

Abstract. *In the present study, the influence of nitrogen on methane conversion with non-thermal plasma in a dielectric barrier discharge mode was investigated. Pure methane and nitrogen-methane gas mixtures with flow rate ratios of 1:3, 1:1, and 3:1 were treated under plasma conditions using 2000 Hz power supply. The total flow rate was maintained constant and was equal to 60 ml/min. Product determination and quantitative analysis were performed using gas chromatograph equipped with thermal conductivity detector. The analyzed products were hydrogen and C2-hydrocarbons including acetylene, ethylene and ethane. It was established that, although the methane conversion rises, the selectivity towards ethylene as well as acetylene decreases, while selectivity towards ethane suffers a significant change only for 3:1 ratio. On the other hand, the selectivity in terms of hydrogen formation increases 2.4 times at 3:1 flow rate ratio. The addition of nitrogen to methane is, therefore, ineffective for obtaining higher ethylene yields, but might guide the process to obtaining hydrogen-enriched gas mixtures applicable for energy purposes.*

Key words: *plasma, dielectric barrier discharge, methane conversion, selectivity.*

Введение

Метан является одним из наиболее широко распространённых, ёмких и экологически чистых энергоносителей, чья повсеместная распространённость и возобновляемость делает его идеальным сырьём для производства многих ценных химических продуктов, в частности, ненасыщенных C2-углеводородов – ацетилена и этилена [1]. Активно развивающейся технологией их синтеза выступает плазменная конверсия метана, отличающаяся в первую очередь крайне незначительным влиянием на окружающую среду. Наиболее благоприятной представляется плазменная конверсия метана с применением диэлектрического барьерного разряда (ДБР). ДБР позволяет конвертировать углеводородное сырьё в условиях, близких к нормальным и способствует «мягкому» превращению используемого сырья без значительной его деструкции, свойственной, например, применению дугового или коронного разрядов [2, 3].

Проведённые ранее исследования [4] показали, что плазменная конверсия метана в ДБР действительно приводит к образованию ненасыщенных C2-углеводородов, однако лишь на первых стадиях протекания реакции. Было предположено, что основной причиной низкой селективности процесса по этилену и ацетилену в целом при плазменной конверсии метана является гидрирование образующихся ненасыщенных C2-углеводородов накапливающимся в системе водородом. Ранее сообщалось, что образующийся водород действительно способен гидрировать непредельные углеводороды в разрядной зоне, однако не предпринималось попыток повлиять на этот процесс [3]. Реализация некоторого конкурирующего с гидрированием процесса может зафиксировать часть водорода, благодаря чему он станет недоступным для взаимодействия с ацетиленом и этиленом, что в конечном счёте приведёт к

повышению их выхода. В качестве подобного процесса выбрано получение аммиака из азота и водорода, образующегося в плазменной зоне.

Экспериментальная часть

Конверсия метана и смесей азот-метан различных объёмных соотношений (1:3, 1:1 и 3:1) осуществлена в условиях диэлектрического барьерного разряда с применением планарного однопольного реактора. Схема установки, использованной в настоящей работе, представлена на рис. 1.

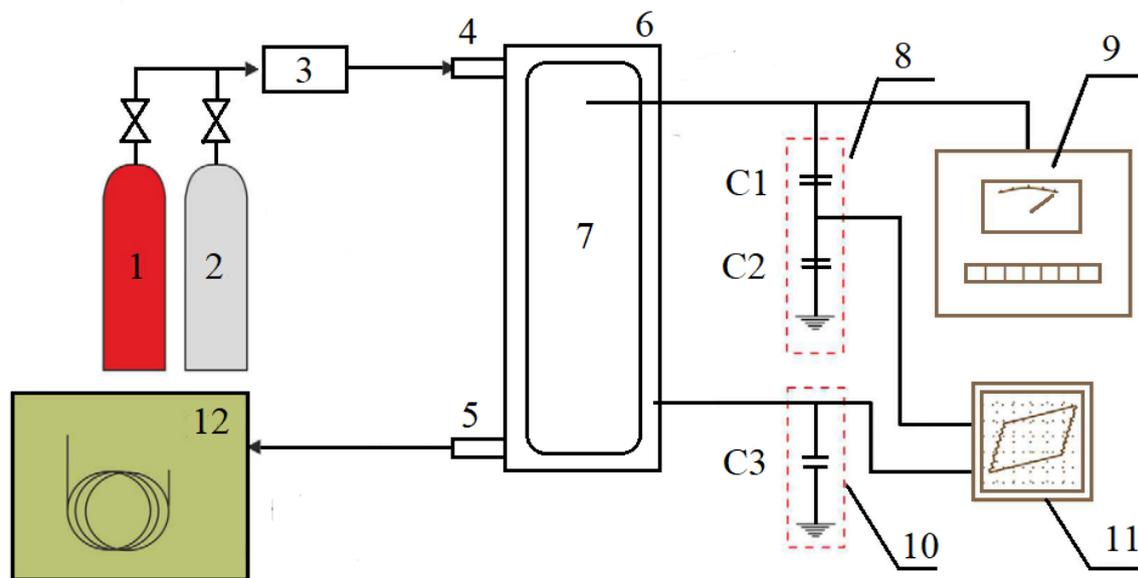


Рис. 1. Схема установки плазменной конверсии метана и смесей метана с азотом:

1 – резервуар с метаном, 2 – резервуар с азотом, 3 – формирователь газовых потоков, 4,5 – входной и выходной газовые штуцеры, 6 – корпус реактора, 7 – планарный высоковольтный электрод, 8 – делитель напряжения ($C1 = 55 \text{ pF}$, $C2 = 110 \text{ nF}$), 9 – генератор высоковольтных импульсов, 10 – делитель ёмкостный ($C2 = 304 \text{ nF}$), 11 – цифровой осциллограф, 12 – газовый хроматограф

Конверсия осуществлялась при частоте импульсов 2000 Гц и напряжении 150 кВ. Соотношение между азотом и метаном варьировалось путём изменения скоростей потоков каждого газа таким образом, чтобы сохранить общую скорость газового потока постоянной и равной 60 мл/мин. Качественное и количественное определение водорода и C2-продуктов плазменной конверсии проводилось при помощи газового хроматографа, снабжённого детектором по теплопроводности и набивной хроматографической колонкой с сорбентом Полисорб-1 длиной 2,5 м и внутренним диаметром 3 мм. Температуры дозатора и детектора поддерживались постоянной и составляла 100 °С.

Результаты

Результаты расчёта селективности по продуктам конверсии метана и газовых смесей азот-метан различных объёмных соотношений представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, введение в газовый поток азота не только не повышает выход ненасыщенных C2-углеводородов, но и способствует меньшему их образованию несмотря на рост конверсии метана. Селективность по этану не изменяется монотонно и лишь при соотношении азот:метан, равном 3:1, демонстрирует значительное изменение. При этом избирательность процесса по водороду при объёмном соотношении азот:метан 3:1 почти в 2,4 превышает таковую для конверсии чистого метана.

Таблица 1

Селективность плазменной конверсии газовых смесей азот-метан в зависимости от содержания азота

Состав газовой смеси, об. частей N ₂ : об. частей CH ₄	Селективность, масс. %				Конверсия метана, масс. %
	Водород	Ацетилен	Этилен	Этан	
0:1	10,5	6,4	6,8	76,1	4,4
1:3	12,8	5,1	3,5	78,4	5,2
1:1	14,1	3,1	3,5	79,1	6,7
3:1	24,3	2,5	2,3	70,7	9,0

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что совместная плазменная конверсия метана с азотом не только не позволяет повысить выход ненасыщенных C₂-углеводородов, но и отрицательно влияет на изменение селективности процесса по ним. Конверсия метана при увеличении содержания азота возрастает, однако, по всей видимости, это обстоятельство является следствием снижения содержания метана в конвертируемой смеси, что облегчает его превращение в продукты. Стоит отметить, что с ростом содержания азота увеличивается селективность по водороду. Особенно ярко селективность по водороду возрастает при соотношении азот:метан, равном 3:1. В этом же случае ощутимо снижается и селективность по этану. В рамках исследуемой гипотезы о фиксации свободного водорода азотом эта тенденция неблагоприятна, однако открывает пути к получению водород-обогащённых газовых смесей, имеющих перспективу использования в секторе энергетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Список литературы

1. Slaets J., Loenders B., Bogaerts A. Plasma-based dry reforming of CH₄: Plasma effects vs. thermal conversion // *Fuel*. – 2024. – Vol. 360. – P. 130650.
2. Russo M. et al. Non-thermal plasma coupled with catalyst for the degradation of water pollutants: a review // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10, № 12. – P. 1438.
3. Heijkers S., Aghaei M., Bogaerts A. Plasma-based CH₄ conversion into higher hydrocarbons and H₂: modeling to reveal the reaction mechanisms of different plasma sources // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, № 13. – P. 7016–7030.
4. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G. A new approach to the non-oxidative conversion of gaseous alkanes in a barrier discharge and features of the reaction mechanism // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – Vol. 49, № 2. – P. 025205.

УДК 538.958

Люминесцентные свойства многослойной керамики состава YSZ/YAG, активированной ионами редкоземельных элементовД.Г. Кокотов

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.Т. Валиев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dgk12@tpu.ru**Luminescent properties of YSZ/YAG multilayer ceramics doped with rare earth ions**D.G. Kokotov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. D.T. Valiev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dgk12@tpu.ru

Abstract. *The YSZ/YAG functionally graded ceramics doped with rare earth ions, such as europium and cerium were obtained by Spark Plasma Sintering technique. The assessment of the morphology and spectral-luminescent properties of the materials was carried out using electron microscopy and cathodoluminescence spectrometry.*

Key words: YAG; YSZ; Functionally graded ceramics; Rare-earth ions; Luminescent properties

Введение

Многослойная люминесцентная керамика представляет собой новое поколение композиционных материалов, таких как функционально-градиентные, для которых характерно отсутствие четких границ между компонентами и непрерывное пространственное изменение физико-механических, оптических свойств. Функционально-градиентные материалы (ФГМ) обладают комбинацией свойств, которые отличаются от свойств исходных элементов структуры, и позволяют адаптировать материал для требуемых условий применения. Функционально-градиентная керамика (ФГК) представляет собой разновидность ФГМ, составляющим материалом которой является керамика [1].

Наноструктурированные оксидные керамики на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) и кубического диоксида циркония, стабилизированного иттрием ($ZrO_2-Y_2O_3$, YSZ), в настоящее время являются наиболее перспективными среди множества типов поликристаллических люминесцентных материалов [2, 3]. Выбор прозрачных керамик на основе YAG и YSZ в качестве компонентов ФГК обусловлен комплексом их высоких физико-механических и оптико-люминесцентных свойств, а также возможностью направленной коррекции последних путем введения допантов (оксидов редкоземельных элементов или переходных металлов) в широком диапазоне концентраций и/или регулирования концентрации кислородных вакансий. Варьирование технологических параметров консолидации таких керамик позволяет целенаправленно создавать специфические центры свечения.

Целью данной работы является исследование люминесцентных свойств ФГК состава YSZ/YAG, активированной ионами европия и церия, с потенциалом применения в качестве преобразователя излучения.

Экспериментальная часть

Исследуемая многослойная функционально-градиентная керамика была получена методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Методика спекания образцов ФГК состава YSZ/YAG без и с активаторами редкоземельных элементов методом электроимпульсного плазменного спекания подробно описана в [1]. Порошки оксидов

редкоземельных элементов Eu_2O_3 и CeO_2 использовались в качестве добавок — активаторов люминесценции. Люминесцентная ФГК изготавливалась из порошковых смесей $\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\text{YAG}:\text{CeO}_2$. Содержание Eu_2O_3 в смесях составляла 10 мас %, CeO_2 — 1 мас %. Для получения градиентной структуры поликристаллических образцов загрузку порошков в пресс-форму проводили по слоям. Модель размещения слоев в образцах люминесцентных ФГК состава YAG/YSZ без и с оксидами редкоземельных ионов (РЗИ) представлена на рисунке 1.

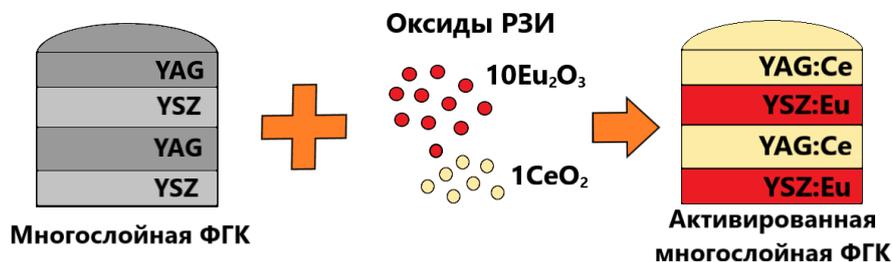


Рис. 1. Модель размещения слоёв в ФГК состава YSZ/YAG и $\text{YSZ}:\text{10Eu}/\text{YAG}:\text{1Ce}$

После высокотемпературной консолидации керамики термообработку функционально-градиентной керамики проводили на воздухе при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Процедура отжига необходима для минимизации влияния кислородных вакансий и дефектов кристаллической структуры на оптические характеристики.

Анализ микроструктуры образцов выполнялся при использовании сканирующего электронного микроскопа JSM-7500FA (JEOL, Япония). В работе использовался подход измерения спектров свечения ФГК с временным разрешением методом импульсной катодолуминесцентной (ИКЛ) спектроскопии. В качестве источника возбуждения ИКЛ исследуемых многослойных образцов ФГК состава YSZ/YAG , $\text{YSZ}:\text{10Eu}/\text{YAG}:\text{1Ce}$, использовался ускоритель электронов ГИН-400. Длительность импульса потока электронов составляла 12 нс, средняя энергия ускоренных электронов — 240 кэВ. Регистрация интегральных спектров катодолуминесценции осуществлялась с использованием оптоволоконного спектрометра AvaSpec-2048 (340 – 1100 нм). Спектры излучения были исправлены на спектральную чувствительность оптического тракта.

Результаты

Изображения в области интерфейса между центральными слоями нелегированной и легированной оксидами редкоземельных элементов образцов керамики, полученные методом сканирующей электронной микроскопии в режиме фазового контраста на полированной поверхности среза, представлены на рис. 2.

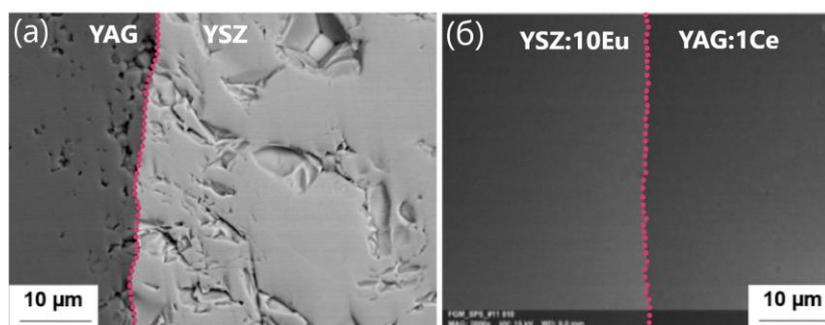


Рис. 2. Изображения сканирующей электронной микроскопии ФГК: а) YSZ/YAG б) $\text{YSZ}:\text{10Eu}/\text{YAG}:\text{1Ce}$

Из полученных результатов можно отметить, что поочерёдная засыпка порошков прекурсоров позволила достичь слоистой структуры керамики. Структура активированной ФГК, как и неактивированная структура ФГК, характеризуется наличием пор и трещин, прослеживается четкая граница слоев исходных структур. Образование дефектов возможно

обусловлено процессом консолидации методом ЭИПС и обусловлено разницей в коэффициентах линейного термического расширения материалов.

Интегральные спектры КЛ ФГК YSZ/YAG и ФГК YSZ:10Eu/YAG:1Ce показаны на рисунке 3.

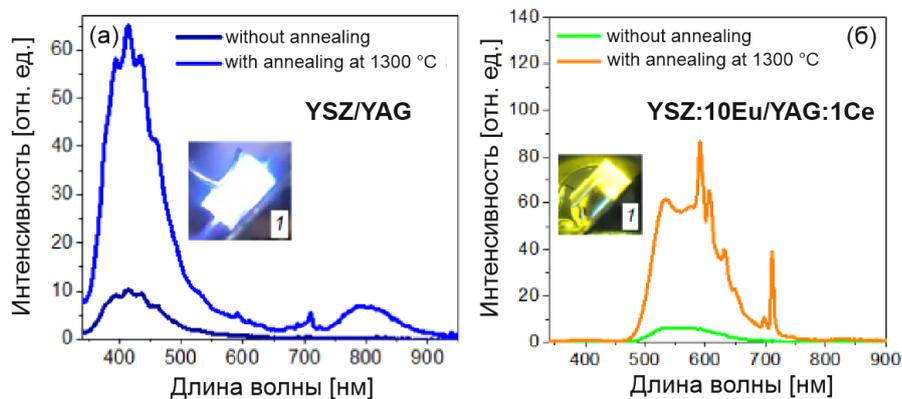


Рис. 3. Спектры катодоллюминесценции ФГК: а) YSZ/YAG б) YSZ:10Eu/YAG:1Ce

В спектре YSZ/YAG (рис. 3, а) наблюдаются две широкие полосы люминесценции. Широкая полоса с максимумом 460 нм обусловлена собственными центрами свечения F-типа. После отжига дополнительно регистрируется излучение на 800 нм [1]. Спектр свечения ФГК YSZ:10Eu/YAG:1Ce (Рис. 3, б) до отжига представляет собой широкую полосу излучения в спектральном диапазоне 450 – 750 нм. После атмосферного отжига на фоне широкой полосы излучения, обусловленная излучательными переходами в ионе церия Ce^{3+} : $5d_1-4f_1$ (${}^2F_{5/2}$) и $5d_1-4f_1$ (${}^2F_{7/2}$) переходами ионов Ce^{3+} [2]. Группа полос на фоне широкой полосы свечения ионов церия обусловлена излучательными переходами с возбужденного 5D_0 в основное состояние 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$) иона европия Eu^{3+} [3]. Стоит отметить, что отжиг образцов ФГК на воздухе положительно влияет на излучательные свойства и приводит к значительному увеличению интенсивности катодоллюминесценции.

Заключение

В работе представлены результаты исследования катодоллюминесцентных свойств ФГК состава YAG/YSZ, YSZ:10Eu/YAG:1Ce. Сканирующая электронная микроскопия подтвердила многослойную, четко различимую структуру образцов ФГК. Проведенные исследования позволили установить основные типы центров свечения и определить взаимное влияние различных слоев на результирующий спектр свечения. Спектры интегральной катодоллюминесценции согласуются с существующими представлениями о центрах свечения в материалах YAG и YSZ, что подтверждает успешность проведенного синтеза ФГК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№. 21-73-10100). В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. D. Valiev, S. Stepanov, V. Paygin, et al., Sintering and characterization of novel multilayered $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{YAG}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{YSZ}$ and YAG/YSZ ceramic-ceramic architectures for photonic applications // *Ceramics International*. 2023. – Vol. 49, № 21. – P. 33557–33565
2. Jin Huang, Yiran Ni, Yuelong Ma, et al., Composite structure $\text{Cr}:\text{YAG}/\text{Ce}:\text{YAG}$ and $(\text{Ce},\text{Cr}):\text{YAG}/\text{Ce}:\text{YAG}$ transparent ceramics with high color rendering index for white LEDs/LDs // *Ceramics International*. 2021. – Vol. 47, № 8. – P. 11415–11422
3. Krisjanis Smits, Larisa Grigorjeva, Donats Millers, et al., Europium doped zirconia luminescence // *Optical Materials*. 2010. – Vol. 32, № 8. – P. 827–831.

УДК 546

Влияние температуры и времени на угол смачивания стеклом монокристалла кремния

Д.В. Комаров

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.А. Дитц
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dvk66@tpu.ru

A temperature and time influence on the wetting angle of a silicon single crystal by glass

D.V. Komarov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. A.A. Ditts
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Email: dvk66@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we melt glass composition on the single crystal silicon for researching influence of time and temperature on contact angle.*

Key words: *passivation glass coating, p-n junction, contact angle.*

Введение

Одним из этапов в производстве полупроводников является этап нанесения защитного покрытия на p-n 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 [1]. Наиболее перспективными являются покрытия из неорганических стекол [2].

Актуальность работы обусловлена тем фактом, что на сегодняшний день на рынке России отсутствуют отечественные решения, хотя советская наука в области электровакуумных стёкол была одной из ведущих в мире [3]. Поэтому важно в рамках политики импортозамещения разработать собственные аналоги зарубежных стёкол для обеспечения технологической независимости и повышения конкурентоспособности.

Цель исследования: определить возможность применения промышленного стекла марки С40-1 в качестве защитного покрытия для подложек чистого монокристалла кремния и монокристалла кремния с покрытиями (диоксида кремния, нитрида кремния) в зависимости от температуры и времени.

Экспериментальная часть

В работе для определения качества смачивания стеклом подложки монокристалла кремния определяли краевой угол смачивания стекла. Применялась следующая методика: спрессованный в цилиндр порошок стекла марки С40-1 помещался на подложку монокристалла кремния и отправлялся в трубчатую печь. Нагрев печи осуществляли до температуры 1100 °С со скоростью нагрева 5-6 °С в минуту. С одной стороны печи на некотором расстоянии устанавливали пироскоп с цифровой камерой с выводом изображения в реальном времени на персональный компьютер, а с другой стороны печи устанавливался источник света для подсветки полости трубы и образца, схема установки представлена на рисунках 1, 2. Далее проводили съёмку изображения каждые 50 °С при низких температурах и каждые 20 °С при высоких температурах. Фотографии образца при комнатной температуре и при температуре 1100 °С представлены на рисунках 2, 3.

Процесс смачивания исследовали на подложках монокристалла кремния без покрытия, с покрытием из оксида кремния (SiO₂), с покрытием из нитрида кремния (Si₃N₄). Нанесение покрытий осуществляли в производственных условиях из газовой фазы.

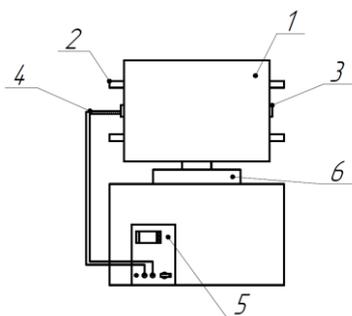


Рис. 1. Схема печи

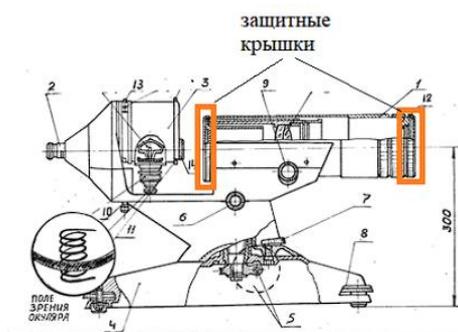


Рис. 2. Схема пироскопа

Далее на фотографиях с помощью специального программного обеспечения измерялся угол смачивания стекломассой плоскости подложки монокристалла.



Рис. 3. Фотографии образца в печи при комнатной температуре

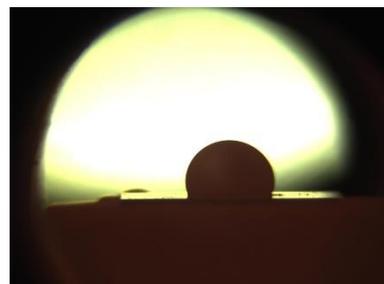


Рис. 4. Фотографии образца в печи при температуре 1100 °C

Результаты

На рисунках 5–7 показаны зависимости угла смачивания θ стекла С40-1 от температуры t на подложках с разным покрытием. На рисунках 8–10 показаны зависимости угла смачивания θ от времени выдержки τ стекла С40-1 при температуре 1100 °C.

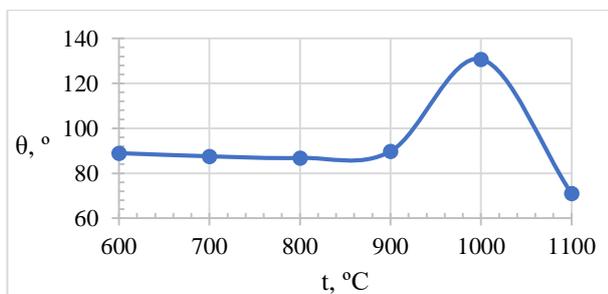


Рис. 5. Зависимость угла смачивания стекла от температуры на подложке кремния

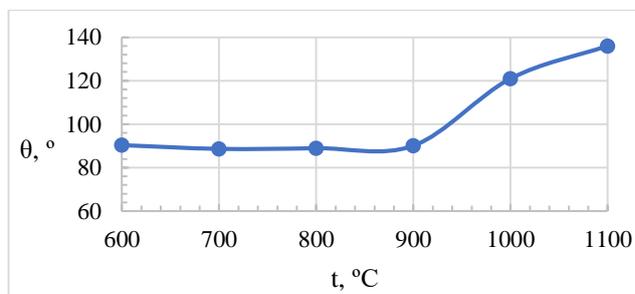
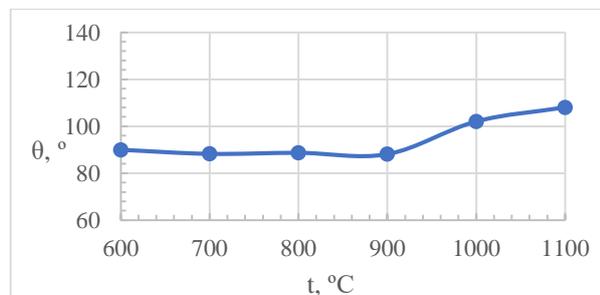
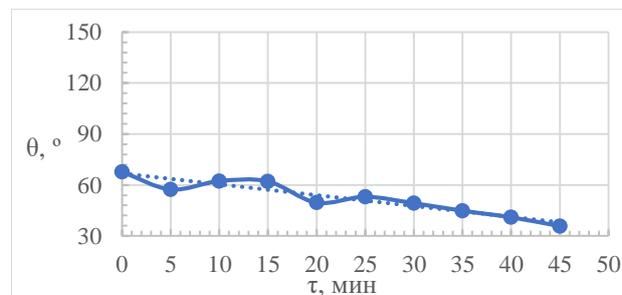
Рис. 6. Зависимость угла смачивания стекла от температуры на подложке кремния с покрытием SiO_2 Рис. 7. Зависимость угла смачивания стекла от температуры на подложке кремния с покрытием Si_3N_4 

Рис. 8. Зависимость угла смачивания от времени выдержки стекла при температуре 1100 °C на подложке кремния

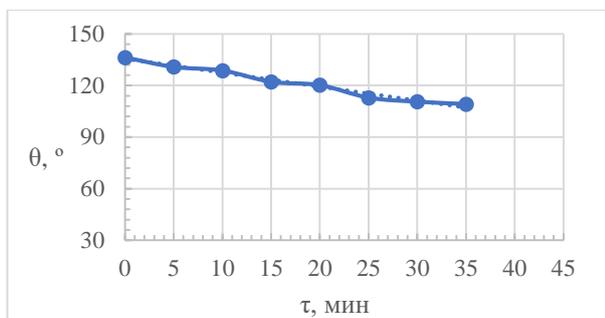


Рис. 9. Зависимость угла смачивания от времени выдержки стекла при температуре 1100 °C на подложке кремния с покрытием SiO₂

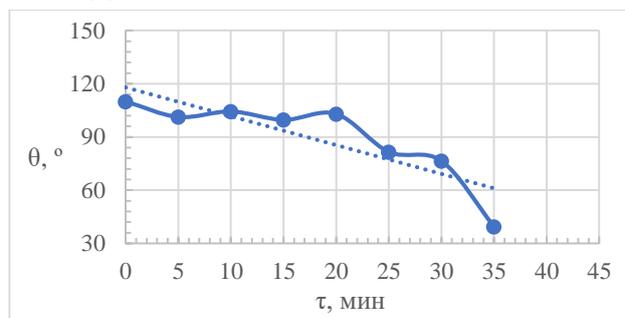


Рис. 10. Зависимость угла смачивания от времени выдержки стекла при температуре 1100 °C на подложке кремния с покрытием Si₃N₄

На рисунках 11–13 показаны микроснимки спаев стекла с подложками.

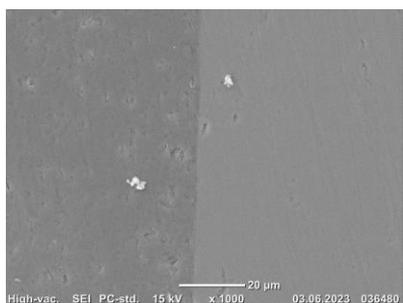


Рис. 11. Микроснимок спая стекла с подложкой без покрытия, выдержанной при 1100 °C 45 минут

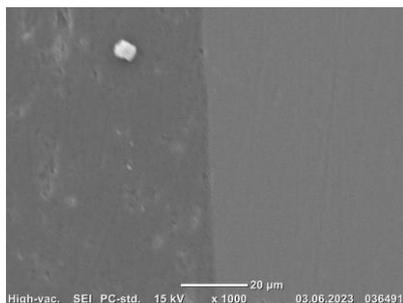


Рис. 12. Микроснимок спая стекла с подложкой с покрытием SiO₂, выдержанной при 1100 °C 35 минут

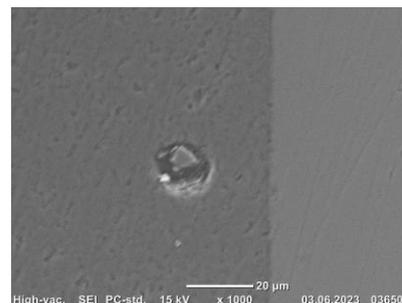


Рис. 13. Микроснимок спая стекла с подложкой с покрытием Si₃N₄, выдержанной при 1100 °C 35 минут

Заключение

Стекло С40-1 смачивает подложку монокристалла кремния без покрытия при температуре 1100 °C и выдержке 45 минут (угол смачивания составляет 35°). При кратковременном нагреве растекание только начинается.

Подложка с покрытием SiO₂ не смачивается стеклом С40-1 (угол смачивания более 90°). Такое отсутствие взаимодействия стекла с данной подложкой, вероятно, связано с медленным растворением покрытия в расплаве стекла и значительным увеличением его вязкости.

Подложку монокристалла кремния с покрытием Si₃N₄ стекло С40-1 начинает смачивать при увеличении времени выдержки (угол смачивания уменьшается со 108° до 40°).

Микроснимки спаев стекла с подложками всех типов показали химическую инертность стекла к подложке. На всех снимках наблюдаются чёткие, ровные, беспористые и бездефектные границы раздела «стекло-подложка». Это означает, что стекло не будет разрушать подложку.

Список литературы

1. Ключева В.А. Обзор методов нанесения кремниевых покрытий // Международный научный журнал. – 2016. – № 10. – С. 236–245.
2. Саркаров Т.Э. Способ защиты поверхности кристаллов р-п переходов от различных внешних воздействий // Сборник материалов конференции «Неделя Науки». – 2017. – С. 164–166.
3. Комаров Д.В. Влияние температуры и времени на условия смачивания стекольными расплавами монокристаллического кремния // Химия и химическая технология в XXI веке. – Томск : Изд-во ТПУ, 2023. – Т. 1. – С. 109–111.

УДК 544.47

Влияние условий эксперимента на селективное фотокаталитическое окисление 5-HMF темным TiO₂, полученным импульсной лазерной абляцией**В.Е. Корепанов, О.А. Реутова, А.Г. Голубовская**

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В. А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050E-mail: corepanow.vyacheslaw@yandex.ru**The effect of experimental conditions on the selective photocatalytic oxidation of 5-HMF by dark TiO₂ obtained by pulsed laser ablation****V.E. Korepanov, O.A. Reutova, A.G. Golubovskaya**

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: corepanow.vyacheslaw@yandex.ru

Abstract. *In this paper, the effect of experimental conditions on the selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) with dark titanium dioxide obtained by pulsed laser ablation is investigated. Namely, the effect of alkaline agents, atmospheric composition and pressure on the selectivity of 5-HMF photooxidation. The highest selectivity of the process was achieved when using sodium carbonate as an alkaline agent in an oxygen atmosphere at overpressure.*

Key words: *5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), dark titanium dioxide, photocatalysis.*

Введение

Рост населения и увеличение потребления ускоряют расходование полезных ископаемых, что может привести к энергетическому кризису и ухудшению экологической обстановки на планете. В связи с этим внимание смещается на переработку возобновляемых ресурсов, например, биомассы. Из содержащихся в биомассе фруктозы, глюкозы, целлюлозы получают 5-гидроксиметилфурфурол (5-HMF), который является универсальной молекулой, из-за наличия фуранового кольца, гидроксильной и формильной групп, которые можно окислять, синтезируя ряд востребованных полупродуктов: 2,5-диформилфуран (DFF), 5-гидроксиметилфуранкарбоновую (HMFCA), 5-формилфуранкарбоновую (FFCA), 2,5-фурандикарбоновую (FDCA) кислоты и др. DFF – важный полупродукт в получении лекарственных препаратов, биополимеров на основе фурана, фунгицидов гетероциклических лигандов. HMFCA и FFCA являются важными полупродуктами для получения тетрамерных макроциклических антибиотиков, а также ингибиторами интерлейкина. FDCA является наиболее перспективный полупродукт в синтезе полиэтиленфураноата (PEF) – аналог основного сырья для производства упаковок полиэтилентерефталата (PET), но имеющего целый ряд преимуществ. FDCA также рассматривается в качестве замены мономеров, получаемых из нефти, изофталевой кислоты, адипиновой кислоты, янтарной кислоты, бисфенола А в синтезе полиэфиров, полиамидов и полиуретанов.

Селективное окисление HMF можно осуществлять различными каталитическими методами: термokatализ катализаторами на основе Pt, Au, Pd и Ru, биokatализ ферментными катализаторами, электрокатализ на основе благородных металлов. Каждый из методов обладает существенными недостатками: загрязнение окружающей среды отходами реакций, высоким потреблением энергии, вследствие необходимости высоких температур и/или давлений, высокая стоимость изготовления катализаторов и др. Одним из перспективных методов селективного окисления HMF является фотокатализ (ФК), в том числе из-за доступного солнечного света в качестве источника энергии, а также проведения реакции в мягких условиях при низких температурах и давлениях [1]. Данное направление интенсивно

развивается всего несколько лет. В качестве перспективных катализаторов рассматриваются простые и сложные полупроводниковые оксиды, нитрид углерода, оксид графена, композитные материалы и др. Одним из эффективных фотокатализаторов селективного окисления НМФ является TiO_2 , который химически стойкий, стабильный, обладает высокой каталитической активностью, имеет малую стоимость. Модифицирование TiO_2 также позволяет варьировать продукты фотоокисления 5-НМФ [2].

Однако при ФК возможно протекание побочных реакций в результате чего происходит минерализация НМФ и/или продуктов окисления из-за накопления сильных неселективных окислителей h^+ и $\cdot\text{OH}$. Управление эффективностью и селективностью процесса при фотокаталитическом окислении НМФ актуальная научно-техническая задача.

Целью данной работы является определение влияния условий фотокаталитического эксперимента на селективное окисление 5-НМФ в присутствии диоксида титана.

Экспериментальная часть

Фотокатализатор – высокодефектный «темный» TiO_2 был приготовлен методом импульсной лазерной абляции металлической мишени Ti марки ВТ1-0 (чистота 99,5 %) в дистиллированной воде при воздействии сфокусированным излучением Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 7 нс, частотой импульсов 20 Гц. Полученный коллоидный раствор Ti_2O_3 высушивали на часовом стекле при температуре 60 °С, высушенный порошок отжигали в атмосфере воздуха при температуре 400 °С.

Фотокаталитическую реакцию проводили в кварцевом стакане под действием мягкого УФ излучения светодиодов с длиной волны 375 нм, полной оптической мощностью 2 Вт (18 мВт/см²) при воздушном охлаждении реактора для предотвращения термофотокатализа и перемешивании при помощи магнитной мешалки. Объем раствора составлял 100 мл, загрузка 5-НМФ составляла 0,01 М (130 мг), катализатора – 100 мг (1 г/л), щелочного агента 0,04 М. Перед фотокатализом реакционная смесь выдерживалась в течение 1 час для достижения адсорбционного равновесия. При атмосферном давлении раствор продувался газом со скоростью потока 60 мл·мин⁻¹, а при использовании избыточного давления продувки не было. Фотоокисление НМФ проводили в течение 8 часов и каждые 2 часа отбирали аликвоту объемом 2 мл, которую центрифугировали для удаления катализатора. Раствор анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Результаты

Результаты селективного фотоокисления НМФ темным TiO_2 в различных условиях представлены в таблице 1. Добавка NaHCO_3 и Na_2CO_3 приводит к увеличению pH среды и увеличивает конверсию НМФ и селективность по FFCA, однако при использовании NaOH конверсия падает, основным продуктом фотоокисления становится НМФСА. При использовании NaOH также эффективно протекают побочные нефотокаталитические реакции. Лучшая селективность и конверсия НМФ наблюдается в присутствии Na_2CO_3 , поэтому дальнейшие исследования проводили с ним. Использование кислорода вместо атмосферного воздуха незначительно уменьшает конверсию субстрата, но увеличивает селективность окисления до FFCA (рисунок 1), создание избыточного давления газа в системе приводит к дальнейшему увеличению селективности окисления НМФ до FFCA. Селективность достигала 30 % при конверсии 35,9 %.

Для установления влияния молекулярного кислорода в процессе фотокаталитического окисления НМФ были проведены опыты в атмосфере N_2 и Ar. Конверсия НМФ в инертной среде резко падает – менее 10 % при селективности около 20 %, а основным продуктом реакции становится НМФСА. Данный результат свидетельствует о доминирующем вкладе в фотоокисление НМФ активных форм O_2 .

Результаты фотоокисления 5-НМФ темным TiO_2 за 8 часов

№	Щелочной агент	Атмосфера	Давление, атм.	Конверсия НМФ, %	Продукт		
					ДФФ	НМФСА	ФФСА
					Селективность, %		
1	-	Воздух	1	31,0	9,7	0,4	1,5
2	NaHCO_3	Воздух	1	41,3	4,8	2,7	7,8
3	Na_2CO_3	Воздух	1	44,6	2,0	3,5	13,1
4	NaOH	Воздух	1	30,5	0,7	10,5	1,8
5	Na_2CO_3	Воздух	3	41,7	3,0	4,3	18,8
6	Na_2CO_3	O_2	1	41,8	2,5	3,7	17,4
7	Na_2CO_3	O_2	3	36,7	2,4	3,9	24,4
8	Na_2CO_3	N_2	1	7,6	0,5	20,4	0,7
9	Na_2CO_3	Ar	1	9,4	0,5	18,5	0,6
10	-	Ar	1	4,3	0,8	16,9	0,1

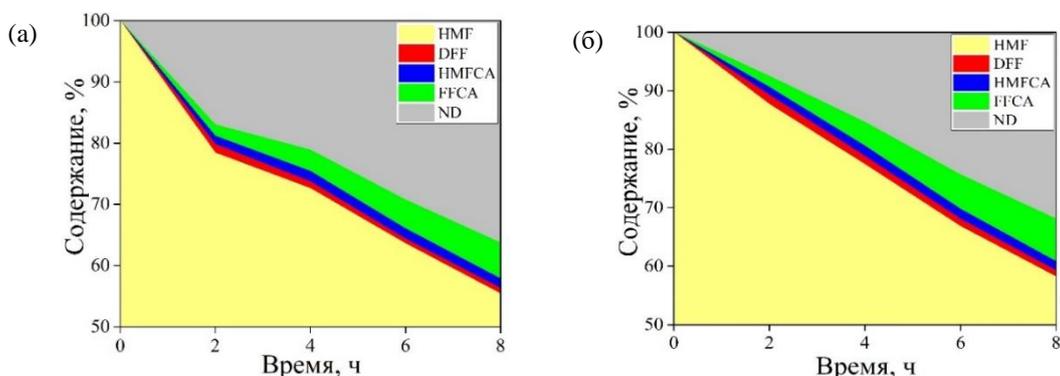


Рис. 1. Фотокаталитическое окисление НМФ в воздухе (а) и O_2 (б) при 1 атм. в присутствии Na_2CO_3 , ND – не идентифицированные продукты

Заключение

В результате проведенных исследований по фотоокислению 5-НМФ темным TiO_2 было установлено, что изменение рН и насыщенности кислородом реакционной среды можно изменять, основной продукт реакции, глубину и эффективность процесса окисления. Использование O_2 вместо воздуха приводит к незначительному уменьшению конверсии НМФ, но увеличивает селективность процесса окисления. Такой же результат дает создание избыточного давления газа в реакционной системе. Однако остается нерешенной проблема протекания процессов, значительно уменьшающих общую селективность окисления НМФ до важных полупродуктов, в частности фотораспада исходной молекулы с разрывом фуранового кольца и дальнейшей минерализацией. Дальнейшая работа будет направлена на исследование влияния энергии кванта облучающего света и модифицирование фотокатализатора.

Работы выполнены при финансовой поддержке РФФ (Грант №19-73-30026-П).

Список литературы

1. Meng Y., Yang S., Li H. Electro-and photocatalytic oxidative upgrading of bio-based 5-hydroxymethylfurfural // ChemSusChem. – 2022. – V. 15, № 13. – Article 202102581.
2. Sun H., Xu R., [et. al]. Recent advances in the photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran // Biomass Conversion and Biorefinery. – 2023. – Vol. 41. – P. 1–18.

УДК 54-116

**Поверхностная функционализация волокнистых скаффолдов на основе полилактида:
сравнение двух видов плазменной обработки**

А.Г. Коржова, О.А. Лапуть

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: korzhova17@gmail.com

**Surface functionalization of polylactide-based fibrous scaffolds:
comparison of two types of plasma treatment**

A.G. Korzhova, O.A. Laput

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: korzhova17@gmail.com

Abstract. *The influence of two plasma modification methods (arc discharge in a nitrogen atmosphere and glow discharge in an atmosphere of argon, air and diethylamine) on the surface properties of scaffolds based on polylactic acid was investigated. It has been shown that treatment in a nitrogen atmosphere promotes the grafting of more nitrogen atoms and the formation of a more hydrophilic surface, but the number of groups containing a –C–N bond is greater when using diethylamine.*

Key words: *polylactic acid, surface modification, plasma, arc discharge, glow discharge.*

Введение

Полилактид (ПЛ) является перспективным для медицины биodeградируемым полимером, который, благодаря своей термопластичности, подходит для производства изделий различных форм и является достаточно биосовместимым, чтобы не вызывать острого воспаления. Однако, изделия из данного полимера обладают гидрофобной поверхностью, что, при необходимости взаимодействия с живыми клетками, является негативным фактором, наряду с отсутствием специфических полярных групп [1]. Как следствие, наблюдается низкая адгезия клеток к материалу, а также повышается риск возникновения воспаления в месте контакта полимера с тканями. Для преодоления этой проблемы применимы методы энергетического воздействия. Плазменное модифицирование позволяет создать на поверхности полимерного материала функциональные группы, состав которых зависит от состава плазмообразующего газа. Известно, что наличие на поверхности полимеров аминогрупп способствует адгезии клеток за счет положительных зарядов, которые могут взаимодействовать с отрицательно заряженными белковыми молекулами [2]. Кроме того, полярные аминогруппы способствуют снижению краевого угла смачивания поверхности материала водными средами, тем самым повышая ее гидрофильность. В основном для создания азотсодержащих групп используют азот, азотсодержащие газы (аммиак, воздух), прекурсоры (аллиламин, диэтиламин). При этом наблюдается значительное различие как по количеству привитых химических групп, так и по функциональным свойствам материала. Цель данной работы заключается в сравнении влияния на химический состав и смачиваемость поверхности полилактидных материалов плазмы, содержащей азот в свободном состоянии (плазма азота) и в виде прекурсора (плазма состава аргон/воздух с добавлением паров диэтиламина).

Экспериментальная часть

Материалы на основе полилактида были получены ранее с использованием технологии электроспиннинга. В первом случае обработку поверхности материалов плазмой дугового разряда в атмосфере азота осуществляли на установке КОМПЛЕКС с помощью

плазмогенератора ПИНК. Ток разряда составлял 5 А, ток накала 120 А, мощность разряда 250 Вт, время обработки 5, 10 минут, расстояние от выходного отверстия плазмогенератора до образца 150 мм [3]. Во втором случае для функционализации поверхности образцов использовали тлеющий разряд, генерируемый в газоразрядной системе из двух коаксиально расположенных полых электродов и стеклянной трубки с боковым отводом, описанной в работе [4]. Через катод в систему подавали смесь аргона и воздуха, через боковой отвод в область положительного плазменного столба инжестировались пары диэтиламина. Скорости расхода аргона, воздуха и диэтиламина составляли соответственно 130 см³/мин, 7 см³/мин, 0,7 см³/мин. Средний ток разряда составлял 40 мА, напряжение горения разряда 400 В, время обработки 5 минут, расстояние от выходного отверстия плазмохимического реактора до образца 20 мм.

Элементный состав и химическое состояние атомов на поверхности образцов исследовали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе Thermo Scientific K-Alpha Nexsa с монохроматизированным источником рентгеновского излучения Al K Alpha при 1486,6 эВ. Математическую обработку сигнала осуществляли с использованием ПО CasaXPS. Для изучения химического окружения атомов на поверхности образцов была проведена деконволюция спектров высокого разрешения. Смачиваемость поверхности образцов оценивали посредством измерения краевого угла смачивания контактными жидкостями (вода, глицерин) методом лежащей капли на установке EasyDrop (KRUSS, Германия) с использованием ПО DSA1.

Результаты

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, исходный образец характеризуется наличием в спектре двух фотоэлектронных пиков, соответствующих оболочке C1s с энергией связи ≈ 286 эВ и оболочке O1s (≈ 533 эВ). Для образцов с модифицированной поверхностью в спектрах наблюдается новый сигнал с энергией связи ≈ 400 эВ, соответствующий азоту N1s. При обработке поверхности ПЛ плазмой дугового разряда в атмосфере азота в течение 10 мин содержание атомарного азота составило 25,2 ат. %, в течение 5 мин – 21,9 ат. %. При обработке плазмой тлеющего разряда состава аргон/воздух/диэтиламин на поверхности обнаружено 11,5 ат. % азота (рис. 1).

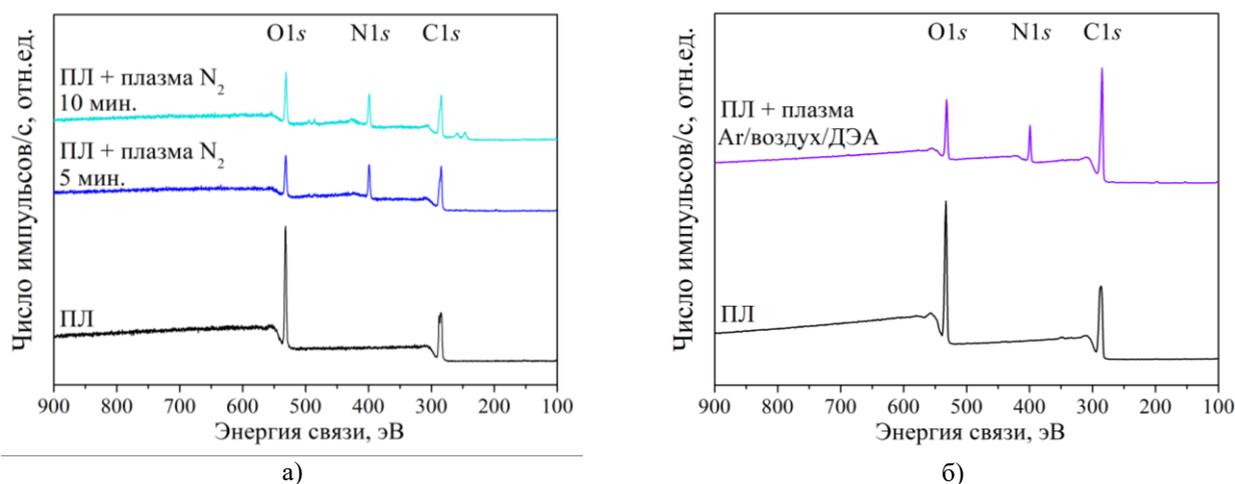


Рис. 1. Обзорные спектры поверхности образцов до и после модифицирования а) плазмой дугового разряда в атмосфере азота, б) плазмой тлеющего разряда в атмосфере аргона, воздуха и диэтиламина

На основании деконволюции спектров высокого разрешения, предположено, что на поверхности образцов образуются аминокруппы и амидные группы, характеризующиеся связью $-C-N$. Рассчитанная доля связи $-C-N$ составила 15,2 % для образца, обработанного

плазмой азота в течение 5 минут; 13,5 % для обработанного плазмой азота в течение 10 минут и 21,5 % для образца, обработанного плазмой состава аргон/воздух/диэтиламин. Большая доля связи –С–N в последнем случае, предположительно, связана с формированием на поверхности образца слоя, содержащего смесь макромолекул, производных диэтиламина.

После плазменной обработки поверхности образцов было обнаружено значительное снижение краевого угла смачивания для обеих контактных жидкостей (рис. 2). Для исходного материала значения углов составляли 121,2° с водой и 122,7° с глицерином.

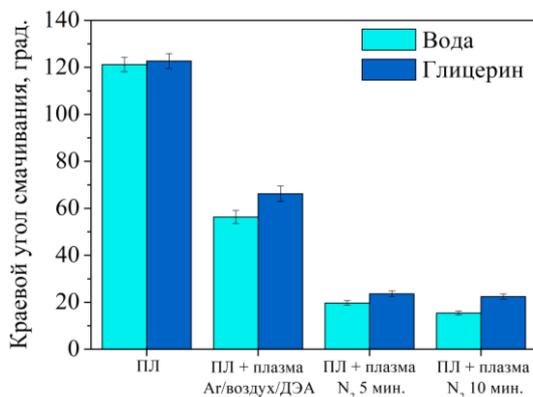


Рис. 2. Смачиваемость поверхности полимерных материалов до и после плазменного модифицирования

Использование плазмы состава аргон/воздух/диэтиламин позволило снизить значения краевых углов смачивания до 56,3° для воды и 66,2° для глицерина. Было показано, что применение дугового разряда в атмосфере азота оказывает более эффективное воздействие на изменение смачиваемости полилактидных материалов, что характеризуется значениями краевых углов смачивания 19,7° и 23,6° (для образца, обработанного в течение 5 минут) и 15,4° и 22,4° (для образца, обработанного в течение 10 минут).

Заключение

Установлено, что в результате плазменной обработки на поверхности полилактидных материалов формируются химические связи с азотом, атомное содержание которых зависит от способа модифицирования и определяет степень повышения гидрофильности поверхности. Показано, что модифицирование дуговым разрядом в атмосфере азота позволяет получить материалы с наиболее высоким показателем смачиваемости полярными жидкостями.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. Singhvi M.S., Zinjarde S.S., Gokhale D.V. Polylactic acid: Synthesis and biomedical applications // Journal of applied microbiology. – 2019. – Vol. 127, № 6. – P. 1612–1626.
2. Martocq L., Douglas T.E.L. Amine-rich coatings to potentially promote cell adhesion, proliferation and differentiation, and reduce microbial colonization: Strategies for generation and characterization // Coatings. – 2021. – Vol. 11, № 8. – P. 983.
3. Laput O.A., Vasenina I.V., Korzhova A.G. [et al.]. Effect of nitrogen arc discharge plasma treatment on physicochemical properties and biocompatibility of PLA-based scaffolds // Polymers. – 2023. – Vol. 15, № 16. – P. 3381.
4. Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V. [et al.]. Chemical constitution of coatings deposited remotely by activation of hexamethyldisiloxane in positive column plasma of glow discharge in argon flow // Vacuum. – 2024. – Vol. 221. – P. 112858.

Оптические и фотокаталитические свойства силикатов висмута, полученных лазерным синтезом при нестехиометрическом соотношении Bi-Si

А.И. Костенко, А.Г. Голубовская

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: andreykostenko30@gmail.com

Optical and photocatalytic properties of bismuth silicates obtained by laser synthesis at non-stoichiometric ratio of Bi-Si

A.I. Kostenko, A.G. Golubovskaya

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. V.A. Svetlichnyi
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: andreykostenko30@gmail.com

Abstract. *In the present work, composite particles based on bismuth and silicon with a nonstoichiometric Bi:Si ratio of 6:1 were obtained by laser ablation in water with additional laser irradiation. Composition, optical and photocatalytic properties of the obtained materials were investigated in comparison with bismuth silicates Bi_2SiO_5 and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. The composite particles show better photocatalytic activity in the decomposition of Rhodamine B under LED irradiation with $\lambda = 375 \text{ nm}$ than monophasic bismuth silicates.*

Key words: *bismuth silicates, laser ablation, photocatalysis.*

Введение

На сегодняшний день загрязнение природных водоемов органическими соединениями из стоков промышленных производств является серьезной проблемой для экологии. Одним из эффективных и перспективных решений данной проблемы является фотокатализ с использованием полупроводниковых катализаторов для разложения органических загрязнителей. Перспективными фотокатализаторами для таких процессов являются силикаты висмута [1]. Стехиометрические полупроводники Bi_2SiO_5 и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ из-за быстрой рекомбинации зарядов имеют относительно невысокую фотокаталитическую активность. Данную проблему можно решить путем объединения нескольких полупроводников для модифицирования зонной структуры и создания гетеропереходов для более эффективного разделения зарядов и увеличения времени рекомбинации. Одним из эффективных методов получения различных наноструктур для фотокатализа является метод импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости, который заключается во взрывном испарении материала с поверхности мишени при воздействии мощного импульсного лазерного излучения. Кроме того, можно воздействовать лазерным излучением непосредственно на коллоидный раствор, тем самым стимулируя взаимодействие между частицами различных материалов и образование сложных оксидов или композитных частиц [2].

Целью данной работы является лазерный синтез композитов на основе висмута и кремния при их нестехиометрическом соотношении, исследование их состава, оптических свойств, а также фотокаталитической активности при разложении Родамина Б.

Экспериментальная часть

Изначально получали индивидуальные коллоидные растворы с помощью ИЛА мишеней Bi (99,5 %) и Si (99,99 %) в дистиллированной воде с использованием Nd:YAG лазера (1064 нм, 20 Гц, 7 нс), затем коллоиды смешивались и дополнительно облучались лазером. Методика синтеза приведена в [1]. Полученные порошки отжигались в муфельной

печи. В результате был получен ряд образцов при соотношении $\text{Bi}:\text{Si} = 6:1$. Для сравнения использовались аналогично полученные силикаты висмута в стехиометрическом атомном соотношении $\text{Bi}:\text{Si} = 2:1$ для Bi_2SiO_5 и $\text{Bi}:\text{Si} = 12:1$ для $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной (ИК) спектроскопией, спектроскопией диффузного отражения (СДО).

Фотокаталитическая активность образцов оценивалась при разложении красителя Родамина Б с концентрацией 5×10^{-6} М. Для этого в химический стакан помещали 15 мг исследуемого фотокатализатора и 30 мл раствора Родамина Б. Систему перемешивали в темноте в течение 1 часа для достижения сорбционного равновесия, а затем облучали LED с $\lambda = 375$ нм. По спектрам поглощения раствора определяли концентрацию Родамина Б в течение всего эксперимента.

Результаты

Методом РФА был установлен фазовый состав образцов, результаты представлены в таблице 1. В исходном образце $\text{Bi}:\text{Si} = 6:1$ -hv без отжига после лазерного облучения металлического Bi не наблюдается, но формируются фазы $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$ и две фазы силикатов висмута Bi_2SiO_5 и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Температурный отжиг при 400°C приводит к формированию из карбоната висмута оксида висмута $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, при 500°C остаются только две фазы Bi_2SiO_5 и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

Таблица 1

Характеристики образцов

Образец	Фазовый состав, масс. %					Ширина запрещенной зоны, эВ	Константа скорости реакции, мин^{-1}
	Bi металл	$\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Bi_2SiO_5	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$		
$\text{Bi}:\text{Si} = 2:1$ -hv-600	–	–	–	98	2	3,7 (Bi_2SiO_5)	0,009
$\text{Bi}:\text{Si} = 6:1$ -hv	–	52	–	25	23	3,6 ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$)	0,030
$\text{Bi}:\text{Si} = 6:1$ -hv-400	–	–	73	27	–	2,3 ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)	0,013
$\text{Bi}:\text{Si} = 6:1$ -hv-500	–	–	–	27	73	3,2 ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$)	0,104
$\text{Bi}:\text{Si} = 12:1$ -hv-600	–	–	–	2	98	3,1 ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$)	0,023

Данные ИК спектроскопии согласуются с результатами РФА (рисунок 1а). В спектре не отожженного образца наблюдаются колебания иона CO_3^{2-} в соединении $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$ в области $\sim 1300\text{-}1500$ см^{-1} . Бесструктурные полосы до 650 см^{-1} принадлежат колебаниям связи Bi-O. После температурного отжига при 500°C в ИК спектрах образцов присутствуют колебания, относящиеся как к Bi_2SiO_5 , так и к $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

На рисунке 1б представлены спектры $F(R)$, полученные из СДО преобразованием функцией Кубелки-Мунка. Спектры всех образцов имеют край полосы поглощения, характерный для полупроводниковых материалов. Широкое плечо до 500 нм у образца, отожженного при 400°C , характерно для $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Поглощение образцов $\text{Bi}:\text{Si} = 2:1$ -hv-600 и $\text{Bi}:\text{Si} = 12:1$ -hv-600 соответствует Bi_2SiO_5 и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Край полосы поглощения образца нестехиометрического соотношения $\text{Bi}:\text{Si} = 6:1$ -hv-500, состоящего из обоих силикатов висмута, близок к образцу $\text{Bi}:\text{Si} = 12:1$ -hv-600. Расчет ширины запрещенной зоны был проведен методом производных (DASF), результаты представлены в таблице 1. Значения для стехиометрических силикатов висмута согласуются с литературными данными.

На рисунке 2а представлен типичный спектр фоторазложения Родамина Б в присутствии фотокатализатора $\text{Bi}:\text{Si} = 6:1$ -hv-500. Со временем облучения, кроме уменьшения интенсивности поглощения, происходит гипсохромный сдвиг максимума полосы Родамина Б, который связан с образованием N-деэтилированного продукта Родамина 110. Константы скорости разложения красителя были рассчитаны на основании спектров в максимуме

поглощения Родамина Б при 553 нм (таблица 1). На рисунке 2б представлены кинетические кривые разложения для Родамина Б в присутствии различных катализаторов. Фотокаталитическая активность композитного образца Bi:Si = 6:1-hv-500, состоящего из двух силикатов висмута, значительно выше активности стехиометрических силикатов висмута Bi_2SiO_5 и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, что связано с формированием гетероперехода II типа $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

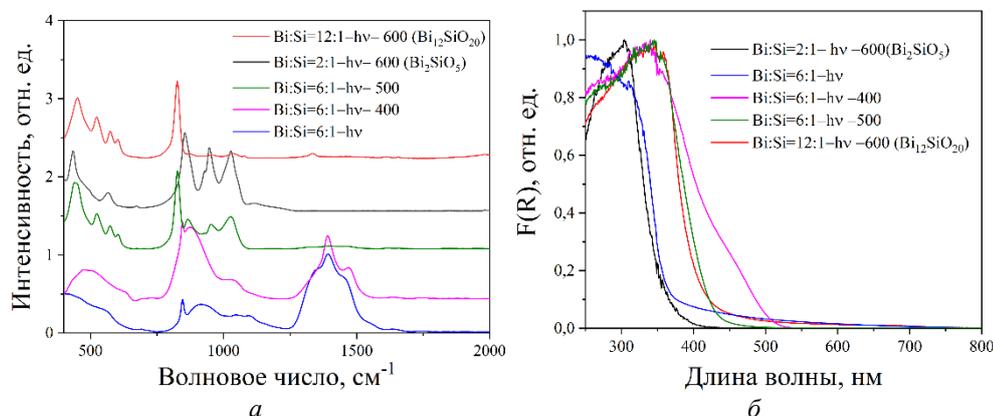


Рис. 1. Спектры поглощения образцов в инфракрасном диапазоне (а) и оптическом диапазоне (б)

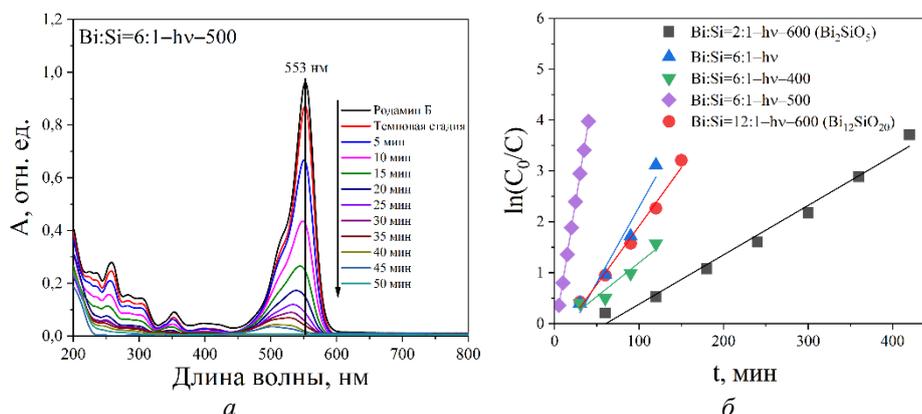


Рис. 2. Спектр поглощения Родамина Б (а) и кинетические кривые (б)

Заключение

В работе методом ИЛА в воде с дополнительным лазерным облучением и последующим температурным отжигом порошков был синтезирован композитный образец, состоящий из двух силикатов висмута Bi_2SiO_5 и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Структура материала была подтверждена РФА и ИК спектроскопией. Спектры поглощения УФ-видимой области спектра соответствуют полупроводниковым частицам с данными фазами. Эксперимент показал, что материал, полученный при синтезе из нестехиометрического соотношения Bi:Si = 6:1 и образующий композитные частицы из силикатов висмута $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ обладает лучшими фотокаталитическими свойствами, чем монофазные Bi_2SiO_5 и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, что связано с формированием гетероперехода II типа.

Список литературы

1. Shabalina A.V. Phase and Structural Thermal Evolution of Bi-Si-O Catalysts Obtained via Laser Ablation // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – P. 4101.
2. Amendola V. Room-Temperature Laser Synthesis in Liquid of Oxide, Metal-Oxide Core-Shells, and Doped Oxide Nanoparticles // *Chem. Eur. J.* – 2020. – Vol. 26. – P. 9206–9242.

УДК 544.47

**Роль фотогенерированных активных частиц при селективном окислении
5-гидроксиметилфурфура****М.А. Крайнюкова**

Научный руководитель: к.х.н. Е.Д. Фахрутдинова

Национальный исследовательский Томский Государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: krainyukovamaria1605@gmail.com**The role of photogenerated active particles in the selective oxidation
of 5-Hydroxymethylfurfural****M.A. Krainyukova**

Scientific Supervisor: Ph.D., E.D. Fakhrutdinova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: krainyukovamaria1605@gmail.com

Abstract. The work is devoted to the study of the mechanisms of photocatalytic selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), the main product of biomass conversion. The study is aimed at identifying the influence of the role of photogenerated radicals and other active particles on conversion and selectivity using the “scavenger method”. It was found that photogenerated superoxide radicals and singlet oxygen are the main driving force behind the conversion of 5-HMF, but excess $\bullet\text{O}_2^-$ leads to the destruction of the furan ring. Selectivity increases with direct interaction of photogenerated h^+ with 5-HMF.

Key words: 5-HMF, photocatalytic oxidation, scavengers

Введение

На сегодняшний день биомасса привлекает огромное внимание как возобновляемое углеродное сырье и устойчивая альтернатива нефтяным ресурсам. Особый интерес представляет собой переработка лигноцеллюлозы [1], которая при разложении дает множество полезных продуктов, в том числе 5-гидроксиметилфурфура (ГМФ). [2]. С использованием фотокаталитических процессов (окисления, гидрирования) ГМФ можно избирательно превращать в ряд многофункциональных фурановых продуктов с добавленной стоимостью: диметилфуран (ДМФ), используемый как высокоэнергетическое топливо; левулиновую кислоту, считающуюся дешевым химическим сырьем в энергетической промышленности [3]; также продуктами разложения могут быть 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДК), 2,5-диформилфуран (ДФФ), дигидроксиметилфуран (2,5-ГМФ), которые привлекают внимание благодаря применению в качестве прекурсоров для полиэфиров фуранов, фармацевтических препаратов, антибактериальных средств [4] (Рис. 1).

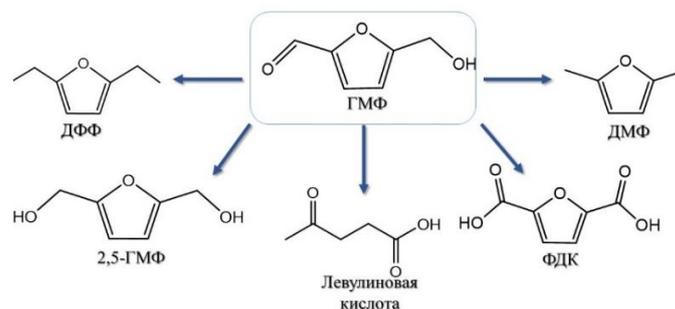


Рис. 1. Продукты возможных фотокаталитических превращений ГМФ

Селективно окислять ГМФ можно с помощью гетерогенного катализа, при этом селективность и конверсии могут достигать высоких значений. Однако проведение таких процессов требует высоких температур и давлений кислорода, а применяемые катализаторы содержат дорогостоящие благородные металлы. В последние годы фотокаталитическое селективное окисление ГМФ вызывает повышенный интерес, как перспективный, более экологичный и дешевый способ преобразования до функциональных продуктов [5].

Существует множество факторов, влияющих на фотокаталитическое преобразование ГМФ, ключевыми из которых являются: природа и загрузка фотокатализатора, концентрация субстрата, мощность и спектральные характеристики источника облучения, pH среды [6]. Так как при фотокаталитическом преобразовании повышение значений конверсии и селективности все еще является актуальной задачей, поэтому исследования, связанные с механизмами фотокаталитического окисления требуют отдельного рассмотрения и анализа.

Известно, что конверсия и селективность при фотопреобразовании ГМФ определяется генерацией активных форм кислорода (АФК), таких как: синглетный кислород (O_2^*), супероксид радикал ($\bullet O_2^-$), гидроксил радикал ($OH\bullet$) [5]. Также важнейшими частицами являются фотогенерированные электроны (e^-) и дырки (h^+), как инициаторы создания АФК. Одним из методов исследования появления радикала является «метод ловушек». Использование в фотокаталитическом эксперименте ловушек может помочь при исследовании механизмов превращения ГМФ. Поэтому в данной работе проведен анализ, влияния роли активных частиц: фотогенерированных частиц, радикалов и др. на особенности преобразования ГМФ.

Результаты

Существует большое количество используемых «ловушек» на перечисленные выше активные частицы. При исследовании влияния $OH\bullet$ на фотокаталитическое преобразование ГМФ часто используют спирты, например, *2-метилпропан-2-ол* [7]. Связывание $OH\bullet$ спиртом либо приводит к незначительным изменениям, либо практически не влияет на конверсию и селективность по ДФФ [8], а по данным авторов [5] связывание $OH\bullet$ увеличивает селективность по ФДК.

При изучении влияния $\bullet O_2^-$ в качестве «ловушки» используют *1,4-бензохинон* и *5,5-диметил-1-пирролин-N-оксид*. Авторы работ [9] при добавлении *1,4-бензохинона* в реакционную среду наблюдали значительное замедление конверсии ГМФ, что говорит о том, что супероксид радикал является доминирующей частицей в процессе окисления, однако значения селективности по ДФФ и ФДК практически не изменяются.

При исследовании влияния фотогенерированных электронов используют $Na_2S_2O_8$ [6], $AgNO_3$ [10], добавление которых приводит к значительному понижению конверсии и селективности по ДФФ. Предположительно, фотокаталитическая активность понижается ввиду того, что электроны участвуют в образовании $\bullet O_2^-$, которые играют основную роль в конверсии ГМФ.

Фотогенерированные в катализаторе дырки h^+ также участвуют в процессе окисления ГМФ. Действие h^+ чаще всего оценивают добавлением *этилдиаминотетрауксусной кислоты* или ее натриевых солей (ЭДТА). Авторы работ [7] отмечают, что при добавке ЭДТА значения конверсии остаются практически неизменными, однако селективность по ДФФ значительно уменьшается. Также отмечается, что селективность по ДФФ достигается за счет взаимодействия h^+ напрямую с ГМФ с образованием алкоксид-радикала, который, в свою очередь, при взаимодействии с супероксид-радикалом преобразуется в ДФФ.

Особый интерес представляет действие синглетного кислорода, так как каталитические окислительные реакции идут при фотовозбуждении. При связывании синглетного кислорода *N-винилпирролидоном* значительно снижается конверсия [9, 11], и ингибируется выработка ДФФ [9], что также свидетельствует о участии в основных окислительных процессах.

Заключение

Таким образом в ходе теоретического исследования установлено, что фотогенерированные гидроксид радикалы не влияют на процессы преобразования ГМФ, однако присутствие супероксид радикала и синглетного кислорода является основной движущей силой окислительных процессов. Стоит отметить, что избыточное количество $\bullet\text{O}_2^-$ приводит к разрушению фуранового кольца, что является нежелательным при преобразовании ГМФ до многофункциональных фурановых продуктов с добавленной стоимостью. Также установлено, что прямое взаимодействие фотогенерированных дырок h^+ с ГМФ, способствует увеличению селективности по некоторым продуктам окисления (ДФФ, ФДК), а связывание фотогенерированных электронов значительно снижает конверсию и селективность, так как электроны участвуют в образовании супероксид радикалов.

Работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (Грант №19-73-30026-П).

Список литературы

1. Wang Y., Liu J.-Y., Sun J. and et al. Conversion of rice husk into fermentable sugar and silica using acid-catalyzed ionic liquid pretreatment // *Environ Sci Pollut Res.* – 2021. – Vol. 28. – P. 40715–40723.
2. Jurado M., Martinèz À., Martinez M. *Comprehensive Biotechnology // Reference Work.* – Le Plata, Argentina. – 2011. – P. 595–563.
3. Bozell J. J., Moens L., Elliott D.C. and et al. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products // *Resources, Conservation and Recycling.* – 2000. – Vol. 28. – P. 227–239.
4. Wang J., Liu X., Zhu J. Copolyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA): Effect of 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-Cyclobutanediol Units on Their Properties // *Polymers.* – 2017. – Vol. 9, Art № 305.
5. Ray P., Huang B-W., Yoshiaki T. Reactive oxygen species (ROS) homeostasis and redox regulation in cellular signaling // *Cell signal.* – 2012. – Vol. 24, № 5. – P. 981–990.
6. Kumar A., Srivastava R. Rose-like Bi_2WO_6 Nanostructure for Visible-Light-Assisted Oxidation of Lignocellulose-Derived 5-Hydroxymethylfurfural and Vanillyl Alcohol // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2021. – Vol. 4, № 9. – P. 9080–9093.
7. Zhang M., Yu Z., Xiong J. and et al. One-step hydrothermal synthesis of $\text{CdxInyS}(x+1.5y)$ for photocatalytic oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran under ambient conditions // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2022. – Vol. 303, Art. № 120738.
8. L. Yin, Y. Wu, X. Bao and et al. Lead-Free Perovskite $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6/\text{rGO}$ Composite for photocatalytic Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran // *Chem. Eur. J.* – 2023. – Vol. 29, Art. № 39.
9. ElMetwally A., Sayed M., Zhou Y. Photocatalytic Partial Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran Using Exfoliated $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Pd}$ Nanoarchitectures // *J. Phys. Chem. C.* – 2022. – Vol. 126. – P. 15671–15684.
10. Cheng L., Huang D., Zhang Y. Photocatalytic selective oxidation of HMF to DFF over $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ composite under visible light // *Appl Organomet Chem.* – 2021. – Vol. 35, № 6404.
11. Chang J.-N., Li Q., Yan Y. and et al. Covalent-Bonding Oxidation Group and Titanium Cluster to Synthesize a Porous Crystalline Catalyst for Selective Photo-Oxidation Biomass Valorization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2022. – Vol. 61, Art. № 202209289.

УДК: 631.95, 502.174.1

Разработка способа переработки пухо-перьевых отходовП.К. Криволапенко, К.А. Исакова, Л.Е. Каличкина

Научный руководитель: к.х.н., Л.Е. Каличкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: kpk36@mail.ru**Developing recycling method of down and feather waste**P.K. Krivolapenko, K.A. Isakova, L.E. Kalichkina

Scientific Supervisor: PhD., L.E. Kalichkina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,

E-mail: kpk36@mail.ru

Abstract. *Disposal of feather waste from poultry farms is a significant and economically important problem due to the increasing volume of poultry products in the world. Feather waste contains up to 90% keratin, which is a structural protein and is poorly degraded and, as a result, is weakly absorbed when feeding animals. That's why feather processing is labor-intensive and energy-consuming. Thus, the present work presents the laboratory method for processing feather waste, including feather hydrolysis to obtain a keratin-containing product with varying keratin content from 5 to 60 %. The product can be used further in the chemical, leather, textile and medical industries, as well as in another fields.*

Key words: *feather waste; recycling; keratin.*

Введение

С 2000-х годов до сегодняшних дней самообеспеченность России продукцией птицефабрик поднялась с 38 % до 100 %. Такой подъем производства указывает на увеличение хозяйства птицефабрик, следовательно, и перьевых отходов, составляющих около 7,5 % массы птицы. Сами пухо-перьевые отходы относятся к IV классу опасности, содержат при этом до 90 % кератина [1], привлекающего ученых своей биоразлагаемостью и биосовместимостью для разработки новых материалов, что позволяет использовать их в экономике замкнутого цикла.

Кератин – структурный белок, имеющий повышенную механическую прочность и гибкость. Ввиду этого перспективным направлением применения кератина является получение новых нетоксичных, биосовместимых и биоразлагаемых веществ [1], адсорбентов [2], гидрогелей, нановолокон [3].

На данный момент основными способами переработки пухо-перьевых отходов являются химический, нехимический и ферментативный [3]. Основным недостатком нехимического способа является плохая усваиваемость животными образующейся муки; на данный момент ферментативный метод – не масштабируемый, а химический – создает отходы II класса опасности. Все перечисленные выше методы не решают проблему переработки пухо-перьевых отходов, поэтому задача остается актуальной. Так, целью работы является разработка лабораторного способа переработки пухо-перьевых отходов химическим способом с получением кератинсодержащего продукта без образования отходов II класса опасности.

Экспериментальная часть

Для разработки способа переработки отходов использовали сырье, предоставленное личными подсобными хозяйствами Томской области. Подготовку пуха и пера к гидролизу проводили в 3 стадии: промывка водным мыльным раствором; обезжиривание органическим растворителем и сушка.

Гидролиз перьев проводили в кислой и щелочной среде с варьированием следующих параметров: концентрация щелочи от 1 масс. % до 10 масс. % и температура от 20 °С до 90 °С – для выявления оптимальных условий. Необходимо было подобрать такие условия гидролиза, в которых полученный кератин оставался бы в неизменном виде и далее в этих условиях не деградировал. Не менее важным фактом также является получение кератинсодержащего раствора, который без дополнительных стадий выделения и очистки может быть использован в целлюлозной, деревообрабатывающей, химической, кожевенной, текстильной промышленности. Для проведения гидролиза в кислой среде использовали серную кислоту с концентрацией 5 масс. %; в щелочной среде – раствор гидроксида натрия с добавками восстановителей: сульфит натрия, карбамид, перекись, и без них. Полное растворение пера считали окончанием гидролиза. Количественное содержание белка в получаемых образцах определяли по методу Лоури [4], а также по осаждению фосфорной кислотой до достижения изоэлектрической точки белка – кератина (pH = 4–5).

Результаты

На первом этапе работы были проведены эксперименты по подготовке пера, в результате которых был выбран органический растворитель для обезжиривания, а также режимы сушки пера. На втором этапе подбирали оптимальные условия гидролиза пухо-перьевых отходов. В результате гидролиза происходит растворение пера, при этом разрываются дисульфидные мостики цистиновых связей, как показано на рисунке 1:

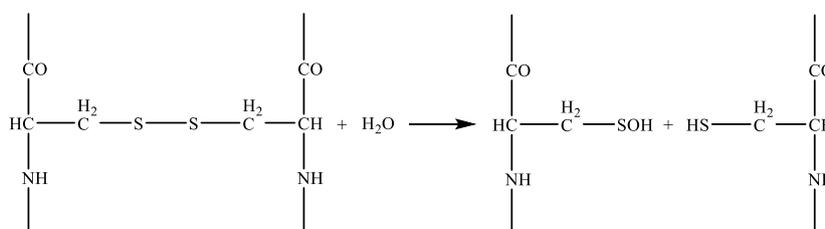


Рис. 1. Процесс деструкции дисульфидных мостиков

Проведение кислотного гидролиза пухо-перьевых отходов не приводит к их растворению в жестких условиях при 90 °С в течение 24 ч., поэтому дальнейшие эксперименты в этом направлении не проводились.

При щелочном гидролизе с повышением температуры и увеличением концентрации щелочи в растворе от 0,5 масс. % до 10 масс. % уменьшается время растворения пера, и содержание кератина в растворе, что связано с его деградацией (рис. 2).

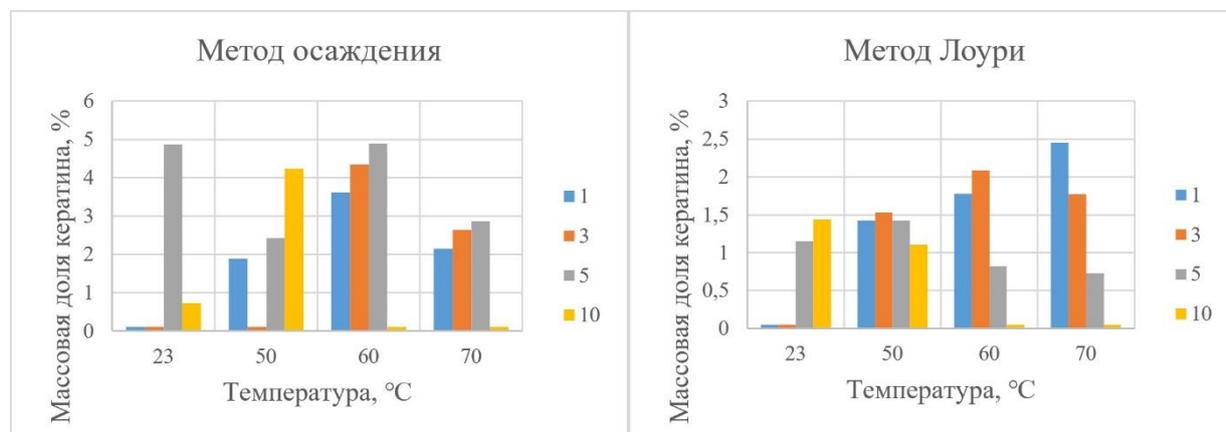


Рис. 2. Влияние температуры и концентрации щелочного раствора на количество выделяемого кератина

Сравнение результатов по осаждению и методу Лоури показывает, что при выделении кератина фосфорной кислотой происходит его загрязнение другими продуктами гидролиза.

Однако, при температуре 70 °С и 1 %-ном растворе щелочи значения осаждаемого и определяемого в растворе кератина по методу Лоури согласуются, что свидетельствует о чистоте выделяемого в данных условиях белка. Данный способ может быть использован для получения чистого кератина в медицине. Влияние дополнительных компонентов в щелочном гидролизе не удалось оценить, из-за их мешающего действия на определение белка по методу Лоури.

Таким образом, после выбора оптимальных условий: промывки, обезжиривания, сушки и гидролиза пера была разработана схема по переработке пухо-перьевых отходов (рис. 3). Схема состоит из трех этапов – подготовка, переработка, выделение. При этом можно получить два вида кератинсодержащего продукта – твердое вещество и раствор, каждый из которых может быть использован в разных областях.

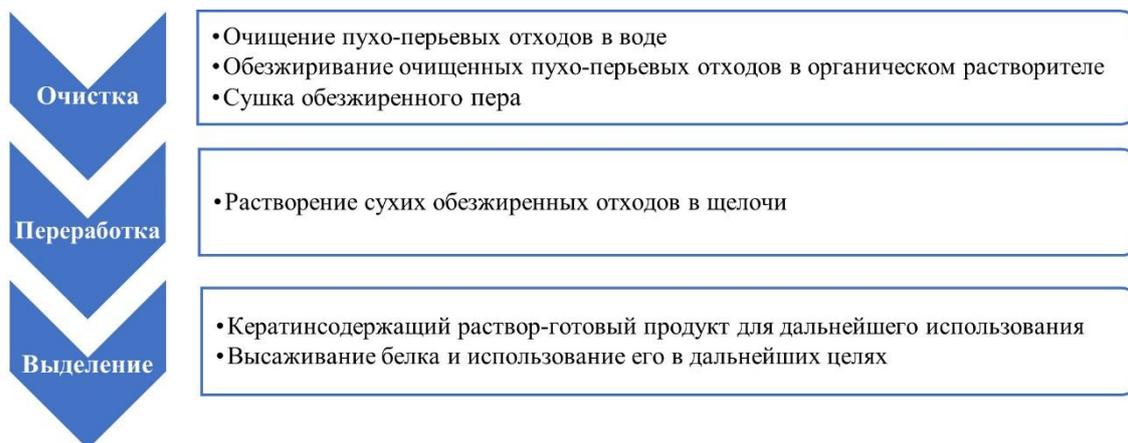


Рис. 3. Схема переработки пухо-перьевых отходов

Заключение

Разработан способ переработки пухо-перьевых отходов птицефабрик с получением раствора, содержащего кератин в диапазоне от 5,0 % до 60,0 %. Важным результатом работы является получение кератинсодержащего раствора, который сразу после гидролиза может быть использован в различных отраслях промышленности, включая целлюлозную, деревообрабатывающую, химическую, кожевенную и текстильную отрасли. Для его получения не требуется дополнительных этапов, таких как выделение и очистка, которые приводят к образованию отходов второго класса опасности.

Работа выполнена в рамках ПИИ «Агробиотек».

Список литературы

1. Sinkiewicz I., Śliwińska A., Staroszczyk H., & Kołodziejaska I. Alternative methods of preparation of soluble keratin from chicken feathers // Waste and biomass valorization. – 2017. – Vol. 8. – P. 1043–1048.
2. Dąbrowska, M., Sommer, A., Sinkiewicz, I., Taraszkiewicz, A., & Staroszczyk, H. An optimal designed experiment for the alkaline hydrolysis of feather keratin // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Vol. 29, № 16. – P. 24145–24154.
3. Yan R.R., Gong J.S., Su C., Liu Y.L., Qian J.Y., Xu Z.H., & Shi J.S. Preparation and applications of keratin biomaterials from natural keratin wastes // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2022. – Vol. 106, № 7. – P. 2349–2366.
4. Сатина Л.Я., Чернышов С.В., Иванов А.А. [и др.] Физико-химические методы изучения биологических макромолекул. Модуль 2 : уч. пос. / Под ред. Ф. Ф. Литвина. – Москва : ИНФРА-М, 2021. – 148 с.

УДК 665.7.035.6

**Исследование механизма ингибирования осаждения асфальтеновых агрегатов
с помощью ингибитора на основе природных нефтяных компонентов**

В.Е. Тарасов, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский университет ИТМО,

Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Кронверкский, 49 А, 197101,

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vetasov@itmo.ru

**Investigation of the mechanism of inhibition of sedimentation of asphaltene aggregates using
an inhibitor based on natural oil components**

V.E. Tarasov, K.B. Krivtsova

Scientific Supervisor: engineer K.B. Krivtsova

ITMO University, Russia, St. Petersburg, Kronverksky str., 49 A, 197101,

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vetasov@itmo.ru

Abstract. *A study was carried out of the inhibitory effect of benzene and alcohol-benzene resins on the formation of asphaltene aggregates. By studying the component composition of the samples, a possible mechanism for inhibiting the formation of asphaltene aggregates was identified. The component composition of the samples was determined by the “hot” Golde method. Based on the results of the study, a conclusion was made about the suitability of using natural petroleum resins as an inhibitor of the formation of asphaltene aggregates, and the main mechanism of inhibition was identified - the homolytic transition of related compounds.*

Key words: *resins, asphaltenes, inhibitors, «hot» Golde method, component composition.*

Введение

Истощение запасов классических нефтей приводит к необходимости использования альтернативных источников углеводородов. Примером использования альтернативных источников является разработка тяжелых и сверхтяжелых нефтей. Однако, данное сырье, в силу специфики своих свойств, а именно высокой вязкости и низкой агрегационной устойчивости, требует модификации имеющихся технологий добычи и транспортировки. В частности, решением данных проблем является использование различных стабилизаторов и разбавителей [1]. Однако, в настоящий момент на промысле используются различные синтетические добавки, являющиеся чужеродными компонентами для нефти, обладающие высокой стоимостью, и ограниченной применимостью к разным типам нефти. Ключом к созданию универсального эффективного стабилизатора нефтяных дисперсных систем является понимание строения данных систем. Так, нефть представляет собой множество сложных структурных единиц, распределенных в объеме жидких углеводородов, где нефтяные смолы выступают в роли стабилизатора асфальтеновых кластеров [2]. Ранее, была показана [3] возможность применения смеси нативных нефтяных смол в качестве ингибиторов процесса агрегации асфальтенов на примере легкой и средней нефти.

Целью данного исследования является разработка универсального ингибитора процесса коагуляции асфальтенов на основе нативных нефтяных смол для нефтей различных типов.

Экспериментальная часть

Разработана широкая линейка ингибиторов, с различным содержанием бензоловой и спирт-бензоловой фракции нативных смол. Смолы были получены экстракцией из исходного

нефтяного сырья. В качестве объектов исследования выбраны легкая нефть месторождения «Верхнесалатское», средняя нефть месторождения «Снежное», тяжелая нефть месторождения «Поселковое», сверхтяжелая нефть месторождения «Усинское».

В ходе эксперимента в исходную нефть вносилась смесь-ингибитор, после чего полученный образец выдерживали в течение суток, затем проводили гравиметрический анализ, устанавливали компонентный состав, измеряли реологические параметры образцов. Компонентный состав определяли при помощи «горячего» метода Гольде, реологические параметры определяли при помощи автоматического вискозиметра-плотномера Штабингера (“Anton Paar GmbH”, Austria).

Результаты

Данные компонентного состава свидетельствуют о достаточно высокой ингибирующей способности природных нефтяных смол в различных концентрациях ввиду того, что большую роль оказывает соотношение содержания различных компонентов в нефтяной дисперсной системе. Так, для тяжелой Поселковской нефти с не высоким начальным содержанием асфальтенов, большой ингибирующий эффект оказывает добавление смеси двух фракций нефтяных смол в малых концентрационных количествах. Для сверхтяжелой Усинской нефти с высоким начальным содержанием асфальтенов наибольший ингибирующий эффект оказывает добавление бензоловых смол в малом концентрационном соотношении (рис. 1). Для лёгкой нефти Верхнесалатского месторождения класс добавляемых смол не имеет значения – ввиду сверхмалого количества асфальтенов любые смолы действуют одинаково хорошо. Для средней нефти Снежного месторождения наибольшим ингибирующим эффектом обладают бензолные смолы. В целом, при добавлении смесей-ингибиторов к исследуемым образцам снижение содержания асфальтенов варьируется в пределах от 53 до 88 % массовых.

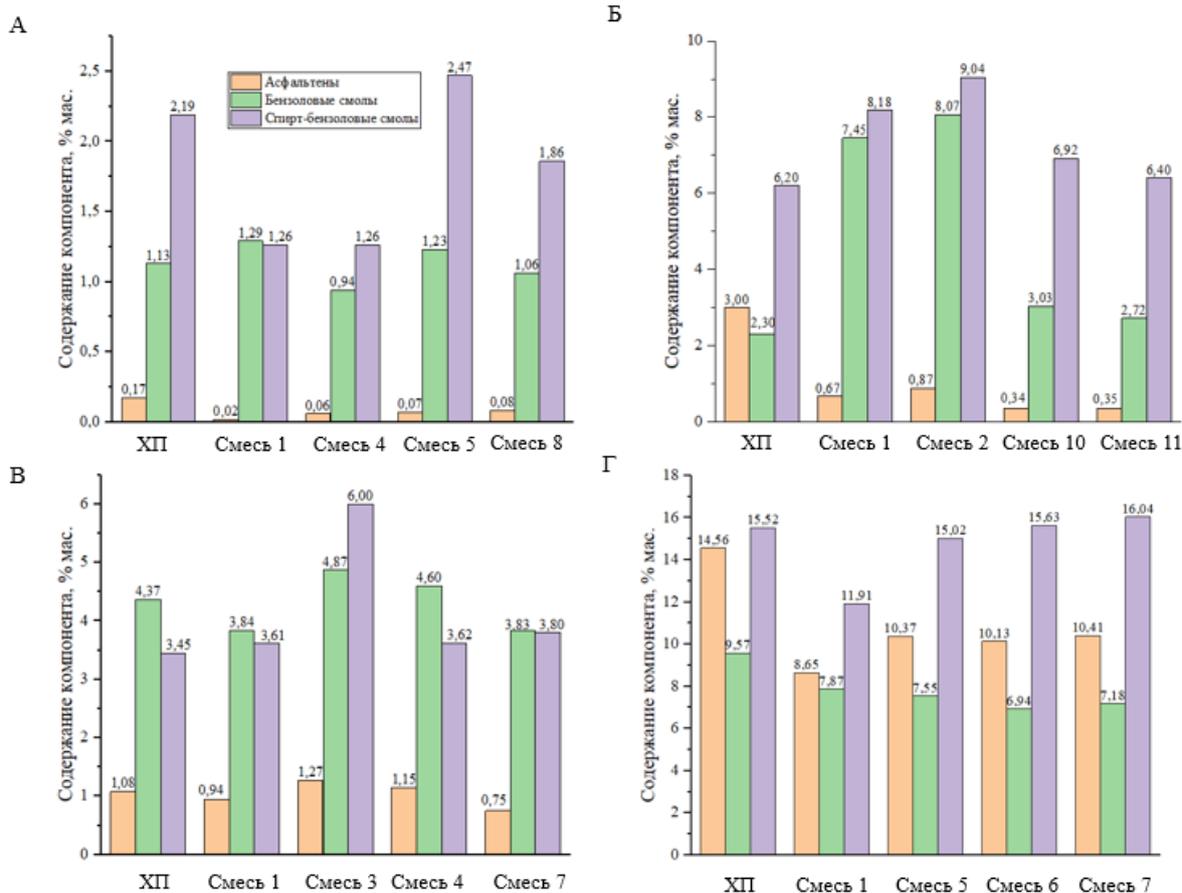


Рис. 1. Компонентный состав систем «нефть+ингибитор», где А – м/р «Верхнесалатское», Б – м/р «Снежное», В – м/р «Поселковое», Г – м/р «Усинское»

Снижение выхода асфальтенов сопровождается в большинстве случаев уменьшением содержания спирт-бензоловых и бензоловых смол, что прямо свидетельствует о том, что смолы выступают в качестве ингибирующего компонента, растворяющего асфальтеновые частицы. В основе такого механизма ингибирования лежит образование сопряжённых систем за счёт π - π -взаимодействий молекул смол и асфальтенов. Также немаловажным фактом является увеличение массового содержания масел, так как это влияет на количественный выход лёгких дистиллятов. В большинстве случаев увеличение количества масел происходит на фоне снижения содержания асфальтенов и бензоловых смол, что свидетельствует в пользу гипотезы межклассового перераспределения компонентов нефтяной дисперсной системы.

Отметим, что использование обеих смесей при определённых концентрациях привносит значительный вклад в процесс ингибирования асфальтеновых отложений, а значит смесь на основе природных нефтяных смол может стать альтернативой традиционным методам борьбы с АСПО.

Заключение

Анализ компонентного состава показывает, что наибольшее ингибирующее воздействие на образец с меньшим начальным содержанием асфальтенов оказывает добавление бензоловых смол, для образца с большим начальным содержанием – спирт-бензоловых. Несмотря на это для Усинской нефти наименьшее количество асфальтенов выделено при добавлении малого количества бензоловых смол. Данный факт свидетельствует о том, что ключевое значение имеет соотношение всех компонентов, входящих в систему. Стоит отметить межклассовое перераспределение родственных групп (асфальтенов и бензоловых смол). На фоне снижения количества асфальтенов снижается содержание бензоловых смол, что может говорить о большом влиянии бензоловых смол на процесс ингибирования образования агрегатов. В основе механизма лежат образующиеся в процессе нарушения термодинамической устойчивости различного типа сопряжённые системы, позволяющие формировать сольватный слой и повышать устойчивость.

Список литературы

1. Мальком А. Келланд Промысловая химия в нефтегазовой отрасли: пер. с англ. яз. 2-го изд.; под ред. Л.А. Магадовой. – СПб.: ЦОП “Профессия”, 2015. – 608 с.
2. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки: Учеб. пос. – М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1979. – С. 93
3. Кривцова, К.Б., Тарасов В.Е. Влияние природных нефтяных смол на агрегативную устойчивость дисперсных систем лёгких и средних нефтей // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2022. – № 6. – С. 3–8.

Получение диборида циркония безвакуумным электродуговым методомА.А. Кузнецова, У.С. Комкина, Ю.З. Васильева

Научный руководитель: д.т.н. А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aak264@tpu.ru

Production of zirconium diboride by non-vacuum electric arc-discharge methodA.A. Kuznetsova, U.S. Komkina, Yu.Z. Vassilyeva

Scientific Supervisor: Dr. A.Ya. Pak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aak264@tpu.ru

Abstract. *This paper presents the results of the synthesis of zirconium diboride ZrB_2 DC arc discharge plasma in the open-air atmosphere. The synthesis is carried out due to the screening effect of carbon monoxide formed at the beginning of the synthesis. Metallic Zr and amorphous B powders were used as precursors. The phase composition of the synthesized powder was studied and the parameters of the crystal lattice of the synthesis product were determined.*

Key words: *diboride, electric arc synthesis, non-vacuum method, X-ray diffractometry.*

Введение

В последние годы значительно возрос интерес к ультравысокотемпературной керамике, особенно в связи с развитием космических технологий и поиском материалов, способных выдерживать экстремальные условия [1]. Диборид циркония ZrB_2 является одним из ключевых материалов в области ультравысокотемпературных керамических материалов. Это связано с его выдающимися свойствами, такими как высокая температура плавления, термическая стабильность, способность выдерживать температуры до 3250 °С, стойкость к окислению при высоких температурах и высокая механическая прочность [2, 3]. Эти свойства делают ZrB_2 идеальным материалом для использования в экстремальных условиях, таких как космические корабли и ракетные двигатели. Кроме того, ZrB_2 обладает высокой термической проводностью, что делает его идеальным материалом для тепловых защитных систем. Также он используется в качестве материала для тормозных систем в автомобильной промышленности, компонентов для ракетных двигателей и сопел, режущих инструментов и абразивных материалов, и электродов для сварки и электроразрядной обработки [2–4]. Существуют различные методы синтеза ZrB_2 , включая: механохимический синтез [5], синтез с использованием химического осаждения из паровой фазы [6], боротермическое восстановление оксидов [7], получение с использованием искрового плазменного спекания [8]. Перечисленные методы характеризуются высокими энергетическими затратами на процесс синтеза ZrB_2 и малой производительностью, что заметно сказывается на стоимости готового продукта. В связи с этим предлагается использование безвакуумного электродугового метода, позволяющего обеспечить синтез ультратугоплавких боридов [9, 10]. Реализация процесса синтеза в открытой воздушной среде с использованием плазмы дугового разряда постоянного тока позволит значительно снизить энергозатраты, за счет отсутствия необходимости создания и поддержания вакуума и использования инертной среды, что значительно повысит энергоэффективность процесса получения ZrB_2 и снизит стоимость готового продукта [11, 12].

Целью данной работы является получение диборида циркония из порошков металлического циркония и аморфного бора безвакуумным электродуговым методом и изучение фазового состава и параметров кристаллической решетки продукта синтеза.

Экспериментальная часть

Синтез диборида циркония проводился на электродуговом реакторе с вертикальным расположением электродов, описанном в ранее опубликованной работе [9]. Анод выполнен в форме стержня диаметром 8 мм и длиной 100 мм, катод в виде тигля в тигле с внутренним диаметром малого тигля 20 мм и внутренним диаметром большего 30 мм. В качестве исходного сырья был взят коммерческий порошок Zr чистотой не хуже 99.9 % со средним размером частиц до 10 мкм и аморфный черный бор чистотой не хуже 99 %. Смесь циркония и бора гомогенизировалась в планетарной мельнице Retsh PM100 в течение 30 минут. В ходе эксперимента разряд инициировался, внутри полого катода, выполненного в форме тигля, при силе тока 200 А и длительности поддержания дугового разряда 60 с. Рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре (Shimadzu XRD 7000s, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

Результаты

В результате синтеза согласно данным рентгеновской дифрактометрии получен однофазный порошок диборида циркония ZrB_2 с гексагональной решеткой типа AlB_2 . На рисунке 1 представлена типичная картина рентгеновской дифракции. Дифракционные максимумы, идентифицированные на картине рентгеновской дифракции, соответствуют эталонным дифракционным максимумам фазы ZrB_2 из карточки в базе PDF4+ 75-1050. Получены значения параметров кристаллической решетки, равные: $a - 3,1700 \text{ \AA}$, $c - 3,5330 \text{ \AA}$ и $c/a - 1,1145$, соответствующие эталонным значениям фазы ZrB_2 из карточки в базе PDF4+ 75-1050: $a - 3,1700 \text{ \AA}$, $c - 3,5300 \text{ \AA}$ и $c/a - 1,1136$.

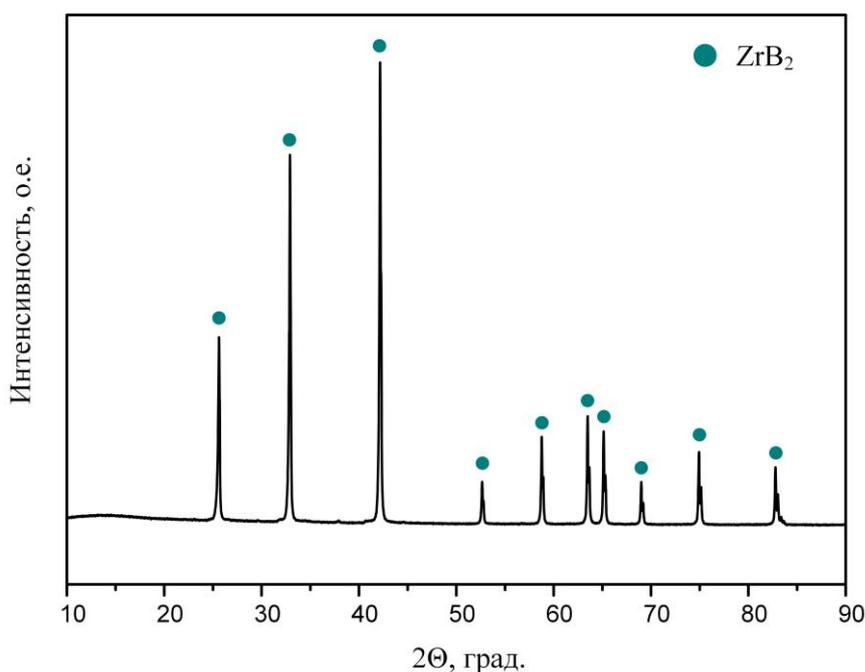


Рис. 1. Типичная картина рентгеновской дифракции синтезированного продукта

Заключение

В ходе проведенных экспериментальных исследований доказана возможность синтеза диборида циркония ZrB_2 из порошков металлического циркония и аморфного бора безвакуумным электродуговым методом. Был проведен рентгенофазовый анализ и получены значения параметров кристаллической решетки, подтверждающие синтез фазы ZrB_2 , согласующиеся с данными из базы PDF4+.

Благодарности: в работе применялось оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2023-0011).

Список литературы

1. Wuchina E. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications // *Journal of the Royal Society Interface*. – 2007. – № 16. – P. 30.
2. Zhang X. Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations // *Computational Materials Science*. – 2008. – № 44. – P. 411.
3. Кравченко С.Е., Торбов В.И., Шилкин С.П. Наноразмерный диборид циркония: синтез, свойства // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Т. 56, № 4. – С. 506–509.
4. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications // *Nanomaterials in Extreme Environment*. – 2016. – Vol. 230. – P. 118.
5. Андриевский Р.А. Наноструктурные дибориды титана, циркония и гафния: синтез, свойства, размерные эффекты и стабильность // *Успехи химии*. – 2015. – № 84. – С. 540–554.
6. Berthon S., Male G. Synthèse du Diborure de Zirconium par CVD a basse Temperature et Basse Pression. Caracterisation des Depots // *Annales de Chimie*. – 1995. – Vol. 20, № 1. – P. 13–24.
7. Millet P., Hwang T. Preparation of TiB_2 and ZrB_2 Influence of a Mechano-Chemical Treatment on the Borothermic Reduction of Titania and Zirconia, *Journal of Materials Science*. – 1996. – № 31. – P. 351–355.
8. Brahma R.G., Amartya M., Bikramjit B., Sravan K.T., Review on ultra-high temperature boride ceramics // *Progress in Materials Science*. – 2020. – № 111. – P. 100651.
9. Li N. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism // *Carbon*. – 2020. – № 48. – P. 1580–1585.
10. Berkman J. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere // *Diamond & Related Materials*. – 2015. – № 55. – P. 12–15.
11. Pak A.Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2020. – № 93. – P. 105343.
12. Gumovskaya A., Pak A., Yankovsky S., Nassyrbaev A., Nikitin D., Komkina U. Vacuum-free electric arc synthesis of titanium carbide using plant waste-derived carbon // *New Journal of Chemistry*. – 2023. – № 47. – P. 17963–17969.

УДК 543.4

**Твердофазная экстракция и определение тетрациклина
с использованием полиметакрилатной матрицы**

Д.Е. Кузнецова

Научный руководитель: к.х.н., Н.В. Саранчина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: fg920215@gmail.com

Solid phase extraction and determination of tetracycline using a polymethacrylate matrix

D.E. Kuznetsova

Scientific Supervisor: PhD., N.V. Saranchina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: fg920215@gmail.com

Abstract. *Tetracycline and its derivatives shall apply in agriculture, provender milling, food industry, etc. due to their broad spectrum of action, antibacterial activity and low cost. It is important to ensure quality control of food and environmental objects containing residual amounts of antibiotics. This research consists of the extraction of tetracycline with a polymethacrylate matrix to develop a method for the solid-phase spectrophotometric determination of tetracycline. Indicated that the greatest extraction of tetracycline by a polymethacrylate matrix from solutions is observed in the pH range 8.9–9.6 in the form of H_2TC^- with an absorption maximum at a wavelength of 380 nm. To visualize the analytical signal, the diazotization reaction of tetracycline in the matrix was carried out and a product colored yellow with an absorption maximum of 430 nm was obtained. This will allow for colorimetric determination of tetracycline content in objects by measuring the color coordinates of the polymethacrylate matrix.*

Key words: *Tetracycline, polymethacrylate matrix, solid-phase spectrophotometry.*

Введение

Антибиотики широко используются в медицине, сельском хозяйстве, производстве кормов, и др. Семейство тетрациклинов имеет широкий спектр действия, антибактериальную активность и низкую стоимость. В связи с этим тетрациклин (ТЦ) и его производные широко применимы. В сельском хозяйстве их используют как стимулятор роста, а также для борьбы с бактериальными или грибковыми заболеваниями растений. В животноводстве для профилактики различных инфекционных болезней тетрациклин и его производные добавляют в питьевую воду или корм для лечения или предотвращения различных инфекционных заболеваний [1, 2].

Кроме того, антибиотики используют в пищевой промышленности, в том числе и в бутилированной воде, как антибактериальные и противогрибковые препараты. В процессе разлива минеральной воды из резервуаров в бутылки, для сохранения стерильности системы, через нее пропускают антибиотики, которые частично попадают в воду. Антибиотики содержатся в сточных водах предприятий, в муниципальных сточных водах, подземных водах и почвах, а также в питьевой воде. По данным мониторинга вод среди антибиотиков наиболее распространенными загрязнителями являются антибактериальные препараты тетрациклинового ряда [3].

Избыточное применение этого лекарственного препарата, обладающего высокой гидрофильностью и биологической стабильностью, приводит к его накоплению в продуктах питания животного и растительного происхождения, а также в объектах окружающей среды: почвах, поверхностных и грунтовых водах и питьевой воде, куда они могут попасть со сточными водами фармацевтических и сельскохозяйственных предприятий. Повышение

содержания антибиотика оказывает негативное влияние на здоровье человека и экологический баланс окружающей среды, приводя к развитию устойчивых к антибиотикам форм бактерий и снижению эффективности в вопросах борьбы с бактериальными инфекциями. Для защиты здоровья человека и обеспечения продовольственной безопасности были введены нормативы, контролируемые качество продуктов питания животного происхождения. Санитарно-гигиенические требования к содержанию тетрациклина в продуктах питания регламентируются согласно СанПиН 2.3.2.1078-01 [4]. Поэтому важно обеспечить контроль качества продуктов питания и объектов окружающей среды, содержащих остаточное количество антибиотиков.

Цель данной работы заключается в исследовании экстракции тетрациклина полиметакрилатной матрицей для разработки методики твердофазно-спектрофотометрического определения тетрациклина.

Экспериментальная часть

Синтез полиметакрилатных матриц. В работе в качестве твердофазного экстрагента применяли полиметакрилатную матрицу (ПММ), которую получали радикальной блочной полимеризацией с использованием метилметакрилата с добавлением полиэтиленгликоля (рис. 1). Для работы из исходного образца были получены пластины размером 0.4×0.4 см и толщиной $0.5 \div 0.6$ мм.

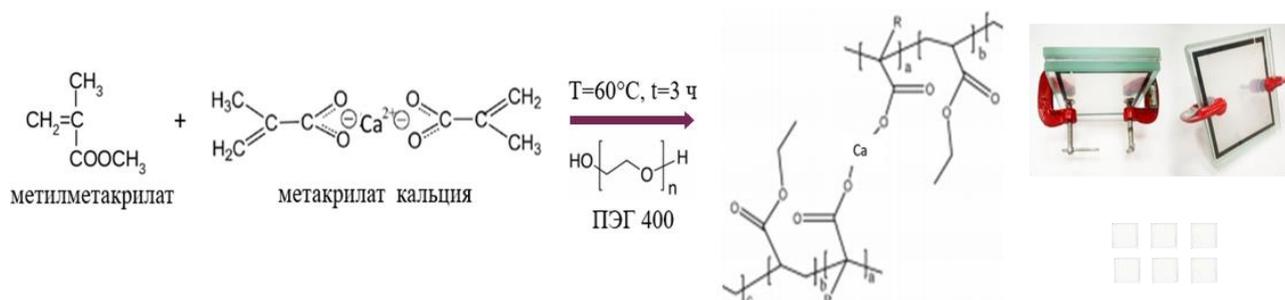


Рис. 1. Синтез полиметакрилатной матрицы и образцы матрицы

Результаты

Исследование твердофазной экстракции тетрациклина ПММ путем изучения сорбции в зависимости от pH раствора показало, что во всем диапазоне pH среды на всем исследуемом интервале длин волн регистрируются полосы поглощения различной интенсивности. Наибольшая экстракция тетрациклина ПММ из растворов наблюдается в диапазоне pH 8.9–9.6 в форме H_2TC^- . Максимум поглощения указанной формы ТЦ в ПММ наблюдается при длине волны 380 нм. Для увеличения экстракции тетрациклина ПММ процесс экстрагирования проводили при температуре 70 °С. Схема процесса экстракции тетрациклина с использованием полиметакрилатной матрицы приведена на рисунке 2.



Рис. 2. Схема определения тетрациклина с использованием ПММ

Для визуализации и усиления аналитического эффекта процесса экстракции тетрациклина ПММ проводили реакцию диазотирования ТЦ в матрице с использованием диазотирующего реагента по реакции, представленной на рис. 3 (а). Для этого пластины ПММ после экстракции ТЦ опускали на 1 мин в раствор диазотирующего реагента в щелочной среде. При этом в ПММ образовывался окрашенный в ярко-желтый цвет продукт диазотирования тетрациклина с максимумом поглощения 434 нм. Спектры поглощения продукта диазотирования ТЦ в растворе [5] и в ПММ совпадают (рис. 3 б).

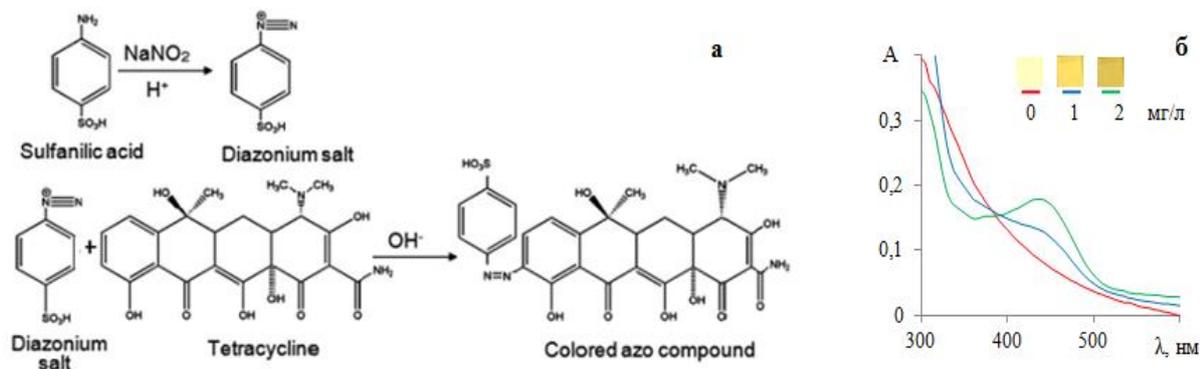


Рис. 3. Реакции получения диазотирующего реагента и диазотирования тетрациклина [5] (а); спектры поглощения продукта диазотирования ТЦ в ПММ (б)

Образование окрашенного продукта реакции позволяет повысить чувствительность определения ТЦ с использованием ПММ. Кроме того, это открывает возможность проводить определение ТЦ методом цветотрии с использованием для регистрации аналитического сигнала (координат цвета R, G, B или цветовое различие ΔE) цветорегистрирующих устройств: цифровой фото-, видео- и оптической офисной техники. Наглядность, техническая простота и доступность метода цветотрии делают целесообразным его активное внедрение в анализ различных объектов на содержание тетрациклина.

Заключение

В результате проведенных исследований показана возможность определения ТЦ с использованием ПММ методами твердофазной спектрофотометрии и цветотрии.

Список литературы

1. Saenjum C. et al. High sensitivity spectrophotometric determination of tetracycline with zirconium chelation by employing simultaneous injection effective mixing analysis (SIEMA): Tetracycline residue in honey // Journal of Food Composition and Analysis. – 2022. – Vol. 105. – P. 104215.
2. Chopra I., Roberts M. Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. Microbiol. Molec. Biol. Rev.: MMBR – 2001. – Vol. 65. – P. 232–260.
3. Goncharova L.A. et al. Solid-phase luminescence determination of tetracycline in bottled water using chemically modified silica // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 72. – P. 724–733.
4. СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. – Введ. 2001-11-06. – М.: Изд-во стандартов, 2001.
5. Rodríguez M.P., Pezza H.R., Pezza L. Simple and clean determination of tetracyclines by flow injection analysis // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – Vol. 153. – P. 386–392.

**Консолидирование и физико-механические свойства керамики
на основе карбонитрида циркония**

Е.Д. Кузьменко

Научный руководитель: доцент, к.т.н. С.В. Матренин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: kuzmenko70egor@yandex.ru

**Consolidation and physical and mechanical properties of ceramics
based on zirconium carbonitride**

E.D. Kuzmenko

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD. S.V. Matrenin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: kuzmenko70egor@yandex.ru

***Abstract.** The paper studied the physical and mechanical properties of ceramics based on zirconium carbonitride, consolidated by hot pressing. Consolidation was carried out at a temperature of 2000 °C. It has been established that the complication of the crystal chemical structure leads to an increase in mechanical properties, but also leads to an increase in the porosity of the samples. During the research, such mechanical properties as the Vickers hardness of the samples and the elastic modulus of the samples were determined. It was found that among the studied samples, ceramics with an equimolar composition of zirconium carbide and zirconium nitride have the highest hardness. Moreover, this sample had the highest porosity and the highest elastic modulus.*

***Key words:** ceramics, physical and mechanical properties, consolidation, zirconium carbonitride*

Введение

Разработка керамических материалов на основе соединений металлов переходных групп с азотом и углеродом является перспективным направлением развития материаловедения благодаря сочетанию уникальных свойств у таких материалов. При получении данных соединений и их консолидировании в плотные объемные образцы наблюдается достижение высоких твердостей, температур плавления, износостойкости, стойкости к агрессивным химическим средам [1]. При этом среди соединений переходных металлов выделяется соединения карбида и нитрида циркония. Данные соединения перспективны благодаря возможности получения карбонитрида циркония, со сложной кристаллохимической структурой, и высоким температурам плавления, 3475 °C для карбида и 2970 °C для нитрида [2]. Целью представленной работы являлось проведение консолидирования керамики на основе карбонитрида циркония и определение физико-механических свойств полученных образцов.

Экспериментальная часть

В проведенной работе исследуемые образцы были консолидированы методом горячего прессования при температуре 2000 °C. Производилось консолидирование образцов карбида циркония, нитрида циркония, их эквимольной смеси. Измерение твердостей образцов производилось на ПМТ-3. Определение модулей упругостей образцов с анализом кривых нагружения производилось на NanoIndenter G200. Определение плотностей образцов проводилось с применением метода гидростатического взвешивания.

Результаты

В результате определения плотностей исследуемых консолидируемых образцов было установлено, что наибольшей плотностью среди исследуемых керамик обладает керамика на основе нитрида циркония, наименьшей карбид циркония, таблица 1.

Таблица 1

Плотность исследуемых образцов

Состав	Плотность, г/см ³
ZrN	6,96
50 мол.% ZrC - 50 мол.% ZrN	6,5
ZrC	6,48

Были определены твердости по Виккерсу исследуемых составов керамик. Установлено, что наибольшей твердостью обладает керамика на основе карбонитрида циркония, эквивалентного состава (рис. 1).

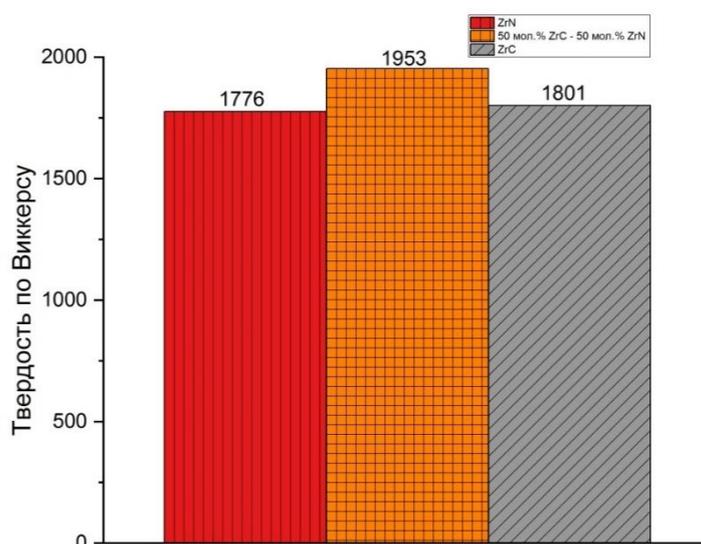


Рис. 1. Твердости исследуемых образцов

На NanoIndenter G200 было выполнено индентирование с анализом кривых нагружения (рис. 2).

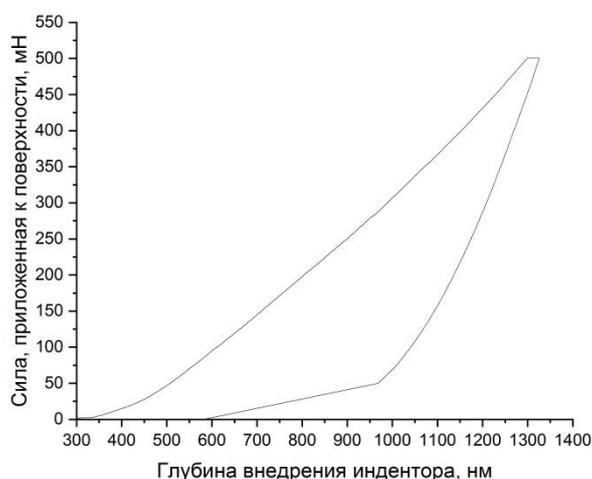


Рис. 2. Кривая нагружения исследуемого образца

При анализе угла наклона отрезка кривой соответствующей разгрузке были определены модули упругости (рис. 3).

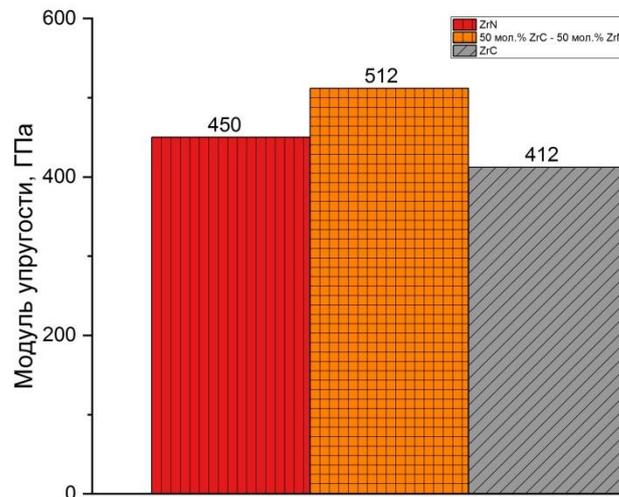


Рис. 3. Модуль упругости исследуемых образцов

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшими твердостью и модулем упругости обладает керамика эквимольного состава, что связано с усложнением кристаллохимического строения. Следует отметить, что наибольшей плотностью среди исследуемых составов обладает керамика на основе нитрида циркония, а наименьшей керамика на основе карбида циркония. При этом для эквимольной керамики не сохраняется зависимость, основанная на правиле аддитивности, что свидетельствует об увеличении пористости образца.

Список литературы

1. Tokita M. Progress of spark plasma sintering (SPS) method, systems, ceramics applications and industrialization // *Ceramics*. – 2021. – Vol. 4, № 2. – P. 160–198.
2. Peters A.B., Wang C., Zhang D., Hernandez A., Nagle D.C., Mueller T., Spicer J.B. Reactive laser synthesis of ultra-high-temperature ceramics HfC, ZrC, TiC, HfN, ZrN, and TiN for additive manufacturing // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, № 7. – P. 11204–11229.

УДК 547.781.1:547.854.5:547.854.83:539.26

**Особенности кристаллической структуры барбитуратов имидазолия,
их термостабильность и растворимость в воде**А.П. Лакеев¹, Т.С. Сухих²Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.М. Коротченко¹¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050²Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090E-mail: lakeevs@mail.ru**Crystal structure features of imidazolium barbiturates,
their thermal stability and water solubility**A.P. Lakeev¹, T.S. Sukhikh²Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. N.M. Korotchenko¹¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev ave., 3, 630090E-mail: lakeevs@mail.ru

Abstract. At present, barbituric acid and its derivatives play an important role in coordination and supramolecular chemistries, where they are used as building blocks to construct various compounds with intriguing properties. In the current study, we synthesized three novel salts of barbituric (H_2BA) and 2-thiobarbituric (H_2TBA) acids with imidazole (*Im*) and characterized them by elemental CHNS and thermal analysis, FT-IR and UV spectroscopy, single-crystal and powder X-ray diffraction. Also, solubility studies for the initial acids and the obtained salts were performed. As a result, it was shown that $HIm(H(T)BA)$ are thermally stable in air up to ~ 100 °C and are more soluble in water than $H_2(T)BA$. Also, the structures of salts revealed non-typical crystal packing of the barbiturate anions. Thus, the obtained results complement the comprehensive and systematic investigations of barbiturates and expand the currently available knowledge about their supramolecular organization.

Key words: barbituric acid, 2-thiobarbituric acid, imidazole, polymorphism, crystal structure.

Введение

Барбитуровая (**БК**, H_2BA) и 2-тиобарбитуровая (**ТБК**, H_2TBA) кислоты – простейшие представители класса барбитуратов, интерес к которым в последние десятилетия обусловлен особенностями их молекулярной и супрамолекулярной организации [1]. Так, (Т)БК участвуют в формировании разнообразных нековалентных взаимодействий, включая водородные связи и π -взаимодействия, а также существуют в виде различных таутомерных форм и полиморфных модификаций [2]. Характерной чертой барбитуратов является склонность к образованию циклических супрамолекулярных мотивов $R_2^2(8)$ посредством $N-H\cdots O$ межмолекулярных водородных связей, объединяющих барбитуратные фрагменты в бесконечные цепи или ленты [3]. Особое внимание заслуживают соединения, содержащие, помимо барбитуратов, молекулы других органических веществ. В частности, известны барбитурат лидокаиния, обладающий нелинейно-оптическими свойствами, барбитурат меламина, являющийся ковалентным органическим каркасом, барбитураты на основе различных антибиотиков фторхинолонового ряда, представляющие собой соли, сокристаллы и солевые сокристаллы фармацевтического назначения, а также ряд других производных [4]. Таким образом, барбитураты имеют широкие возможности для инженерии кристаллов с потенциально полезными свойствами, во многом зависящими от выбора второго компонента, в качестве которого в настоящей работе использован имидазол (**Im**).

Цель исследования – получение новых солей на основе барбитуровой и 2-тиобарбитуровой кислот с имидазолом, а также изучение их кристаллической структуры, включая особенности супрамолекулярной организации, и физико-химических свойств (термической устойчивости на воздухе и растворимости в воде).

Экспериментальная часть

В работе использованы барбитуровая (х.ч., Реахим, Россия) и 2-тиобарбитуровая (х.ч., Диаэм, Россия) кислоты, имидазол (х.ч., Sigma-Aldrich, США), сверхчистая вода (тип I) и этилацетат (х.ч., Экос-1, Россия).

Синтез барбитурата имидазолия HIm(НВА) (**1**) проводили путем добавления навески Im (354,0 мг, 5,2 ммоль), разделенной на две равные порции, к водной суспензии $\text{H}_2\text{ВА}$ (334,8 мг, 2,6 ммоль; 10 мл). Далее полученную смесь (рН 7–8) выдерживали на водяной бане (80 °С, 10 мин) при постоянном перемешивании и оставляли на сутки при комнатной температуре. Образовавшийся бежевый осадок отфильтровывали и отбрасывали, а фильтрат подвергали медленному испарению. Спустя неделю сформировавшийся бледно-оранжевый кристаллический осадок отфильтровывали, последовательно промывали ледяной водой (1 мл), этилацетатом (2 × 5 мл) и затем высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Выход продукта составил 428 мг (86 %).

Найдено, %: С 41,60; Н 4,65; N 29,40.

Для $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$

вычислено, %: С 42,86; Н 4,11; N 28,56.

Синтез 2-тиобарбитурата имидазолия HIm(НТВА) (**3**) проводили аналогичным образом путем взаимодействия 245,1 мг Im (3,6 ммоль) с 259,5 мг $\text{H}_2\text{ТВА}$ (1,8 ммоль). Спустя две недели образовавшиеся в ходе медленного испарения фильтрата (рН 7–8) бежевые игольчатые кристаллы отфильтровывали, промывали водой, этилацетатом и высушивали до постоянной массы. Выход продукта составил 299 мг (60 %).

Найдено, %: С 40,75; Н 4,83; N 27,69; S 14,11.

Для $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$

вычислено, %: С 39,43; Н 3,78; N 26,28; S 15,04.

Кроме того, для HIm(НВА) была получена и другая полиморфная модификация (**2**), синтез которой описан в работе [4].

Все выделенные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии (порошок и монокристалл), синхронного термического анализа, УФ-спектрофотометрии и растворимости. Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выбирали непосредственно из общей массы осадков. Подробное описание условий проведенных экспериментов представлено в работе [4].

Результаты

Установлено, что выделенные соединения представляют собой соли имидазолия с монопротонированными анионами (Т)БК состава 1 : 1, что согласуется с теоретическими представлениями, согласно которым образование соли наиболее вероятно в том случае, если $\Delta pK_a = pK_a(\text{протонированного основания}) - pK_a(\text{кислоты}) > 2$ или 3 [4]. Для обеих исследуемых систем $\Delta pK_a > 3$ ($\Delta pK_a = 3,35$ для $\text{H}_2\text{ВА-Im}$ и $\Delta pK_a = 4,74$ для $\text{H}_2\text{ТВА-Im}$), что указывает на возможность кислотно-основного взаимодействия между рассматриваемыми компонентами.

Весьма интересным был тот факт, что HIm(НВА) способен существовать как минимум в виде двух полиморфных модификаций, кристаллизующихся в пространственных группах $C2/m$ ($a = 21,3255(17) \text{ \AA}$, $b = 12,1156(10) \text{ \AA}$, $c = 14,6128(12) \text{ \AA}$, $\beta = 119,235(3)^\circ$, $V = 3294,6(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$) для (**1**) и $P\bar{1}$ ($a = 12,0971(3) \text{ \AA}$, $b = 12,1081(3) \text{ \AA}$, $c = 13,3996(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 80,9330(10)^\circ$, $\beta = 73,8040(10)^\circ$, $\gamma = 60,9000(10)^\circ$, $V = 1646,31(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$) для (**2**). В обоих случаях анионы

НВА⁻ соединены друг с другом посредством N_{НВА}-H...O водородных связей и образуют, таким образом, бесконечные ленты вдоль оси *a*, которые объединены между собой в слои с помощью N_{Нim}-H...O водородных связей, реализуемых с участием катионов Нim⁺. Кроме того, в структурах также наблюдаются слабые межмолекулярные контакты C_{Нim}-H...O.

В Нim(НТВА) (3), выделенном в виде моноклинных кристаллов (*a* = 8,5356(4) Å, *b* = 11,9051(6) Å, *c* = 10,5692(4) Å, β = 112,3500(10)°, *V* = 993,33(8) Å³, *Z* = 4, пространственная группа *P*2₁/*m*), анионы НТВА⁻ также образуют бесконечные ленты, объединенные в слои при участии катионов Нim⁺. Однако в данном случае слабые межмолекулярные контакты (C)H...S отсутствуют. Различия между кристаллическими структурами (1)–(3) подробно рассмотрены в работе [4].

Цвет соединений, их константы растворимости в воде (*K*_s; *t* = 25 °С), а также значения температур плавления и разложения представлены в табл., из которой следует, что: во-первых, выделенные соли более растворимы в воде, чем (Т)БК, а (2-тио)барбитурат-ионы в их составе демонстрируют большую термическую устойчивость по сравнению с исходными кислотами; во-вторых, барбитурат имидазолия более растворим, чем аналогичный 2-тиобарбитурат, в то время как для самих (Т)БК наблюдается обратная закономерность; в-третьих, полиморфные модификации (1) и (2) можно различить между собой по их окраске (табл. 1).

Таблица

Физико-химические свойства исходных (2-тио)барбитуровых кислот и их имидазолиевых солей (1)–(3)

Соединение	Цвет	-lg <i>K</i> _s	<i>t</i> _{пл} (с разлож.) ² , °С
H ₂ ВА	белый	4,90 ± 0,03 ¹	245
H ₂ ТВА	бежевый	3,89 ± 0,07 ¹	251
1	бледно-оранжевый	2,08 ± 0,01	257
2	бледно-желтый	–	252
3	бежевый	2,58 ± 0,14	271

¹ H₂(Т)ВА_(тв.) ↔ H⁺_(р-р) + H(Т)ВА⁻_(р-р), *K*_s = [H⁺][H(Т)ВА⁻].

² Плавление с одновременным разложением для (2-тио)барбитуратной составляющей.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе получены три новые соли (2-тио)барбитуровых кислот с имидазолом, строение которых установлено посредством монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Для выделенных соединений изучена термическая устойчивость на воздухе и растворимость в воде.

Список литературы

1. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. 2-Тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства : монография. – Красноярск : СФУ, 2014. – 245 с.
2. Лесников М.К. Синтез, структура и свойства комплексов *s*- и 3*d*-металлов с барбитуровыми кислотами : дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 2019. – 160 с.
3. Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M., Kurbanova M.M., Gurbanov A.V., Pombeiro A.J.L. Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 265. – P. 1–37.
4. Lakeev A.P., Sukhikh T.S., Kurzina I.A., Korotchenko N.M., Nikitin D.S. Salts of barbituric and 2-thiobarbituric acids with imidazole: polymorphism, supramolecular structure, thermal stability and water solubility // *New J. Chem.* – 2023. – № 47. – P. 21790–21803.

УДК 544.556.1

Закономерности окисления изопропилбензола воздухом в низкотемпературной плазме барьерного разряда: влияние температурыА.В. Лещик

Научный руководитель: д.х.н., главный научный сотрудник С.В. Кудряшов

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 4, 634055

E-mail: ms.leshchik7@gmail.com

Regularities of oxidation of cumene with air in low temperature plasma of a barrier discharge: influence of reactor temperatureA.V. Leshchik

Scientific Supervisor: Dr. S.V. Kudryashov

Siberian Branch Institute of Petroleum Chemistry, Russia, Tomsk, Akademicheskiiy str., 4, 634055

E-mail: ms.leshchik7@gmail.com

Abstract. *The regularities of direct oxidation of cumene by air in barrier discharge plasma at different temperatures of the plasma-chemical reactor have been studied. The main product of the synthesis is acetophenone and dimethylphenylcarbinol the total content of which does not fall below 70% wt.. Benzaldehyde and benzoic acid were also detected, the total content of which reaches 12% wt. Among other products, light oxygen-containing compounds (acetone, methyl formate) were identified. It is shown that the control of the reactor temperature during the oxidation of cumene in the barrier discharge plasma is expedient for controlling both the cumene conversion and the composition of the reaction products.*

Key words: *barrier discharge, non-thermal plasma, direct oxidation of cumene*

Введение

Альтернативные методы окисления ароматических соединений не теряют своей актуальности уже долгие годы. В предыдущих работах по окислению бензола [1] и толуола [2] в плазме барьерного разряда (БР) продемонстрировано влияние температуры стенок реактора на конверсию и состав продуктов реакции. Данная работа является продолжением исследования по изучению зависимости конверсии и селективности образования продуктов реакции окисления ароматических углеводородов от температуры стенок реактора. Исследование будет полезно при моделировании плазмохимических процессов с участием углеводородов, в том числе для разработки технологий конверсии углеводородсодержащего сырья с применением плазмохимии.

Представлены результаты исследования одностадийного окисления изопропилбензола (кумола) воздухом в низкотемпературной плазме БР, и результаты температурной зависимости на основные параметры окислительного синтеза.

Экспериментальная часть

Эксперименты по окислению ароматических углеводородов проводили на установке [1], позволяющей в проточном режиме окислять кислородом жидкие углеводороды. Использовался стеклянный реактор с двумя коаксиально расположенными стеклянными трубками (стекло марки «Пирекс»).

Условия экспериментов: температура реактора 12–40 °С, расход ароматических углеводородов – 0,26 см³/мин, расход воздуха – 60 см³/мин, время контакта исходной смеси с разрядной зоной реактора составило 7,3 с, давление – атмосферное. Частота повторения импульсов напряжения равнялась 400 Гц. Активная мощность БР составила 1,6 Вт.

Смесь продуктов из приёмника анализировали методом газовой хроматографии (газовый хроматограф «НР 6890» с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка «НР-1»).

Результаты

Конверсия кумола при окислении воздухом в исследуемом диапазоне температур (рис. 1) получена за один проход исходной смеси через газоразрядный промежуток реактора. При изменении температуры стенок реактора с 12 °С до 40 °С конверсия кумола возрастает с 0,7 % мас. до ~1 % мас., что соответствует энергозатратам 13,9 и 11,2 кВт·ч/кг.

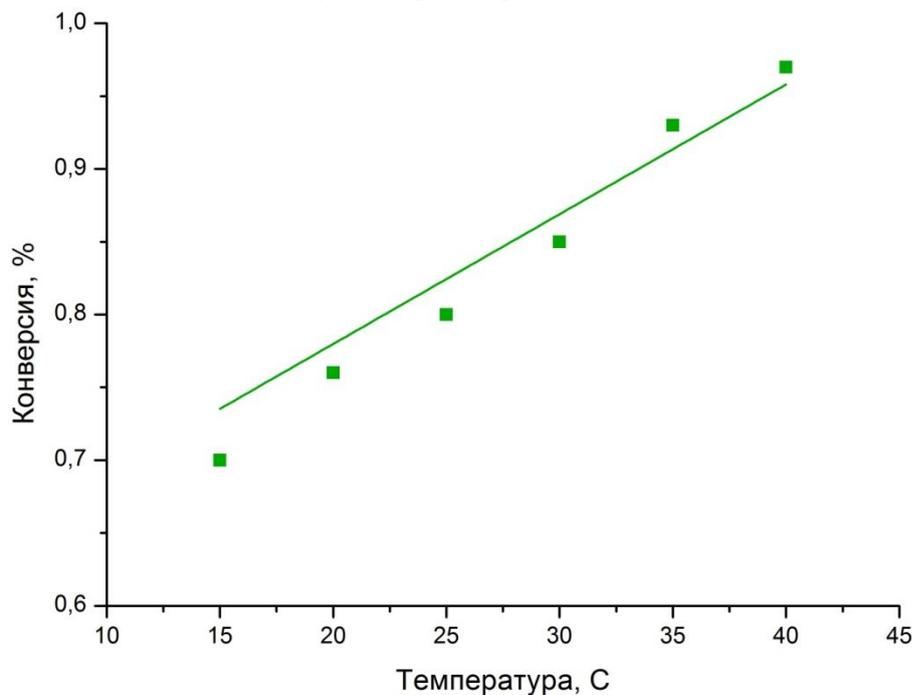


Рис. 1. Конверсия кумола при окислении воздухом в БР при различной температуре стенок реактора

Окисление изопропилбензола воздухом в БР сопровождается образованием в основном ацетофенона и диметилфенилкарбинола, общее содержание которых не опускается ниже величины 70 % мас. (рис. 2). Также обнаружены бензальдегид и бензойная кислота, суммарное содержание которых достигает 12 % мас.. Среди остальных продуктов идентифицированы лёгкие кислородсодержащие соединения (ацетон, метилформиат). Остальные соединения достоверно не идентифицированы, содержание отдельных соединений не превышает 1–3 % мас., однако их общее количество в среднем может достигать величины 20 % мас.. Фенола и других соединений с гидроксильной группой в бензольном кольце не обнаружено.

Установлено, что при окислении кумола воздухом содержание ацетофенона в смеси практически не изменяется (значение варьируется в пределах 35–39 % мас.). Увеличение температуры окисления кумола воздухом приводит к незначительному снижению содержания диметилфенилкарбинола в смеси продуктов реакции в пределах 21–25 % мас. (рис. 2).

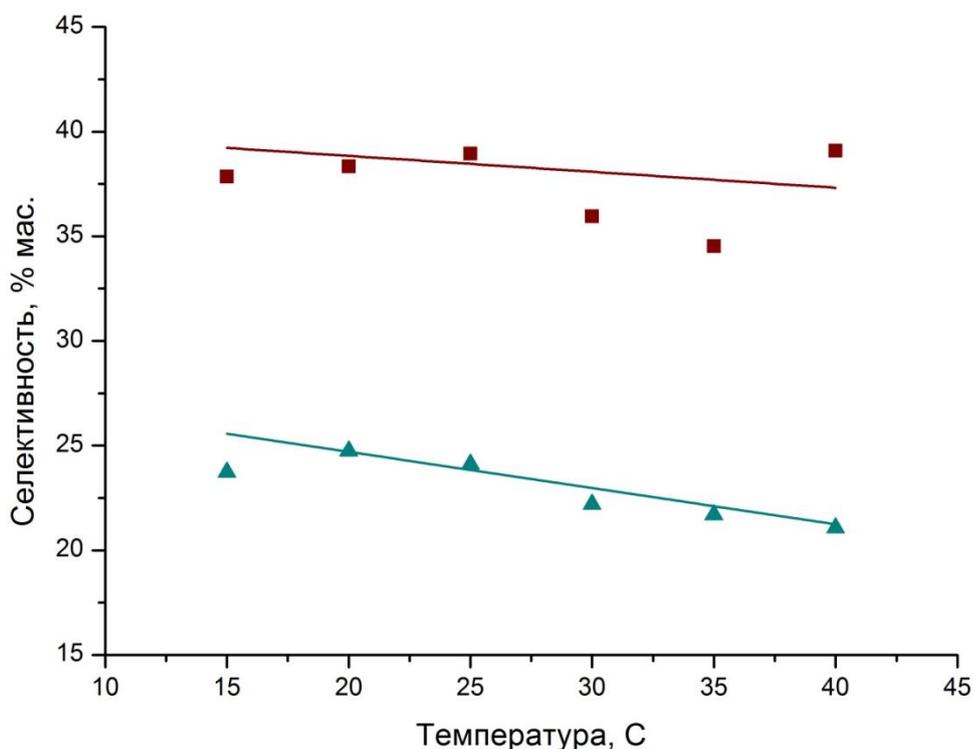


Рис. 2. Состав продуктов окисления кумола воздухом в БР при различной температуре стенок реактора:

■ – содержание ацетофенона в смеси продуктов реакции,
▲ – содержание диметилфенилкарбинола в смеси продуктов реакции

Заключение

Изучены закономерности окисления изопропилбензола воздухом в БР в условиях эффективного вывода продуктов реакции из реактора. Окисление кумола воздухом в БР сопровождается образованием в основном ацетофенона и диметилфенилкарбинола, общее содержание которых не опускается ниже величины 70 % мас.. Также обнаружены бензальдегид и бензойная кислота, суммарное содержание которых достигает 12 % мас..

Выявленные закономерности позволяют разработать способы управления процессом окисления ароматических углеводородов в низкотемпературной плазме БР на основе контроля температуры проведения процесса.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект FWRN-2021-0003.

Список литературы

1. Очердько А.Н., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Лещик А.В. Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56, № 4. – С. 300–304.
2. Лещик А.В., Очердько А.Н., Рябов А.Ю., Петренко Т.В., Кудряшов С.В. Температурный эффект при окислении бензола и толуола под действием барьерного разряда // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2023. – Т. 66, № 10. – С. 18–24.

УДК 544.733.432:620.193.47

**Гель на основе хитозана и хлорида натрия как тест-система
коррозионного поведения сплава AZ91A-ASTM B**

Ли Хаонань, Гоу Пин, Ли Хуатин

Научный руководитель: доцент Г.В. Лямина

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

E-mail: haonan3@tpu.ru

**Gel based on chitosan and sodium chloride as a test system
for corrosive behavior of alloy AZ91A-ASTM B**

Li Haonan, Gou Ping, Li Huating

Scientific Supervisor: Ass. Prof. G.V. Lyamina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina str., 30, 634050

E-mail: haonan3@tpu.ru

***Abstract.** In this work, acetic acid will be used to dissolve chitosan to prepare a sol, and the chitosan will be gelled by controlling the temperature to evaporate the acetic acid and excess water in the sol. The gel will be used as a quasi-solid electrolyte to simulate the human body environment to evaluate the corrosion resistance of medical alloys. In order to simulate the human body environment more accurately, the main liquid component in the gel will be controlled to be a NaCl solution with a concentration of 0.9 %, and the liquid component will account for 60% of the gel mass. In the work, it is necessary to design a method to evaluate the water content of gel, test and summarize the proportion and preparation process of this kind of gel, and discuss the influencing factors that affect the water content of gel.*

***Key words:** polymeric gel, chitosan, medical allow, corrosion*

Введение

Гели различного состава представляют собой сетчатый каркас (дисперсная фаза) с жидкой непрерывной фазой, распределенной в микропорах. Это имеет определенное сходство с биологическими клетками. Благодаря этому в области биомедицины гели часто используются в качестве моделей для имитации тканей человека при тестировании фармакологических препаратов, исследовании поведения бактерий и пр. В частности, в настоящее время используют гели на основе агар-агара [1], поливинилового спирта [2], метакриловой кислоты [3].

В последнее время активно разрабатываются составы на основе полимеров животного происхождения, например, хитозана (Хт) для медицинских применений. На его основе изготавливают повязки для заживления ран, косметические средства, хирургические нити [4].

В нашем исследовании мы попытались использовать его для приготовления полимерных гелевых электролитов, имитирующих среду организма человека, при оценке коррозионного поведения медицинских сплавов.

Цель работы – синтезировать гель на основе хитозана и раствора NaCl и оценить возможность его применения в качестве электролита для оценки коррозионной стойкости медицинского сплава AZ91A-ASTM B.

Экспериментальная часть

В работе были использованы гели из хитозана, глицерина и хлорида натрия. Глицерин (Гл) используют как пластицирующий агент, а хлорид натрия, как физиологический раствор.

Гелиевые пленки получали следующим образом. Растворяли 400 мг хитозана в 20 мл 2 %-го раствора CH₃COOH в течение суток. Раствор хитозана помещали в сушильный шкаф

при 70 °С для удаления жидкой фазы, содержащей уксусную кислоту. Образовавшуюся плёнку снова растворяли в 10 мл воды, вводили 2 мл глицерина и оставляли на сутки. Пленки из растворов получали в чашках Петри при 70 °С.

Для оценки процесса формирования пленок измеряли изменение их массы в процессе сушки без глицерина.

Спектры электрохимического импеданса получали на потенциостате CorrTest CS310. В качестве электролитов использовали полимерный гель и 0,9 % раствор NaCl; в качестве рабочего электрода – медицинский сплав AZ91A-ASTM. В ячейке с жидким электролитом применяли насыщенные хлоридсеребряные электроды, как вспомогательного электрода и электрода сравнения. В ячейке с гель-электролитом применяли графит, как вспомогательный электрод и никель, как электрод сравнения.

Результаты

Количество каждого реагента рассчитывается исходя из соотношения твердых и жидких компонентов в организме человека, 40 %, и 60 %, соответственно. В разрабатываемом геле желательно сохранить данные пропорции. Таким образом, 40 % должен составлять хитозан, а 60 % жидкая фаза 0,9 % раствора хлорида натрия или любого другого состава. Принимая во внимание возможность того, что процесс испарения остаточной уксусной кислоты оказывает влияние на скорость потери влаги, мы сравнили скорость испарения жидкости из матрицы геля пре второй и третьей сушке при температуре 70 °С. В первом случае концентрация CH_3COOH составляет 2 %, масс, во втором и третьем – содержится в следовых количествах. Результаты для 2 и 3 сушки представлены на рис. 1, на оси ординат показано содержание воды, рассчитанное из общей массы геля. Видно, что кислота ускоряет потерю воды только на начальном этапе нагрева. Этот эффект очень кратковременный и неочевидный. Следовательно, можно считать, что остаточное содержание уксусной кислоты не оказывает существенного влияния на водоудерживающую способность геля. Хотя, исходя из рассчитанных скоростей реакции третий цикл испарения влаги проходит быстрее. Необходимое содержание воды, однако, удерживается в геле недолго, не более 10 минут. В этой связи в состав геля необходимо вводить дополнительные компоненты, способствующие удержанию растворителя.

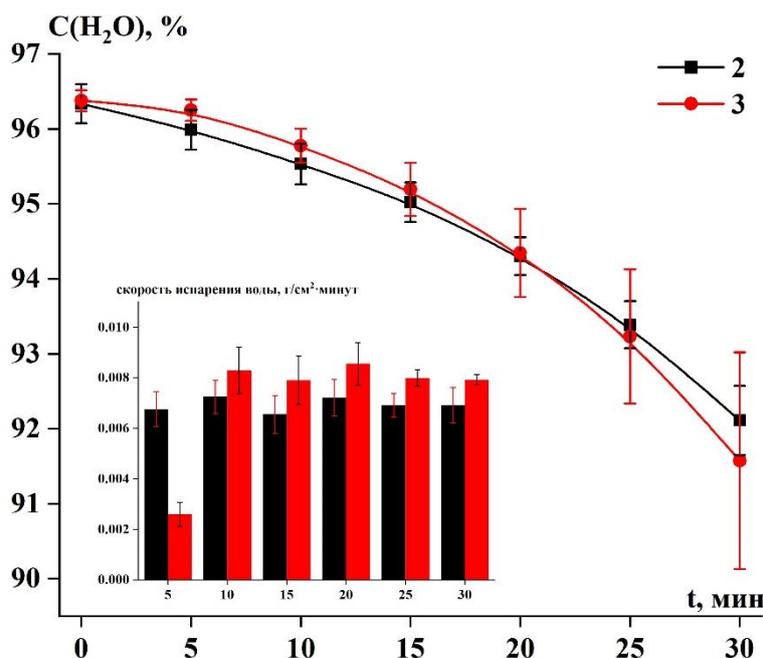


Рис. 1. Изменение содержания воды в составе геля и при второй и третьей сушке

Для тестирования биоразлагаемого медицинского сплава в состав геля вводили глицерин, как пластифицирующий и сшивающий агент, увеличивающий подвижность пленок без потери механических характеристик. Для сравнения спектр импеданса получали в жидком электролите. Как видно на рис. 2, процессы протекающие на границе раздела с жидким и гель- электролитами отличается существенно. В 0,9 % растворе хлорида натрия сопротивление переносу заряда ниже, вероятность возникновения коррозии выше, а в области низких частот имеется индуктивность, что не способствует точной оценке коррозионной стойкости медицинских сплавов.

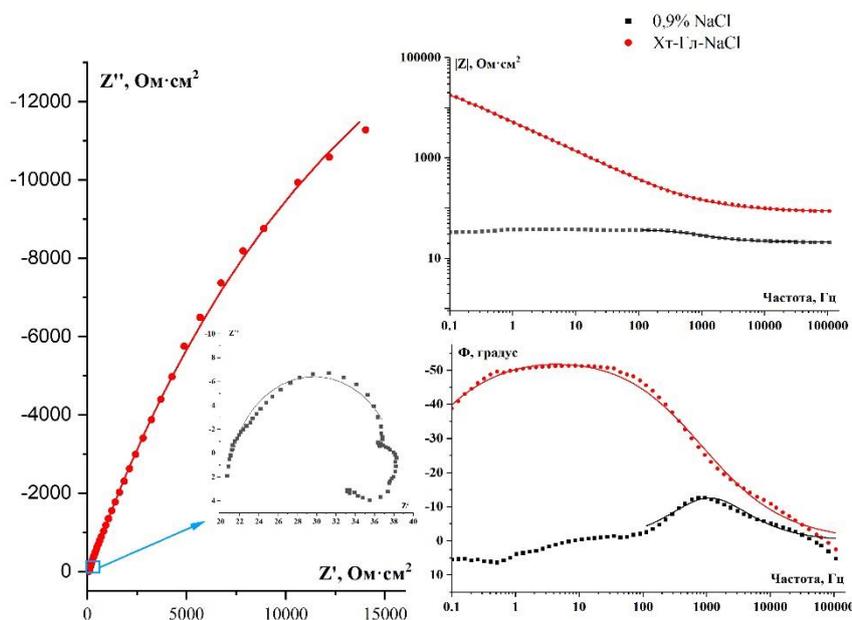


Рис. 2. Диаграмма электрохимического импеданса сплава AZ91A-ASTM B

Заключение

1. Показано, что остаточная уксусная кислота в геле не оказывает существенного влияния на потерю воды гелем.
2. Установлено, что сопротивление импеданса в полимерном геле на 3 порядка выше, чем в жидком электролите при оценке электрохимического поведения сплава AZ91A-ASTM B.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Kharine A., Manohar S., Seeton R., Kolkman R.G.M., Bolt R.A., Steenberg W., de Mul F.F. Poly(vinyl alcohol) gels for use as tissue phantoms in photoacoustic mammography // *Physics in Medicine & Biology*. – 2003. – Vol. 48, № 3. – P.357–370.
2. Jaime R.A.O., Basto R.L.Q., Lamien B., H.R.B. Orland, Eibner S., Fudym O. Fabrication Methods of Phantoms Simulating Optical and Thermal Properties // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 59. – P. 30–36.
3. Лямина Г.В, Зыкова Ю.А., Князева Е.П. Применение полимерного геля как модельной среды для оценки коррозионной устойчивости металлов // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. – 2016. – Т. 4, № 6. – С. 22–30.
4. Shariatnia Z. Pharmaceutical applications of chitosan // *Advances in colloid and interface science*. – 2019. – Vol. 263. – P. 131–194.

**Дисперсионный анализ наночастиц методом лазерной дифракции:
влияние индекса отражения**

У.А. Лиханосова

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Станько
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ual1@tpu.ru

Dispersion analysis of nanoparticles by laser diffraction: influence of reflection index

U.A. Likhanosova

Scientific Supervisor: PhD. A.Yu. Stanco
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ual1@tpu.ru

Abstract. *The laser diffraction method is extensively used for dispersion analysis of nanoparticles, but the variety of particles produced does not allow the identification of patterns between nanoparticle properties and the results obtained. This work focuses on determining the effect of the laser beam reflection index from the material surface on the resulting particle size distribution in aqueous suspension for titanium dioxide nanoparticles, in the form of anatase (40 nm) and rutile (150 nm). It is experimentally shown that for anatase nanoparticles, when the reflection index increases relative to its true value (from 2.40 to 2.80), the particle size distribution shifts to the left (toward decreasing particle size), and when it decreases (from 2.40 to 2.10), it shifts to the right (increasing particle size). For rutile nanoparticles the change of reflection index in the range from 2.10 to 2.80 does not affect the shape of particle size distribution.*

Key words: *titania nanoparticles, laser diffraction, particle size distribution, reflection index.*

Введение

Метод лазерной дифракции обеспечивает быстрое получение данных для построения кривых распределения частиц по размерам в водных суспензиях, что делает его важным инструментом для диагностики наночастиц в биомедицине, токсикологии, сельском хозяйстве, легкой промышленности и разных научных исследованиях [1]. В основе метода лежит анализ дифракционных картин, формируемых при взаимодействии лазерного излучения с частицами в дисперсных системах [2]. При этом по теории Ми для расчета размеров наночастиц необходимо знать оптические характеристики материала того же состава, например, точный индекс отражения.

Анализ многочисленной литературы показал, что на результаты измерений методом лазерной дифракции могут влиять форма, размер, состав и концентрация исследуемых частиц, способ перемешивания суспензий, а также состав и свойства дисперсионной среды. Однако, в статьях отсутствуют данные по влиянию вводимых оптических характеристик, исследуемых наночастиц на результаты измерения.

Целью данной работы являлось определение влияния значения индекса отражения на распределение наночастиц по размерам, получаемое с помощью метода лазерной дифракции.

Экспериментальная часть

В работе использовали наночастицы TiO_2 в виде двух фаз: анатаз (PlasmaChem GmbH, типе P25, Германия) и рутил (Plasmatherm, Россия) со средним размером частиц 40 и 150 нм, соответственно. Обозначили образцы как $\text{TiO}_2\text{-A}$ и $\text{TiO}_2\text{-R}$. Все суспензии готовили на дистиллированной воде (дистиллятор ДЭ-4, Медико, Россия, $\text{pH} = 6,2 \pm 0,2$).

Дисперсионный анализ суспензий проводили с помощью метода лазерной дифракции на лазерном анализаторе размера частиц SALD 7101 (Shimadzu, Япония), снабженного кварцевой кюветой и лазером с длиной волны $\lambda = 375$ нм. Перед началом экспериментов был проверен фон (дистиллированная вода) на наличие загрязнений в кювете. Сухие частицы засыпали в конусообразный смеситель, оснащенный ультразвуковым погружным генератором (40 Вт) и лопастной мешалкой. Концентрация частиц составила от 1 до 10 мг/мл. Достигали концентрацию, при которой прибор регистрировал воспроизводимые результаты по условной константе поглощения (от 0,1 до 0,25 уд. ед.). Полученные экспериментальные результаты использовали для расчета среднего размера частиц по формуле (1):

$$d_{\text{ср}} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)}, \quad (1)$$

где $d_{\text{ср}}$ – средний объемный диаметр частиц; d – размер частиц в дисперсии; q – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %. Обработку данных эксперимента использовали программу Excel 2019 Microsoft Windows.

При проведении анализа индекс отражения (RI) задавали в диапазоне от 2,1 до 2,8 при характерных индексах для анатаза и рутила 3,35 и 2,8, соответственно [3].

Результаты

Согласно полученным данным, оба типа частиц характеризуются мономодальным распределением с характерной модой при 251 нм (29 %) для $\text{TiO}_2\text{-A}$ и 200 нм (38 %) для $\text{TiO}_2\text{-R}$ (рис. 1). Такие данные получены при введении RI, соответствующего анатазу и рутилу.

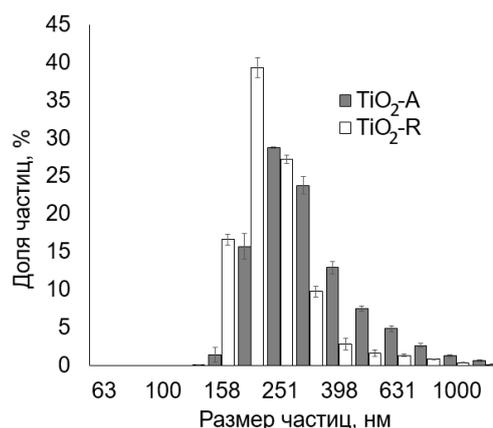


Рис. 1. Распределение частиц по размеру для $\text{TiO}_2\text{-A}$ и $\text{TiO}_2\text{-R}$.
Ошибка рассчитана для двукратного эксперимента

Независимо от типа частиц, изменение RI не повлияло на профиль распределений, но повлияло на диапазон и величину моды. Для $\text{TiO}_2\text{-A}$ при увеличении RI распределение сдвигается влево (рис. 2а), в то время как для $\text{TiO}_2\text{-R}$ изменение RI слабо влияет на размерные свойства распределения (рис. 2б). Например, для $\text{TiO}_2\text{-A}$ при изменении RI от 2.40 (для TiN) до 2.80 (для рутила) распределение сдвинулось в сторону меньших размеров с 158...1000 нм до 79...631 нм (рис. 2а). Для $\text{TiO}_2\text{-R}$ при величине индекса 2.10 (для ZnO), 2.40 (для TiN) и 2.80 (для рутила) распределения очень близки и составляют 158...794 нм (рис. 2б).

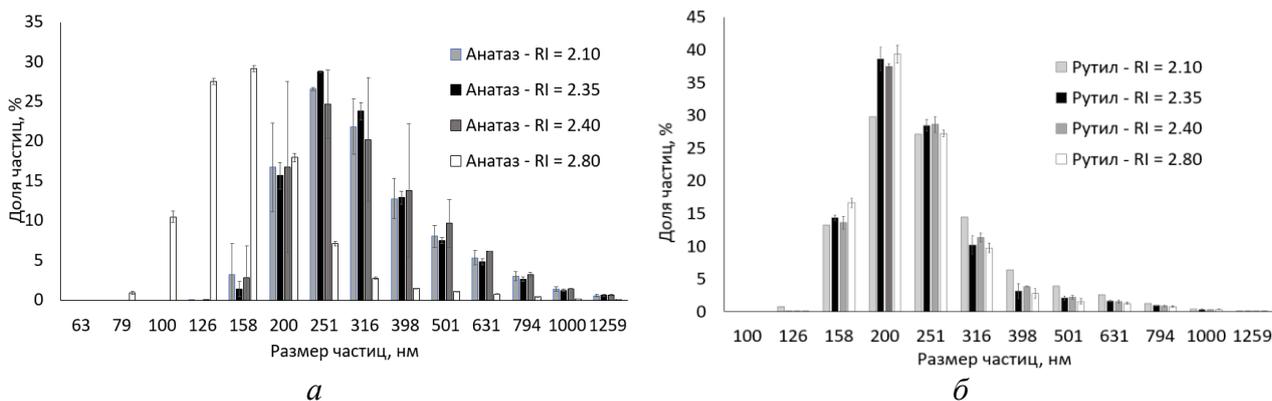


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для TiO_2 -А (а) и TiO_2 -R (б) при разных индексах отражения. Ошибка рассчитана для двукратного эксперимента

Усреднённые результаты для TiO_2 -А частично согласуются со сделанными предварительными выводами. Так, для TiO_2 -А при $RI = 2.1 \dots 2.35$ средний размер частиц практически не меняется и составляет ~ 353 нм (табл.1). Но при увеличении индекса до 2.40 средний размер увеличивается на 3.7 %, а при дальнейшем увеличении до 2.80 размер частиц уменьшается практически в 2 раза.

Таблица 1

Влияние индекса отражения на средний размер частиц (d_{cp})

Тип частиц	Средний размер частиц $d_{cp} \pm SD$, нм			
	2.10 Оксид цинка	2.35 Анатаз	2.40 Нитрид титана	2.80 Рутил
TiO_2 -А	$354,2 \pm 29,2$	$353,2 \pm 10,3$	$366,0 \pm 35,4$	$178,1 \pm 1,2$
TiO_2 -R	$271,9$	$249,7 \pm 5,6$	$251,6 \pm 0,7$	$243,4 \pm 5,6$

Также результаты показали, что погрешность измерений у опытов с TiO_2 -А значительно больше, чем в опытах с TiO_2 -R. Например, средняя ошибка составила 9.67 и 0.28 %, соответственно, для TiO_2 -А и TiO_2 -R при $RI = 2.40$.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что при увеличении индекса отражения относительно его истинного значения (от 2.40 до 2.80) распределение частиц по размеру для наночастиц анатаза (исходный размер 40 нм) смещается влево, а при уменьшении (от 2.40 до 2.10) – смещается вправо. Для наночастиц рутила (150 нм) изменение индекса отражения в интервале от 2.10 до 2.80 не влияет на форму распределения частиц по размерам.

Список литературы

1. Kowalska M., Żbikowska A. Application of a laser diffraction method for determination of stability of dispersion systems in food and chemical industry // Journal of dispersion science and technology. – 2013. – Vol. 34, № 10. – P. 1447–1453.
2. Ma Z., Merkus H.G., Scarlett B. Extending laser diffraction for particle shape characterization: technical aspects and application // Powder Technology. – 2001. – Vol. 118, № 1–2. – P. 180–187.
3. ISO 13320:2020. Particle size analysis – Laser diffraction methods // International Organization for Standardization: site. – URL: <https://www.iso.org/standard/69111.html> (дата обращения: 26.12.2024).

УДК 544.653

Исследование влияния металлов платиновой группы (Pt, Ir, Rh) на фотоэлектрохимические свойства графитоподобного нитрида углерода

V.A. Ломакина^{1,2}, Д.В. Марковская^{1,2}

Научный руководитель: профессор РАН, д.х.н. Е.А. Козлова

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: v.lomakina@g.nsu.ru

Study of the influence of platinum group metals (Pt, Ir, Rh) on the photoelectrochemical properties of graphitic carbon nitride

V.A. Lomakina^{1,2}, D.V. Markovskaya^{1,2}

Scientific Supervisor: Prof. RAS, Dr. E.A. Kozlova

¹Novosibirsk State University, Russia, Pirogova str., 2, Novosibirsk, 630090

²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090

E-mail: v.lomakina@g.nsu.ru

Abstract. *In the present study, the photoelectrochemical properties of carbon nitride modified with Pt, Ir, Rh were investigated. All samples were studied by a set of methods including cyclic voltammetry, impedance spectroscopy, and the Mott – Schottky method. The presence of noble metals led to the improvement of the open-circuit voltage. It was confirmed that this effect was caused by better charge separation process. The correlation between short circuit current density and the fraction of the Pt⁰ phase has been revealed for the samples modified with both Ir and Pt simultaneously.*

Key words: *g-C₃N₄, photoelectrochemistry, noble metals*

Введение

Постоянно растущий спрос на энергию в совокупности с современными требованиями экологии и сокращающимися запасами природных источников топлива диктуют необходимость в поисках альтернативных возобновляемых источников энергии, таких как Солнце. Одной из перспективных стратегий решения энергетической проблемы является преобразование солнечной энергии в электрическую с использованием фотоэлектрохимических ячеек. В качестве материала для электродов используют полупроводниковые наноматериалы, например, графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄). Однако его эффективность и время стабильной работы довольно низкие из-за быстрой рекомбинации фотоиндуцированных электрон-дырочных пар, что делает затруднительным практическое применение g-C₃N₄ [1]. Многообещающим методом повышения фотоэлектрохимических свойств подобных систем является нанесение благородных металлов на поверхность g-C₃N₄, способствующее лучшему пространственному разделению зарядов и повышению их времени жизни [2]. Целью данной работы является исследование фотоэлектрохимических свойств графитоподобного нитрида углерода, модифицированного Pt, Ir, Rh или Pt и Ir одновременно.

Экспериментальная часть

Нитрид углерода синтезировали путем термолиза супрамолекулярного комплекса меламина-циануровой кислоты по методике, представленной в [3]. Платину, иридий или родий наносили на поверхность нитрида углерода методом пропитки предшественников металлов с последующим прокаливанием в течение часа при температуре 350 °С–400 °С [3, 4]. В качестве предшественников платины, иридия и родия использовали

$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$, гран- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4$, соответственно. По описанной методике были синтезированы образцы 0,1%Pt/g- C_3N_4 , 0,5 %Pt/g- C_3N_4 , 0,5 %Ir/g- C_3N_4 , 0,01 %Rh/g- C_3N_4 , 0,05 %Rh/g- C_3N_4 , 0,1 %Rh/g- C_3N_4 . Для синтеза биметаллических образцов производилось последовательное нанесение на поверхность g- C_3N_4 сначала Pt, а затем на полученный фотокатализатор наносили Ir в соответствии с методиками, описанными выше. Полученные образцы обозначены xIr-0,1Pt (x %Ir/0,1 %Pt/g- C_3N_4), xIr-0,5Pt (x %Ir/0,5 %Pt/g- C_3N_4), где x – массовая доля Ir.

Все фотоэлектрохимические эксперименты были выполнены на потенциостате-гальваностате Р-45Х (Россия) с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М при освещении светодиодом с длиной волны 400 нм. Измерения проводили в двухэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали токопроводящее стекло FTO, на поверхность которого методом нанесения из капель закрепили 30 мг исследуемого фотокатализатора. Противоеlectродом была латунь с нанесенным слоем сульфида меди (I). Измерения проводили в растворе электролита 0.5M Na_2SO_4 . Для улучшения контактов электроды сжимали. Образцы изучали методами циклической вольтамперометрии в диапазоне напряжений от $-0,8$ до $+0,8$ В, скорость развертки потенциала равна 0,02 В/с; спектроскопии импеданса в диапазоне частот 0,8– 10^5 Гц с амплитудой 10 мВ при постоянном значении потенциала, равном 0,2 В; Мотт-Шоттки в диапазоне напряжений от $-0,6$ В до 0,7 В с амплитудой 10 мВ при постоянной частоте, равной 1000 Гц.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы определяли влияние концентрации и природы металла платиновой группы на фотоэлектрохимические свойства образцов. Было показано, что нанесение благородного металла (Pt, Ir или Rh) на поверхность нитрида углерода повышает значение напряжения холостого хода с 289 мВ (для немодифицированного g- C_3N_4) до 434 мВ (для 0,1 %Pt/g- C_3N_4), до 386 мВ (для 0,5 %Ir/g- C_3N_4) и до 502 мВ (для 0,01 %Rh/g- C_3N_4), но при этом снижает значение токов короткого замыкания. Наблюдаемые явления связаны с образованием барьера Шоттки на границе раздела фаз металл/нитрид углерода и увеличением работы выхода электрона с благородных металлов по сравнению с g- C_3N_4 .

Интересно изучить изменение фотоэлектрохимических свойств при одновременном нанесении нескольких металлов, например, иридия и платины. Методом РФЭС было показано, что платина и иридий присутствуют в образцах в двух формах – металлической (Pt^0 , Ir^0) и окисленной (Pt^{2+} , Ir^{3+}). Было показано, что с увеличением доли металлической платины в образце наблюдается рост тока короткого замыкания (рис.1).

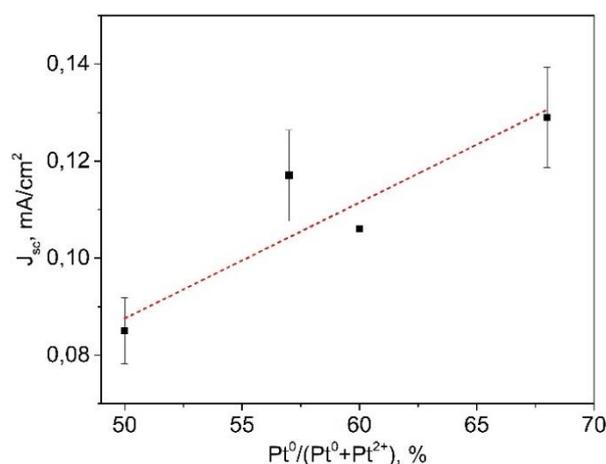


Рис. 1. Зависимость плотности тока короткого замыкания от доли металлической платины в образце

Наиболее активными образцами были фотоэлектроды $x\text{Ir}-0,5\text{Pt}$, наибольшее значение плотности тока короткого замыкания составило $0,129 \text{ mA/cm}^2$ для образца $0,05\text{Ir}-0,5\text{Pt}$, что почти в два раза ниже, чем для образца $0,5 \text{ \%Pt/g-C}_3\text{N}_4$. Таким образом, биметаллические образцы в целом менее эффективны по сравнению с монометаллическими.

Далее все полученные образцы изучали методом спектроскопии импеданса. Было показано, что падение токов короткого замыкания связано с повышением сопротивления образцов в соответствии с законом Ома. Для аппроксимации полученных данных была предложена модель эквивалентной электрической цепи (рис. 2), где R_1 – сопротивление границ зерен; R_2 – сопротивление, связанное с переносом заряда на поверхность образец/электрод; R_3 – шунтирующее сопротивление, являющееся постоянным для всех образцов.

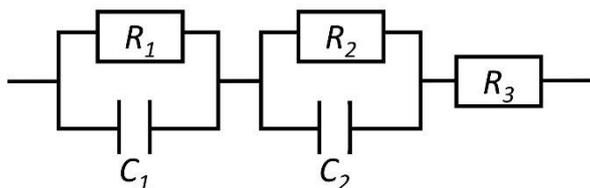


Рис. 2. Схема эквивалентной электрической цепи, использованной для симуляции частотных зависимостей импеданса электрохимической ячейки

Использование метода Мотт-Шоттки позволило определить, что все исследуемые системы обладают проводимостью электронного типа, а полученные значения потенциалов плоских зон позволили объяснить падение токов короткого замыкания при увеличении концентрации металлов в монометаллических образцах: чем выше концентрация металла, тем менее отрицателен потенциал плоских зон и, следовательно, тем хуже происходит пространственное разделение зарядов и тем ниже токи короткого замыкания.

Заключение

В результате проведенных исследований было показано, что нанесение на поверхность $\text{g-C}_3\text{N}_4$ металлов платиновой группы (Pt , Ir , Rh) повышает значения напряжения холостого хода, но снижает плотности токов короткого замыкания. При этом падение тока короткого замыкания становится более выраженным при добавлении второго металла. Также для биметаллических образцов серии $x\text{Ir}-0,5\text{Pt}$ была найдена линейная зависимость между токами короткого замыкания и долей металлической платины.

Список литературы

1. Wen J., Xie J., Chen X. A review on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts // Applied surface science. – 2017. – Vol. 391. – P. 72–123.
2. Zhang X., Zhang X., Li J., Sun J., Bian J., Wang J., Qu Y., Yan R., Qin C., Jing L. Exceptional visible-light activities of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets dependent on the unexpected synergistic effects of prolonging charge lifetime and catalyzing H_2 evolution with H_2O // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Vol. 237. – P. 50–58.
3. Vasilenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. Highly efficient hydrogen production under visible light over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts with low platinum content // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 445. – P. 136721.
4. Zhurenok A.V., Vasilenko D.B., Berdyugin S.N., Gerasimov E.Y., Saraev A.A., Cherepanova S.V., Kozlova E.A. Photocatalysts Based on Graphite-like Carbon Nitride with a Low Content of Rhodium and Palladium for Hydrogen Production under Visible Light // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13, № 15. – P. 2176.

Реализация механизма Кука-Гордона в композитах системы $TiB_2-ZrB_2-SiC-h-BN$ **М.П. Лукьянец, И.А. Фотин, А.С. Буяков**

Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.П. Буякова
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: mpv97@ispms.ru

Implementation of the Cook-Gordon mechanism in composites of the $TiB_2-ZrB_2-SiC-h-BN$ system**M.P. Lukyanets, I.A. Fotin, A.S. Buyakov**

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.P. Buyakova
Institute for Physics of Strength and Material Science, Russia, Tomsk, Academic str. 2/4, 63405
E-mail: mpv97@ispms.ru

Abstract. *The paper deals with implementation of the Cook-Gordon mechanism in the bulk $TiB_2-ZrB_2-SiC-h-BN$ composites consolidated by hot pressing. The effect of low-modulus $h-BN$ content on mechanical properties of ceramic composites (flexural strength, fracture toughness K_{1C}) was evaluated using three-point method. Our analysis suggested that an increase in flexural strength and fracture toughness K_{1C} were obtained by $TiB_2-ZrB_2-SiC-h-BN$ bulks with 5 vol. % of $h-BN$.*

Key words: *Boride ceramics, fracture toughness, Cook-Gordon mechanism.*

Введение

Керамические композиты на основе тугоплавких боридов переходных металлов IV–V групп охватывают различные области применения, поскольку способны выдерживать экстремальные условия эксплуатации, обладая высокой температурой плавления, твердостью и прочностью. Однако потенциальное применение керамик ограничено ввиду их характерной хрупкости. Поэтому актуальным направлением исследований является поиск подходов к увеличению трещиностойкости керамик и керамических композитов [1].

Известны подходы по увеличению трещиностойкости керамик через введение различных армирующих включений. В качестве таких включений могут использоваться SiC, углеродные нанотрубки [2], обладающие высокой твердостью, жесткостью. Иной подход был представлен в работе [3], где авторы показали, что введение в матрицу низко модульных включений способно увеличить трещиностойкость за счет бифуркации трещины на относительно слабых границах матрицы-включения. Главным условием реализации механизма Кука-Гордона является различие в прочности между матрицей и интерфейсом матрица/включение, которое должно составлять не менее чем в 5 раз. Вместе с тем, рядом авторов было показано, что реализация механизма Кука-Гордона возможна и при аналогичном различии в величине модулей упругости, когда высоко модульная матрица наполняется низко модульными включениями. В качестве таких включений может выступать графит и гексагональный нитрид бора $h-BN$ [4].

Цель настоящего исследования заключается в изучении влияния низко модульных частиц $h-BN$ на трещиностойкость композитов системы TiB_2-ZrB_2-SiC , полученных при консолидации методом горячего прессования.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для изготовления керамических композитов в системе $TiB_2-ZrB_2-SiC-h-BN$ использовались порошки ZrB_2 , TiB_2 , SiC и $h-BN$. Подготовка порошковой смеси осуществлялась в планетарном активаторе АГО-2 в среде Ag в течение

3 минут с использованием мелющих тел из ZrO_2 . Консолидация механоактивированных порошковых смесей на основе боридов Zr, Ti, SiC и h -BN проводилась с помощью метода горячего прессования под давлением 40 МПа при температуре 1850 °C с изотермической выдержкой в течение 20 минут.

Относительная плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания, согласно ASTM B962. Микроструктура исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа и оптического микроскопа. Механические свойства (предел прочности при трехточечном изгибе и трещиностойкость) определены с помощью универсальной машины Devotrans GP 30kN при постоянной скорости деформации 10^{-3} мм/мин. Трещиностойкость определена методом трехточечного изгиба образца в форме балки с V-надрезом в соответствии со стандартом ASTM C1421.

Результаты

В таблице 1 представлены составы образцов и их относительная плотность. Рентгенофазовый анализ показал наличие следующих фаз: твердый раствор ZrB_2 - TiB_2 , SiC и BN в гексагональных модификациях с небольшим содержанием ZrO_2 в моноклинной модификации.

Таблица 1

Составы исследуемых образцов и их относительная плотность

	об. %	ZrB_2 , об. %	TiB_2 , об. %	SiC, об. %	Относительная плотность, %
Матрица	100	69	16	15	98,00
Включения h -BN	0	-	-	-	
Матрица	97	69	16	15	99,05
Включения h -BN	3	-	-	-	
Матрица	95	69	16	15	99,24
Включения h -BN	5	-	-	-	

На рисунке 1 представлены результаты испытаний по определению трещиностойкости и прочности при трехточечном изгибе. Видно, что прочность при трехточечном изгибе композитов повышается с увеличением содержания h -BN. Помимо этого, значения прочности полученных композитов в системе TiB_2 - ZrB_2 -SiC превышают значения индивидуальных диборидов ZrB_2 , TiB_2 [1] и твердых растворов ZrB_2 - TiB_2 [5]. Это может быть обусловлено остаточными термическими напряжениями, которые вызваны разницей коэффициентов теплового расширения ZrB_2 и TiB_2 [1]. Таким образом, растягивающие напряжения создают препятствия для развития трещин.

Кроме того, из рисунка 1б видно, что введение h -BN также приводит к увеличению трещиностойкости, что может быть обусловлено реализацией механизма Кука-Гордона. Видно, что значения трещиностойкости композитов в системе TiB_2 - ZrB_2 -SiC также превышают значения индивидуального ZrB_2 и твердых растворов ZrB_2 - TiB_2 [6, 7]. Важно отметить, что h -BN обладает чрезвычайно высокой энергией активации спекания и очень низкой диффузионной активностью при высоких температурах, что приводит к образованию слабых границ раздела матрица-включения h -BN. Контактная с относительно слабым межфазовым интерфейсом, трещина претерпевает бифуркацию.

Известно, что прочность при изгибе и трещиностойкость являются взаимобратными характеристиками [8]. Введение в матрицу включений, способных повысить трещиностойкость, приводит к снижению общей прочности, например, в пористых керамиках, для которых характерны крайне низкая прочность и высокая стойкость к развитию трещин, поскольку трещины останавливаются на порах. Однако в

рассматриваемой системе этот барьер преодолевается за счет бифуркации трещин и диссипации их энергии, что подтверждается увеличением прочности.

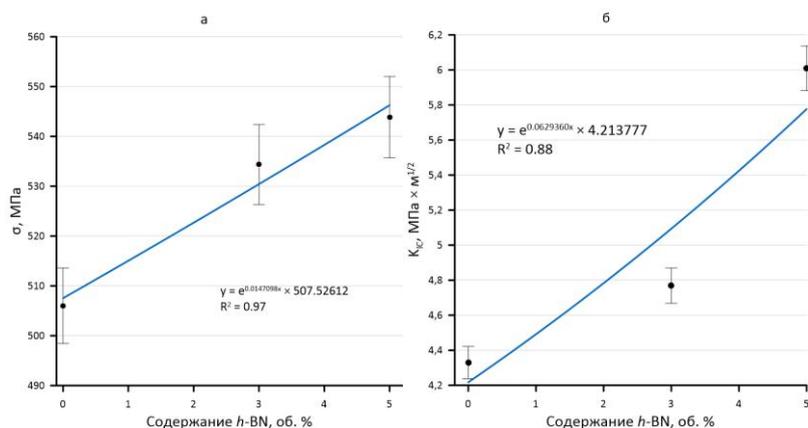


Рис. 1. Влияние содержания низко модульного h-BN на механические свойства керамических композитов: а) прочность при изгибе и б) трещиностойкость K_{IC}

Заключение

Таким образом, введение низко модульных частиц h-BN приводит к увеличению трещиностойкости композитов системы TiB_2-ZrB_2-SiC , полученных при консолидации методом горячего прессования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B., Thimmappa S.K. Review on ultra-high temperature boride ceramics // Progress in Materials Science – 2020. – Vol. 111, Article 10065.
2. Tian W.B., Kan Y.M., Zhang G.J., Wang P.L. Effect of carbon nanotubes on the properties of ZrB_2-SiC ceramics // Mater. Sci. Eng. A – 2008. – Vol. 487, № 1–2. – P. 568–573.
3. Cook J., Gordon J.E., Evans C.C., Marsh D.M.A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems // Proc. Roy. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. – 1964. – Vol. 282, № 1391. – P. 508–520.
4. Buyakov A.S., Mirovoy Y.A., Smolin A.Y., Buyakova S.P. Increasing fracture toughness of zirconia-based composites as a synergistic effect of the introducing different inclusions // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, № 8. – P. 10582–10589.
5. Yin J., Huang Z., Liu X., Yan Y., Zhang H., Jiang D. Mechanical properties and in-situ toughening mechanism of pressurelessly densified ZrB_2-TiB_2 ceramic composites // Mater. Sci. Eng. A. – 2013. – Vol. 565. – P. 414–419.
6. Akarsu M. K., Akin I. Mechanical properties and oxidation behavior of spark plasma sintered $(Zr,Ti)B_2$ ceramics with graphene nanoplatelets // Ceramics International – 2020. – Vol.46, №16, part A. – P. 26109–26120.
7. Yuan J., Guo W., Liu Q., Zhang Y., Wu L., You Y., Sun S., Bai M., Lin H. Influence of TiB_2 and CrB_2 on densification, microstructure, and mechanical properties of ZrB_2 ceramics // Ceramics International – 2021. – Vol. 47, № 19. – P. 28008–28013.
8. Monteverde F., Melandri C., Failla S., Grohsmeyer R.J., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Escape from the strength-to-toughness paradox: Bulk ceramics through dual composite architectures // Journal of the European Ceramic Society – 2018. – Vol.38, № 8. – P. 2961–2970.

УДК: 544.773.432:620.193

**Применение гелей на основе хитозана и полиэтиленгликоля
для очистки поверхности меди**

Лю Тинтин, Ван Тао

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Г.В. Лямина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tintin1@tpu.ru

Application of gels based on chitosan and polyethylene glycol for cleaning copper surface

Liu Tingting, Wang Tao

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D., G.V. Lyamina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: tintin1@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we propose the use of chitosan-based gels for the purification of copper and bronze. To create good adhesion of the films, citric acid and polyethylene glycol were introduced into the matrix. The addition of citric acid leads to an increase in the electrode potential of copper. The gel allows for gentle cleaning of the surface within 1 – 2 days.*

Key words: *Chitosan, polymeric gel, copper, cleaning of metal surface*

Введение

Полимерные гели получили широкое применение для очистки поверхности металлов и имеют множество существенных преимуществ по сравнению с жидкими составами: возможность очистки предметов сложной формы, хорошая адгезия к поверхностям, возможность контроля процесса, что особенно важно при реставрации объектов, представляющих историческую ценность [1]. Процесс очистки, более щадящий по сравнению с кислотами и лазерами. Использование полимерного геля также является уникальным решением для удаления продуктов коррозии с меди и ее сплавов.

Например, в работе [2] гели и дисперсии были применены в качестве основы для растворов, обычно используемых при обработке металлов. Ксантановая камедь, гели на основе коллагена, полиакриловой кислоты, соединений на основе целлюлозы показали хорошую совместимость с кислотами, нейтральными агентами и основаниями. Тестирование гелей проводили на археологических объектах: монет из посеребренного медного сплава.

В нашей работе мы предлагаем использовать хитозан, как твердую фазу геля, так как он безвреден для человека и получен на основе природного сырья.

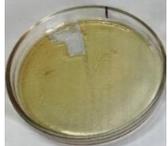
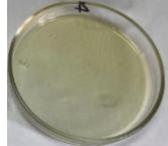
Цель работы: разработка составов полимерных гелей на основе хитозана, глицерина и полиэтиленгликоля для очистки меди от продуктов коррозии.

Экспериментальная часть

В работе были использованы гели из хитозана (ХТ), составы и фото которых приведены в таблице 1. Подробно оптимизация составов описана в работе [3]. Глицерин (Гл) используют как пластицирующий агент; лимонную кислоту – как сшивающий агент, обеспечивающий межмолекулярные взаимодействия внутри матрицы, а полиэтиленгликоль (ПЭГ 200) – как менее коррозионно-активный растворитель по сравнению с водой.

Гелиевые пленки получали следующим образом. Растворяли 400 мг хитозана в 20 мл 2 %-го раствора CH_3COOH в течение суток. Раствор хитозана помещали в сушильный шкаф при 70 °С для удаления жидкой фазы, содержащей уксусную кислоту. Образовавшуюся плёнку снова растворяли в 10 мл воды, вводили 5 мл ПЭГ, 2 мл глицерина и 0,5 г лимонной кислоты и оставляли на сутки. Пленки из растворов получали в чашках Петри при 70 °С.

Составы гелей на основе хитозана с ПЭГ

Образец	Гл, мл	Хт, г	ПЭГ, мл	Фото	Образец	НСit, г	Гл, мл	Хт, г	ПЭГ, мл	Фото
Хт-ПЭГ- Гл	2	0,4	5		Хт-ПЭГ- НСit-Гл	0.5	2	0,4	5	

В качестве объектов исследования использовали медные образцы и медь, покрытую патиной. Искусственную коррозию меди проводили в растворе хлорида натрия с последующей выдержкой на воздухе в течение 2 часов.

Очистку меди от продуктов коррозии проводили, помещая пленку геля на поверхность металла либо покрывая медь дополнительно алюминиевой фольгой (метод Розенберга). После каждого цикла очистки получали изображение образцов на сканере.

Изменение электродных потенциалов меди проводили в двухэлектродной ячейке (рис. 1). В качестве рабочего электрода использовали медные образцы, а в качестве вспомогательно электрода – графит или алюминий.



Рис. 1 Схема ячеек для измерения электродного потенциала

Результаты

В табл. 2. Представлены фото образцов после очистки. Видно, что гель удаляет часть продуктов коррозии с поверхности через сутки. Однако при дальнейшей выдержке образец темнеет и, очевидно, происходит «стабилизация коррозии», вызванная повторным окислением и упрочнением оксидного слоя. Это хорошо видно после 10 суток выдержки. Таким образом больше 2 суток проводить очистку нецелесообразно, хотя это зависит от исходного состояния поверхности.

Таблица 2

Очистка поверхности сплава полимерным гелем Хт-ПЭГ-НСit-Гл



В случае, если удаление окисленного слоя приведет к потере рельефа можно использовать модифицированный метод Розенберга. В этом случае реставрируемый объект используют как катод, гель – как электролит, а алюминиевую фольгу – как анод.

Для выявления основных отличий в процессах, проходящих на границе раздела при использовании гальванического элемента, мы измерили электродные потенциалы в специальных ячейках (рис. 2).

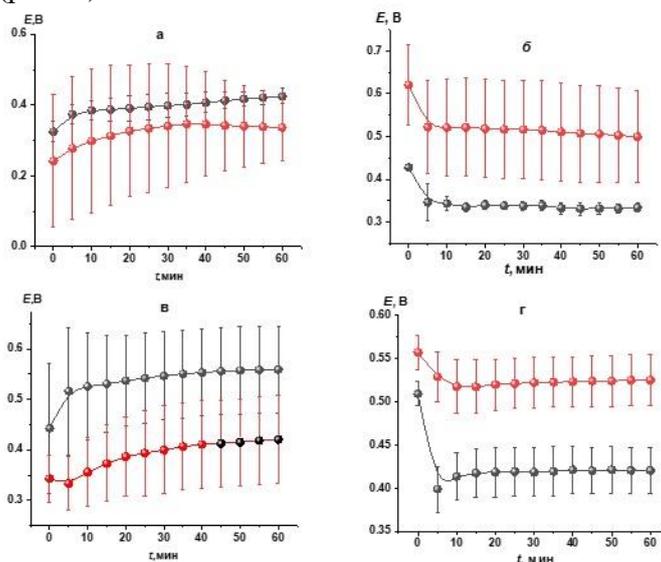


Рис. 2. Изменение электродных потенциалов меди (черные кривые) и меди, покрытой патиной (красные кривые) в ячейках с полимерным гелем Хт-ПЭГ-Гл (а, б) и Хт-ПЭГ-НСит-Гл (в, г), измеренные относительно графитового (а, в) и алюминиевого (б, г) вспомогательного электрода

Видно, что при использовании алюминия образцы меди и меди, покрытой патиной, меняются местами. Медь становится катодом, это хорошо заметно для поверхности чистой меди (рис. 2, в, г). Соответственно, предлагаемый подход позволит изменить механизм процесса на границе раздела.

Заключение

В результате была проведена апробация гелей составов Хт-ПЭГ-НСит-Гл и Хт-ПЭГ-НСит-Гл для очистки меди от продуктов коррозии. На основании значений электродных потенциалов показано, что применения алюминиевой фольги в качестве анода позволяет менять механизм реакции на границе раздела. Добавление лимонной кислоты приводит к увеличению электродного потенциала меди. Гель позволяет проводить щадящую очистку поверхности в течение 1–2 суток.

Список литературы

1. Figueiredo J., Asevedo S.S., Barbosa J.H.R. Removal of brownish-black tarnish on silver–copper alloy objects with sodium glycinate // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 317. – P. 67–72.
2. Giraud T., Gomez A., Lemoine S., Pelé-Meziani Ch., Raimon A., Guilminot E. Use of gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins/ Patrizia Tomasin // *Journal of Cultural Heritage*. – 2021. – Vol. 52. – P. 73–83.
3. Лю Тинтин, Жань Ядун. Синтез и свойства полимерных гелей на основе хитозана для очистки металлов от продуктов коррозии // *Сборник трудов XX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее»*. – Томск : Изд-во ТПУ, 2023. – С. 79–80.

Фотокаталитическая деградация диклофенака в водных растворах с применением железосодержащих металлокерамических композитов**В.М. Макарова, Т.В. Татарина**

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Скворцова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: valerym.a.c@yandex.ru

Photocatalytic degradation of diclofenac in aqueous solutions using iron-containing metal-ceramic composites**V.M. Makarova, T.V. Tatarinova**

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., L.N. Skvortsova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: valerym.a.c@yandex.ru

Abstract. Iron-containing metal-ceramic composites are advanced photocatalysts for oxidative pharmaceutical wastewater treatment. In the present study, photocatalytic activity of composites during the degradation of pharmaceutical pollutant diclofenac (DCF) was evaluated. Optimal conditions for the degradation of DCF were found.

Key words: metal-ceramic composites, advanced oxidation processes, diclofenac (DCF).

Введение

В последние десятилетия проблема загрязнения водной экосистемы органическими фармацевтическими загрязнителями (ОФЗ) стала актуальной во всем мире. Традиционные способы очистки воды остаются малоэффективными по отношению к данным веществам [1], а их полное удаление связывают с применением передовых окислительных процессов, эффективность которых обусловлена генерацией высоко реакционноспособных частиц.

Гомогенные фотокаталитические передовые процессы окисления в жидкой фазе основаны главным образом на системе фото-Фентона, которая образует реакционноспособные гидроксильные радикалы: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$. Глубокое окисление ОФЗ связывают и с применением технологий на основе озонирования. Так, сочетание озона с ультрафиолетовым облучением способствует образованию $\cdot\text{OH}$ -радикалов: $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + 2\cdot\text{OH}$.

Установлено [2], что железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитридов бора, кремния и хрома проявляют высокую активность в процессе деградации широкого круга ОФЗ. Эффективность композитов обусловлена наличием в керамической матрице полупроводниковых соединений и фазы металлического железа, что в присутствии H_2O_2 создает условия для окислительной деструкции ОФЗ по механизму гетерогенного фотокатализа с участием гомогенного процесса фото-Фентона.

Цель настоящей работы – окислительная деструкция фармацевтического загрязнителя диклофенака (DCF) в водных растворах с использованием металлокерамических железосодержащих композитов при сочетании условий УФ облучения, озонирования, присутствия H_2O_2 для наиболее эффективного удаления диклофенака из раствора.

Экспериментальная часть

В работе исследованы металлокерамические композиты, полученные методом автоволнового горения ферросилиция в атмосфере азота с добавками шунгита (№ 3, 4) и мочевины (№ 2, 4). Фазовый состав композитов установлен методом рентгеновской дифракции. Индикаторным методом Гаммета и Танабе с использованием 17 индикаторов

изучено распределение центров адсорбции (РЦА) на поверхности композитов по кислотно-основным свойствам. Методика эксперимента описана в работе [3]. Концентрацию активных центров данной силы (q), эквивалентную количеству адсорбированного красителя, рассчитывали по формуле:

$$q = \left| \frac{A_0 - A_1}{m_1} \pm \frac{A_0 - A_2}{m_2} \right| \times \frac{C_{ind} \times V_{ind}}{A_0}, \quad (1)$$

где C_{ind} и V_{ind} – концентрация и объем индикатора; m_1 и m_2 – навески композита; A_0 , A_1 , A_2 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции, после сорбции и в холостом опыте соответственно. Знаки (+) и (–) отвечают разнонаправленному или однонаправленному изменению A_1 и A_2 относительно A_0 .

Сорбционную и фотокаталитическую активность композитов по отношению к DCF (максимум поглощения – 276 нм, рKa = 4,1) определяли по методике: 100 мг композита помещали в стакан, заливали 10 мл раствора DCF ($C_{DCF} = 25$ мг/л) и ставили на магнитную мешалку для перемешивания на 10 минут. При проведении фотокаталитического эксперимента мешалку располагали напротив источника УФ-излучения, а для процесса фото-Фентона в раствор вносили 0,1 мл H_2O_2 ($C_{H_2O_2} = 0,1$ моль/л). Озонирование системы проводили с помощью озонатора, барботирующего озон со скоростью 0,8 мг/мин. По истечении времени раствор отделяли от композита центрифугированием, остаточную концентрацию DCF определяли спектрофотометрическим методом на приборе СФ-56. Степень убыли диклофенака (R , %) вычисляли по формуле:

$$R, \% = \frac{C_{DCF_{нач}} - C_{DCF_{ост}}}{C_{DCF_{нач}}} \times 100 \%, \quad (2)$$

где $C_{DCF_{нач}}$ и $C_{DCF_{ост}}$ – начальная и остаточная концентрации DCF в растворе.

Результаты

Фазовый состав композитов представлен в таблице 1. В составе керамической матрицы всех образцов присутствуют фазы β - Si_3N_4 и металлического α -Fe, в образцах № 2 и № 4 обнаружена фаза C_3N_4 , в образцах № 3 и № 4 (синтез с использованием шунгита) – фазы SiC и Si_2N_2O . Кривые РЦА на поверхности композитов в интервале рKa –0,29...+12,80 представлены на рисунке 1. Активность композитов в фотокаталитическом процессе зависит от кислотно-основных свойств поверхности, которые определяют их реакционную способность и избирательность адсорбции.

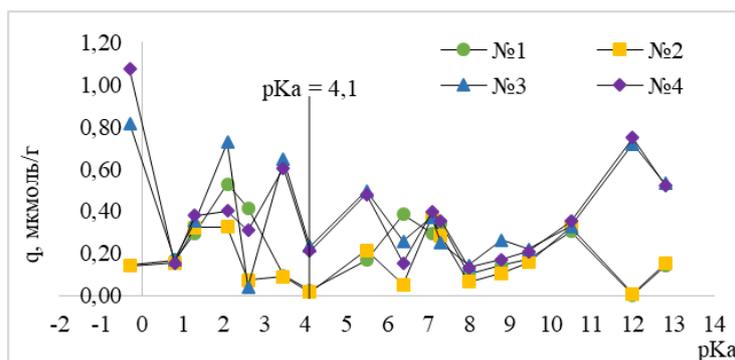


Рис. 1. РЦА индикаторов на поверхности образцов

В таблице 1 приведены результаты исследования адсорбционной и фотокаталитической активности образцов по отношению к DCF. Диклофенак является слабой кислотой и может адсорбироваться на соответствующих кислотных центрах Бренстеда. В целом, для всех образцов наблюдается достаточно низкая адсорбционная активность, что согласуется с малым количеством активных центров с рKa 4,1. Тем не менее, лучшая адсорбция DCF наблюдается на образцах № 3 и № 4, имеющих большее количество соответствующих активных центров.

Фазовый состав композитов и степень деструкции (R, %) DCF
 $(C_{DCF} = 25 \text{ мг/л}, C_{H_2O_2} = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}, m_{\text{к}} = 1 \times 10^{-1} \text{ г}, \tau = 10 \text{ мин})$

Композит	Фазовый состав	R, %				
		Адсорбция	УФ	H ₂ O ₂ /УФ (pH = 6)	H ₂ O ₂ /УФ (pH = 3)	O ₃ /УФ
№ 1	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4, \alpha\text{-Fe}$	4	17	13	58	78
№ 2	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4, \alpha\text{-Fe} (\text{C}_3\text{N}_4)$	<1	12	11	74	61
№ 3	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4, \text{SiC}, \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}, \alpha\text{-Fe}$	7	13	19	67	82
№ 4	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4, \text{SiC}, \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}, \alpha\text{-Fe} (\text{C}_3\text{N}_4)$	6	16	23	84	87

Примечание. Погрешность результатов не превышает 10 %.

Невысокая фотокаталитическая активность композитов при УФ облучении связана с адсорбционными свойствами поверхности. Добавка H₂O₂ вызывает небольшое увеличение деструкции DCF только в присутствии образцов № 3 и № 4. Малая степень окислительной деструкции DCF при добавке H₂O₂, очевидно, связана с низкой эффективностью системы фото-Фентона при естественном значении pH раствора DCF (pH = 6). Известно [4], что наибольшая активность фото-Фентон процесса проявляется в области pH 2–4, поскольку при pH < 2 в растворе существует малоактивный аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а при pH > 4 образуется коллоидный раствор Fe(III). Видно, что при оптимальной кислотности раствора (pH = 3) степень деструкции DCF заметно возрастает (58–84 %).

Исследована активность композитов в процессе окислительной деструкции DCF в условиях фотолитического озонирования. Совмещение УФ облучения и O₃ приводит к росту концентрации реакционноспособных $\cdot\text{OH}$ -радикалов в растворе. По-видимому, с этим связано увеличение степени деградации DCF практически в присутствии всех образцов, при этом для композитов № 3 и № 4 она составила > 80 %. Наибольшая активность композитов № 3 и № 4 в процессах деградации DCF при различных условиях может быть связана с участием полупроводниковой фазы SiC (E_g = 2,2–3,3 эВ) металлокерамических матриц.

Заключение

Железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния являются перспективными фотокатализаторами для очистки воды от диклофенака. Установлено, что наибольшая степень окислительной деструкции DCF (87 %) достигается при совмещении процессов гетерогенного катализа и фотолитического озонирования в условиях УФ-облучения в присутствии композита №4.

Список литературы

1. Рахманин Ю.А. Загрязнение водных экосистем и проблемы качества питьевой воды // Вестник РАЕН. – 2022. – Т. 22, № 4. – С. 38–44.
2. Скворцова Л.Н., Болгару К.А., Шерстобоева М.В., Дычко К.А. Деградация диклофенака в водных растворах в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокатализа // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 6. – С. 926–931.
3. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод: Учебное пособие. – СПб. : Издательство «Лань», 2017. – 284 с.
4. Oppenländer T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts (Chemistry); WILEY-VCH Verlag : Weinheim, Germany, 2003. – 386 p.

УДК 665.752

**Сравнительная характеристика вещественного состава продуктов крекинга
высокосернистого вакуумного газойля в различных условиях**

М.И. Мерзигот¹, Е.Б. Кривцов^{1,2}

Научный руководитель: к.х.н. Е.Б. Кривцов^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт химии нефти СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: merzhigot@mail.com

**Comparative characteristics of the substantial composition of cracking products
of high-sulfur vacuum gas oil under different conditions**

M.I. Merzhigot¹, E.B. Krivtsov^{1,2}

Scientific Supervisor: PhD. E.B. Krivtsov^{1,2}

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Institute of petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskyy str., 4, 634055

E-mail: merzhigot@mail.com

Abstract. *In this work, we studied the change in the composition of resins, oils and asphaltenes of high-sulfur vacuum gas oil during the process of oxidation and cracking. The results obtained were studied using a complex of physical and chemical research methods.*

Key words: *vacuum gasoil, oxidative desulfurization, hydrogen peroxide, thermal stability, cracking.*

Введение

В связи с сокращением мировых запасов легких и средних нефтей возрастает потребность в глубокой переработке вакуумных дистиллятов и нефтяных остатков [1]. Содержание серы в тяжелом углеводородном сырье, в частности вакуумных газойлях, поступающих на переработку, с каждым годом увеличивается, что обуславливает необходимость создания простых и более доступных чем гидрокрекинг процессов их переработки. Известно, что окисление позволяет снизить термическую стабильность компонентов высокосернистого вакуумного газойля [2], в первую очередь сернистых соединений. Однако результаты подобных исследований в научной литературе в литературе представлены фрагментарно, в частности отсутствуют данные сравнения термической стабильности компонентов вакуумных дистиллятов и их окисленных форм. Целью работы является установление закономерностей влияния окисления и последующей термической обработки на изменение вещественного состава высокосернистого вакуумного газойля.

Экспериментальная часть

Характеристики высокосернистого вакуумного газойля (ВГ) представлены в таблице 1. Окисление ВГ проводили смесью $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$ (мольное отношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH} = 3:4$, $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$) продолжительность окисления 90 мин, водную фазу удаляли декантацией. Крекинг ВГ и продуктов его окисления (ОВГ) проводился в реакторах объемом 12 см³ при температуре 450 °С, продолжительность от 30 до 150 минут. Содержание асфальтенов в образце определяли «холодным» методом Гольде. Содержание масел и смол определялось последовательным элюированием на активированном силикагеле АСК: масла – н-гексаном, смолы – этанол-бензольной смесью в объемном отношении 1-1.

Состав и свойства продуктов крекинга ИВГ и ОВГ

Продолж. крекинга, мин	Состав жидких продуктов, % мас.				Содержание, % мас.				Плотн. г/см ³
	Газ	Вещественный состав			Кокс	нк-200	200-360	S ₀	
		асф.	масла	смолы					
ВГ	0	0,1	91,3	8,6	0	0,0	18,5	2,02	н. о.
30	0,49	0,03	92,24	7,24	0	3,3	17,9	1,88	0,9135
60	1,58	0,09	92,58	5,72	0,03	н. о.	н. о.	1,86	0,9071
90	4,14	0,16	90,35	5,33	0,05	н. о.	н. о.	1,78	0,8985
120	5,58	0,17	89,75	4,42	0,08	н. о.	н. о.	1,77	0,9011
150	8,76	0,51	84,43	6,18	0,12	23,30	41,30	1,71	0,8844
ОВГ	0	0,49	74,7	24,81	0	0,0	18,5	2,02	н. о.
30	3,14	0,95	79,03	16,88	0	5,2	23,6	1,25	0,9216
60	5,64	1,41	82,43	10,22	0,30	н. о.	н. о.	0,84	0,9089
90	8,85	2,05	79,61	8,92	0,57	н. о.	н. о.	0,82	0,9070
120	10,30	2,08	79,05	7,07	1,50	н. о.	н. о.	0,62	0,8960
150	12,73	2,21	75,79	7,80	1,47	26,8	40,2	0,60	0,8934

Результаты и обсуждение

Материальный баланс продуктов крекинга ВГ и ОВГ представлен в таблице 1. В составе продуктов термической обработки окисленного вакуумного газойля (ОВГ) значительно больше газообразных продуктов (в 6 раз при 30 мин и до 1,5 раза при 150 мин крекинга) и кокса (примерно в 10 раз), по сравнению с продуктами крекинга ВГ в аналогичных условиях. Содержание серы в жидких продуктах крекинга ОВГ снижается практически в три раза, что объясняется снижением термической стабильности окисленных форм СС и, соответственно, более полным их вовлечением в протекающие процессы. Выход дистиллятных фракций в обоих случаях увеличивается с увеличением продолжительности процесса, составляя более 60 % мас. Увлечение продолжительности крекинга приводит к увеличению содержания асфальтенов в жидких продуктах крекинга ВГ в 5 раз, содержание смол снижается, что демонстрирует преобладание реакций крекинга (смолы→масла→газ), содержание масел проходит через максимум в точке 60 мин и далее снижается вследствие ускорения реакций крекинга. В процессе крекинга ОВГ наблюдается увеличение выхода асфальтенов с увлечением продолжительности процесса, количество асфальтенов значительно больше, чем при крекинге ВГ. Содержание смол претерпевает ту же тенденцию, что и с ИВГ – снижается, затем возрастает в точке 150, вероятно вследствие увеличения в общий вклад реакций крекинга. Содержание масел также проходит через максимум в точке 60 мин и далее снижается вследствие интенсификации реакций крекинга по маршруту масла→газ.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что в результате крекинга ОВГ образуется значительно больше газа и кокса, чем при крекинге ВГ, содержание серы в составе жидких продуктов снижается на 71 % отн. Полученные результаты свидетельствуют

о возможности снижения термической стабильности сернистых соединений вакуумных дистиллятов посредством их перевода в окисленные формы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Hossain M.N., Park H.C., Choi H.S.A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // Catalysts. – 2019. – Vol. 9, № 3. – P. 229.
2. Кривцов Е.Б., Гончаров А.В., Свириденко Ю.А., Мержигот М.И. Кинетические закономерности образования и деструкции производных тиофена при термообработке продуктов окисления высокосернистого вакуумного газойля // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 11. – С. 32–41.

УДК 54.055:621.762.01

Механохимический синтез интерметаллического соединения TiFe из элементарных порошков железа и титана**М.Ю. Михня¹, Е.В. Абдульменова²**Научный руководитель: к.т.н. Е.В. Абдульменова²¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055E-mail: mym9@tpu.ru**Mechanochemical Synthesis of TiFe of intermetallic compound from elementary iron and titanium powders****M.Yu. Mikhnya¹, E.V. Abdulmenova²**Scientific Supervisor: PhD., E.V. Abdulmenova²¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Academic str., 2/4, 634055E-mail: mym9@tpu.ru

Abstract. It has been studied the structure and phase composition of the intermetallic compound TiFe, obtained by mechanochemical synthesis from elemental iron and titanium powders. After mechanical treatment, the Ti-Fe powder mixture (50 wt. %) contained α -Ti and α -Fe. The cell size of the α -Ti phase after mechanical treatment remained unchanged and was equal to $0.2867 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ nm. The cell size of the α -Fe phase decreased as the treatment duration increased. The TiFe intermetallic compound is formed at 300 seconds of mechanical treatment.

Key words: mechanical processing, phase composition, FeTi intermetallic compound

Введение

Механоактивированные материалы за счёт своих особых свойств имеют большую значимость при создании высокоэффективных сплавов для обратимого хранения водорода [1].

Интерметаллическое соединение TiFe заслуживает особого внимания с точки зрения хранения водорода, поскольку сочетает высокую ёмкость хранения водорода (1,86 % масс.) и относительно низкую стоимость по сравнению с выпускаемыми сплавами типа AB5 на рынке (1,4 % масс.) [2, 3]. Традиционно интерметаллид TiFe получают высокотемпературным сплавлением компонентов железа и титана в инертной атмосфере с последующим продолжительным гомогенизирующим отжигом при температуре 800–900 °С [3]. Измельчение в шаровой мельнице интерметаллида TiFe, полученного традиционным способом, значительно облегчает его взаимодействие с водородом [4].

Альтернативным способом получения высокоактивного дисперсного носителя водорода может являться механохимический синтез из элементарных порошков железа и титана. Однако, существуют противоречивые данные по получению интерметаллида TiFe из отдельных порошков: 1) аморфизация системы, 2) возможность получения монофазного порошкового сплава TiFe [5, 6]. Таким образом, целью работы являлось исследование структуры и фазового состава интерметаллического соединения TiFe, полученного методом механохимического синтеза из элементарных порошков железа и титана.

Экспериментальная часть

Механохимический синтез интерметаллического соединения TiFe из элементарных порошков железа (Fe) марки ПЖРВ 2 и титана (Ti) марки ПТОМ-1 заключался в

высокоинтенсивной механической обработке порошковых смесей Ti-Fe (50 % масс.) в планетарно шаровой мельнице «АГО-2» в течение 10, 60 и 300 секунд в атмосфере аргона (1820 об/мин). Исследование распределения частиц по размерам выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (TESCAN VEGA 3SBH). Частицы порошков Fe и Ti в исходном состоянии имели средний размер 39,1 мкм (дисперсия по размеру составляла 61,3 мкм) и 11,2 мкм (дисперсия по размеру составляла 6,1 мкм) соответственно.

Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры порошков проводили на дифрактометре с $\text{CuK}\alpha$ излучением.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 показаны СЭМ изображения порошковых смесей Ti-Fe (50 % масс.) после механической обработки разной длительности. После механической обработки порошковой смеси Ti-Fe (50 % масс.) в течение 10 секунд средний размер частиц уменьшился до 5,7 мкм (Std. Dev = 4,6 мкм) по сравнению со средним размером порошков Ti и Fe в исходном состоянии. При дальнейшем увеличении длительности механической обработки порошковой смеси Ti-Fe (50 % масс.) средний размер частиц увеличился и составил 8,4 и 238,4 мкм при 60 и 300 секундах обработки соответственно.

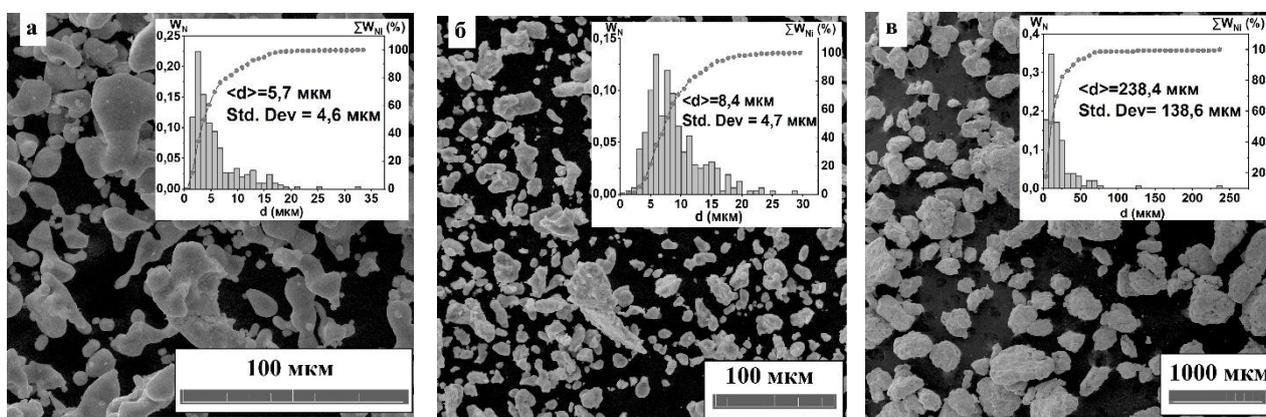


Рис. 1. СЭМ изображения порошковых смесей Ti-Fe (50 % масс.) после механической обработки в течение: 10 (а), 60 (б) и 300 (в) секунд

На рис. 2 представлены рентгенограммы порошков Fe, Ti в исходном состоянии и порошковых смесей Ti-Fe (50 % масс.) после механической обработки. На рентгенограмме порошка Fe в исходном состоянии присутствовали дифракционные отражения, характерные фазе α -Fe с объёмно-центрированной кубической структурой. На рентгенограмме порошка Ti в исходном состоянии присутствовали дифракционные отражения, характерные фазе α -Ti с гексагональной ячейкой. После механической обработки все порошковые смеси Ti-Fe (50 % масс.) состояли из фаз α -Ti и α -Fe. В результате механической обработки порошковых смесей параметр решетки a фазы α -Fe не изменялся и составлял $0,2867 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, параметр решетки a фазы α -Ti увеличился от $0,2962 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм до $0,3015 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, параметр решетки c уменьшился от $0,4696 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм до $0,4667 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм. Увеличение длительности механической обработки порошковых смесей привело к уширению дифракционных отражений всех фаз. Обращает на себя внимание расщепление дифракционного отражения при угловом положении $\sim 44,7^\circ$ фазы α -Fe (вставка справа) в результате формирования рентгеноаморфного состояния, что согласуется с [7]. Полуширина, соответствующая рентгеноаморфной фазе, возрастала с $0,1896^\circ$ до $0,599^\circ$ с увеличением длительности механической обработки от 10 до 60 секунд. При 300 секундах механической обработки её полуширина уменьшилась до $0,3442^\circ$, а угловое положение дифракционного отражения сместилось в левую сторону, что соответствует формированию фазы TiFe в рентгеноаморфном

состоянии, что согласуется с [5]. На формирование фазы TiFe также указывает появление малой интенсивности дифракционного отражения при угловом положении 59,9°. Известно, что коэффициент диффузии Fe в Ti значительно выше ($6,8 \cdot 10^{-34} \text{ см}^2/\text{с}$), чем Ti в Fe ($1,1 \cdot 10^{-41} \text{ см}^2/\text{с}$) [5], по-видимому Fe диффундирует в кристаллическую решётку Ti, тем самым нарушая его симметрию, в результате чего начинает формироваться фаза TiFe в рентгеноаморфном состоянии.

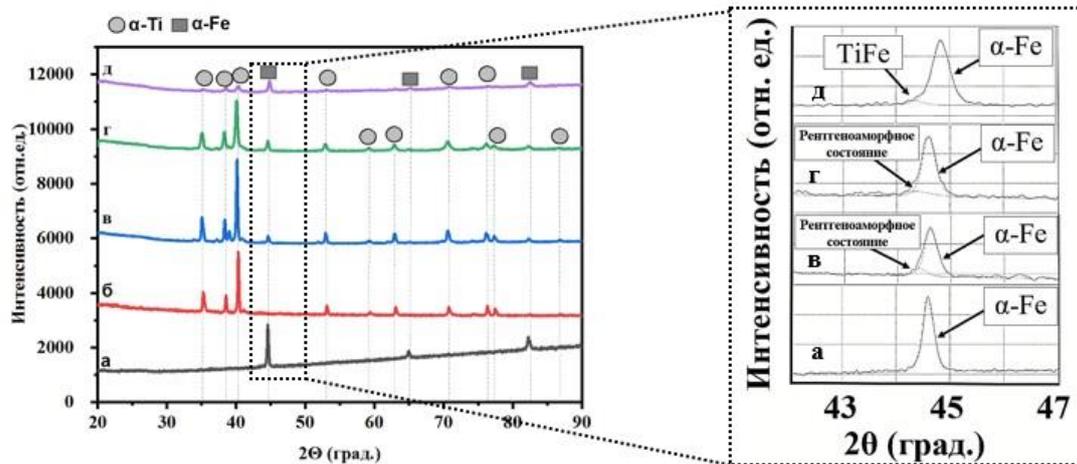


Рис. 2. Рентгенограммы порошков Fe (а), Ti (б) в исходном состоянии и порошковой смеси Ti-Fe (50 % масс.) после механической обработки: 10 (в), 60 (з) и 300 секунд (д)

Заключение

Таким образом, показано, что при механической обработке порошковой смеси состава Ti-Fe (50 % масс.) в течение 300 секунд формируется фаза TiFe в рентгеноаморфном состоянии. Для увеличения его содержания и полноты реакции между железом и титаном необходимо провести гомогенизирующую термическую обработку.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН проекта FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Delogu F., Cocco G. Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe-Ti and Cu-Ti amorphous alloys by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 352. – P. 92–98.
2. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 877–888.
3. Li C., Gao X., Liu B.J. Effects of Zr doping on activation capability and hydrogen storage performances of TiFe based alloy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Vol. 48. – P. 2256–2270.
4. Morris S., Dodd S.B. The effect of novel processing on hydrogen uptake in FeTi and magnesium-based alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 458–462.
5. Adelfar R., Mirzadeh H. Amorphization and mechano-crystallization of high-energy ball milled Fe-Ti alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 520. – P. 119466.
6. Прибытков Г., Барановский А.Б. Синтез интерметаллидов системы Ti-Fe из смесей элементарных порошков // Обработка металлов. – 2023. – Т. 25, № 3. – С. 126–136.
7. Berdonosova E.A., Zadorozhnyy V.Y. Hydrogen storage properties of TiFe-based ternary mechanical alloys with cobalt and niobium. A thermochemical approach // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 44, № 55. – P. 29159–29165.

УДК 543.544.33

Разработка методик аналитического контроля синтеза β -пропиолактона

А.Е. Мудрикова, В.С. Мальков, С.И. Горбин

Научный руководитель: доцент, д.-ф.м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

Development of methods for analytical control of the synthesis of β -propiolactone

A.E. Mudrikova, V.S. Malkov, S.I. Gorbin

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

Abstract. *In this work, methods for analytical control of the synthesis of β -propiolactone were developed, including input control of the feedstock (acetone, chloroform), control of the yield of intermediates (ketene, formaldehyde) and quantitative analysis of the reaction mass by internal normalization under conditions of a stepwise temperature gradient on a polyethylene glycol column by gas chromatography. A qualitative analysis of the key and by-products of the synthesis process was carried out by gas chromatography-mass spectrometry.*

Key words: *β -propiolactone, analytical control, gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry.*

Введение

β -Пропиолактон представляет собой лактонное соединение с четырехчленным кольцом. При комнатной температуре – бесцветная жидкость с резким, слегка сладковатым запахом [1]. β -пропиолактон используется для инактивации вирусов в вакцинах для животных и человека [2, 3]. С 2009 года β -пропиолактон производится единственной компанией в Европе [4].

В настоящий момент научными сотрудниками ХФ НИ ТГУ отработан способ получения β -пропиолактона в лабораторных и промышленных условиях как первое открытое производство в России. Процесс получения β -пропиолактона включает три основные стадии: испарение параформальдегида с получением формальдегида; пиролиз ацетона с получением кетена; реакция между формальдегидом и кетеном в хлороформе в присутствии катализатора с образованием β -пропиолактона. Для постановки лабораторных экспериментов и масштабирования процесса проведена разработка методик аналитического контроля целевых и побочных продуктов в синтезе β -пропиолактона.

Оборудование, реактивы и материалы

Колонка капиллярная на основе полиэтиленгликоля; газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ЗАО «СКБ Хроматэк», Россия); газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2020 («Shimadzu Corporation», Япония); одноканальный дозатор переменного объема, 100–1000 мкл, (LLG «Labware»); ацетонитрил химически чистый; виалы с крышками.

Экспериментальная часть

Первая стадия аналитического контроля включает входной контроль используемого сырья (ацетон, хлороформ), исследование проводится методом газовой хроматографии с градиентным профилем температуры термостата. Вторая стадия – контроль промежуточных продуктов, куда относятся образующийся в процессе пиролиза кетен и формальдегид в газовой фазе. На данном этапе применяются два метода контроля: метод газовой хроматографии (при взаимодействии

раствора анилина с промежуточными продуктами) со ступенчатым градиентом температур и метод кислотно-основного титрования (при взаимодействии промежуточных продуктов с раствором щёлочи). На следующей стадии осуществляют контроль реакционной массы методом газовой хроматографии с градиентным профилем температуры термостата. Для количественного расчёта содержания основных компонентов применяют метод внутренней нормализации по площадям хроматографических пиков.

При масштабировании процесса и варьировании исходного сырья в процессе синтеза образуется разный набор примесей в конечном продукте. Определение структуры примесей проводили в условиях, разработанных для контроля реакционной массы, методом газовой хромато-масс-спектрометрии согласно библиотеке The NIST-14 Mass Spectral Library в диапазоне $m/z = 28-300$.

Результаты

Хроматограммы, полученные в разработанных условиях на всех стадиях контроля, представлены на рисунках 1–5.

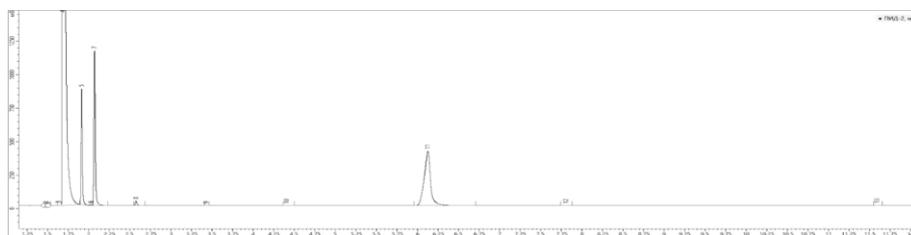


Рис. 1. Увеличенный фрагмент хроматограммы образца ацетона:
4 – ацетон; 5 – метиловый спирт; 7 – этиловый спирт; 11 – изоамиловый спирт

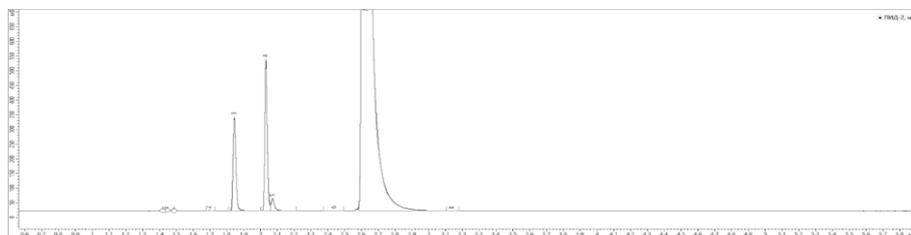


Рис. 2. Увеличенный фрагмент хроматограммы образца хлороформа:
3 – четырёххлористый углерод; 4 – дихлорметан; 7 – хлороформ

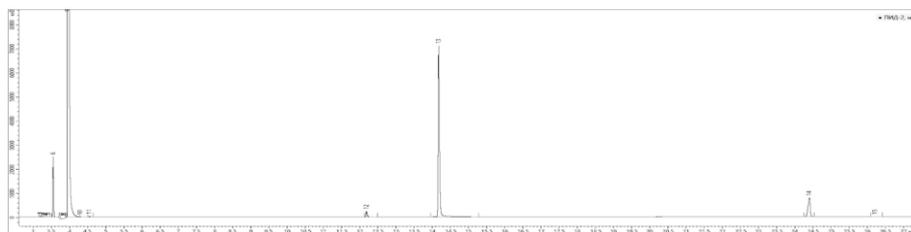


Рис. 3. Увеличенный фрагмент хроматограммы образца раствора анилина после реакции с кетеном:
13 – анилин; 14 – ацетанилид

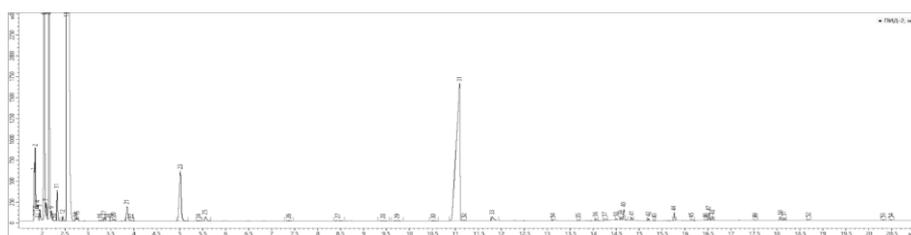


Рис. 4. Увеличенный фрагмент хроматограммы образца реакционной массы β -пропиолактона

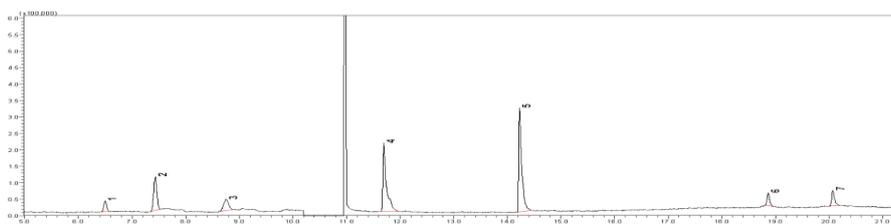


Рис. 5. Фрагмент хроматограммы образца реакционной массы β -пропиолактона с ключевыми примесями по полному ионному току: 1 – уксусный ангидрид; 3 – 2-метил- β -пропиолактон; 4 – уксусная кислота; 5 – акриловая кислота

Заключение

В ходе исследования разработана схема методик аналитического контроля процесса синтеза β -пропиолактона, включая контроль исходного сырья и промежуточных продуктов. Разработанные условия позволяют проводить анализ на одном типе неподвижного носителя (ПЭГ), что упрощает схему контроля процесса. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии проведена идентификация химического состава ключевых и минорных компонентов образцов реакционной массы.

Работа выполнена совместно с Лабораторией Органического Синтеза Химического факультета НИ ТГУ в рамках Постановления Правительства РФ от 18 февраля 2022 г. №208 «О предоставлении субсидии из федерального бюджета автономной некоммерческой организации «Агентство по технологическому развитию» на поддержку проектов, предусматривающих разработку конструкторской документации на комплектующие изделия, необходимые для отраслей промышленности».

Список литературы

1. The Chemical Database. The Department of Chemistry at the University of Akron // Akron: сайт. – 2009. – URL: <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd>. (дата обращения: 06.04.2009).
2. Kurogi H., Inaba Y., Takahashi E., Sato K., Goto Y., Satoda K., Omori T., Hatakeyama H. Development of inactivated vaccine for Akabane disease // Natl Inst Anim Health Q (Tokyo). – 1978. – Vol. 18, № 3–4. – P. 97–108.
3. Scheidler A., Rokos K., Reuter T., Ebermann R., Pauli G. Inactivation of viruses by beta-propiolactone in human cryo poor plasma and IgG concentrates // Biologicals. – 1998. – Vol. 26, № 2. – P. 135–144.
4. Directory of Chemical Producers. Menlo Park, CA: SRI Consulting. Database edition // SRI: сайт. – 2009. – URL: <https://www.spglobal.com> (дата обращения: 06.04.2009).

Прогнозирование биологической активности апигенин-7-О-глюкозида in silico

А.Р. Муллагалямова, А.Э. Позднякова

Научный руководитель: М.А. Уразбаев

Башкирский государственный медицинский университет,

Россия, г. Уфа, ул. Ленина, 3, 450008

E-mail: m.adelina_2003@mail.ru**Prediction of the biological activity of apigenin-7-O-glucoside in silico**

A.R. Mullagalyamova, A.E. Pozdnyakova

Scientific Supervisor: M.A. Urazbaev

Bashkir State Medical University, Russia, Ufa, Lenin str., 3, 450008

E-mail: m.adelina_2003@mail.ru

Abstract. Using gene databases, a list of potential targets for apigenin-7-O-glucoside was selected, as well as a list of genes encoding proteins, that presumably involved in forming liver pathologies. Based on the obtained results of genetic networks analysis, it was possible to find the receptor (SLC2A2), with which the compound is most likely to bind in the human body, and to conduct molecular modeling with this protein afterwards in order to evaluate binding. It has been established that apigenin-7-O-glucoside exhibits inhibitory activity due to its higher affinity for the protein relative to D-glucose.

Key words: molecular docking, genetic networks, gene databases, apigenin-7-o-glucoside, SLC2A2

Введение

Бессмертник самаркандский – многолетнее травянистое растение, в наибольшей степени богатое флавоноидами. В медицинской практике применяется бессмертник песчаный при заболеваниях печени, а также как холеретик, спазмолитик и антибактериальное средство. Однако имеющиеся природные запасы этого ценного сырья истощаются, поэтому перспективно изучение бессмертника самаркандского для его потенциального внедрения в промышленную культуру.

Известно, что в составе данного растения присутствуют значительные количества апигенина и его производных, например, апигенин-7-о-глюкозид. Последний и был выбран в качестве объекта исследования биологической активности в отношении печени и гепатопатологий.

Материалы и методы

Для апигенин-7-о-глюкозида был составлен список генов, кодирующих потенциальные белки-мишени, с помощью сайтов с базами данных SwissTargetPrediction [1] и ChEMBL [2]. Результирующий список включил в себя 190 кандидатов.

На базе DisGeNET [3] был отобран аналогичный перечень из 2840 генов, кодирующих белки, которые участвуют в формировании следующих заболеваний и состояний: холецистит, холестаза, холелитиаза, гепатиты В и С, цирроз печени.

Для полученных списков было проведено перекрытие на сайте Venny 2.1.0 [4], в результате чего мы получили перечень, содержащий 65 генов. Из них с помощью плагина GeneMANIA [5] на биоинформатической платформе Cytoscape 3.10 [6] была построена генетическая сеть, а с использованием плагина NetworkAnalyzer [6] – рассчитаны показатели связывания узла (ПСУ) для каждого гена в сети. Белком с наибольшим ПСУ оказался SLC2A2 (solute carrier family 2 member 2) или GLUT2. Есть экспериментальные данные [7] о том, что апигенин и другие флавоноиды способны ингибировать транспорт D-глюкозы и D-фруктозы для транспортеров семейства GLUT.

Также на основе списка из 65 генов проводилась функциональная аннотация с использованием сайта DAVID [8], благодаря которой были выявлены сигнальные пути, вовлекающие гены из списка перекрытия. Наибольшее число генов из нашего перечня (по базе Reactome) включил в себя сигнальный путь транспорта малых молекул R-HSA- 382551.

Следующий этап – перекрытие гена с наивысшим PCSU со списком генов из сигнального пути. SLC2A2 принадлежит данному перечню, а значит, является наиболее вероятной из потенциальных мишеней апигенин-7-О-глюкозида в организме человека.

Молекулярное моделирование производилось в программе AutoDock Vina [9]. Для построения 3D-моделей исследуемых малых молекул использовали программное обеспечение ChemBioOffice 10.0 [10]. Белковые молекулы подготовили в программах BIOVIA Discovery Studio [11] и AutoDock Tools [12]. Результаты докинга анализировались в BIOVIA DS.

Результаты и обсуждение

Оценивалось связывание с 3 сайтами белка D-глюкозы и апигенин-7-о-глюкозида (табл.1). Аффинитет изучаемой молекулы по отношению к белку оказался более высокими в сравнении с D-глюкозой во всех выбранных сайтах, чем можно объяснить способность к ингибированию транспортера.

Таблица 1

Результаты докинга глюкозы и апигенин-7-о-глюкозида в сайты SLC2A2

Энергия связывания с сайтом (ккал/моль)	Сайт 1	Сайт 2	Сайт 3
D-глюкоза	- 6,0	- 5,7	- 5,8
Апигенин-7-о-глюкозид	- 9,5	- 9,8	- 8,4

В активном сайте SLC2A2 апигенин-7-о-глюкозид образует водородные связи с аргинином 432 и серином 112, а также гидрофобные π - σ -связи с пролином 173, лейцином 436 и слабые π -алкильные-связи с аланином 440 (рис. 1).

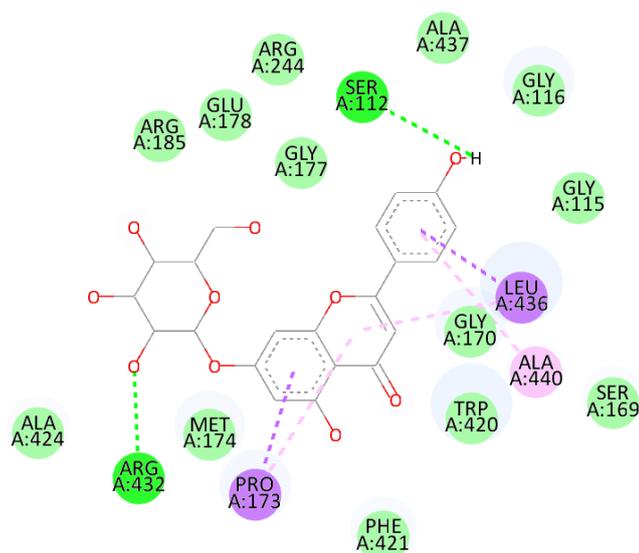


Рис. 1. Положение апигенин-7-о-глюкозида в сайте2 белка SLC2A2

Заключение

На основании результатов анализа баз данных генов и молекулярного докинга можно предположить, что механизм влияния апигенин-7-о-глюкозида на печень связан с ингибированием белка SLC2A2, участвующего в сигнальном пути транспорта малых молекул R-HSA- 382551, за счет более высокого сродства к данному транспортеру относительно его субстрата D-глюкозы.

Список литературы

1. Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissTargetPrediction: updated data and new features for efficient prediction of protein targets of small molecules // *Nucleic Acids Research : Oxford Academic.* – 2019. – Vol. 47. – P. 357–364.
2. Barbara Z., Felix E.F. ChEMBL Database in 2023: a drug discovery platform spanning multiple bioactivity data types and time periods // *Nucleic Acids Research : Oxford Academic.* – 2024. – Vol. 52. – P. 1180–1192.
3. Piñero J. и др. The DisGeNET knowledge platform for disease genomics: 2019 update // *Nucleic Acids Research.* – 2020. – № 48. – P. 845–855.
4. Oliveros J., Venny C. An interactive tool for comparing lists with Venn’s diagrams: – URL: <https://bioinfogp.cnb.csic.es/tools/venny/index.html> (дата обращения: 15.03.2024).
5. Warde-Farley D. и др. The GeneMANIA prediction server: biological network integration for gene prioritization and predicting gene function // *Nucleic Acids Research.* – 2010. – № 38. – P. 214–220.
6. Shannon P. [et.al]. Cytoscape: a software environment for integrated models of biomolecular interaction networks // *Genome Research.* – 2003. – Vol. 13, № 11. – P. 2498–2504.
7. Gauer J.S. [et.al]. Differential patterns of inhibition of the sugar transporters GLUT2, GLUT5 and GLUT7 by flavonoids // *Biochemical Pharmacology.* – 2018. – № 152. – P. 11–20.
8. Sherman B.T. [et.al]. DAVID: a web server for functional enrichment analysis and functional annotation of gene lists (2021 update) // *Nucleic Acids Research.* – 2022. – Vol. 50, № W1. – P. 216–221.
9. Trott O., Olson A. J. AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading // *Journal of Computational Chemistry.* – 2010. – Vol. 13, № 2. – P. 455–461.
10. Kerwin S.M. ChemBioOffice Ultra 2010 suite // *Journal of the American Chemical Society.* – 2010. – Vol. 132, № 7. – P. 2466–2467.
11. BIOVIA Reference Center| Dassault Systèmes: сайт. – URL: <https://www.3ds.com/products/biovia/reference-center> (дата обращения: 15.03.2024).
12. Morris G.M. [et.al]. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated Docking with Selective Receptor Flexibility // *Journal of computational chemistry.* – 2009. – Vol. 30, № 16. – P. 2785–2791.

УДК 547.785.5

Исследование условий синтеза семейства кукурбит[*n*]уриловД.А. Мурунтаев, А.Н. Гусяков

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский Государственный Университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: daniil_murun@hotmail.com

Research of the synthesis conditions of the cucurbit[*n*]uril familyD.A. Muruntaev, A.N. Guslyakov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: daniil_murun@hotmail.com

Abstract. We conducted two series of experiments: in the first series, the catalysts and their concentrations varied, and in the second series, the reaction temperature varied. It was found that sulfuric acid is least suitable for the preparation of CB[7] and CB[8] and is best for CB[5] and CB[6]. A decrease in the reaction temperature leads to an increase in the yields of CB[7] and, especially, CB[8] and a decrease in the yields of CB[5] and CB[6]. The structures of the obtained cucurbit[*n*]urils were confirmed by NMR and IR spectroscopy and X-ray phase analysis.

Key words: glycoluril, macrocyclic, cucurbit[*n*]uril.

Введение

Создание фармацевтических субстанций, способных адресно доставить терапевтическое средство без его деградации, является одной из ключевых проблем при разработке лекарств. Для решения данной проблемы могут быть использованы макроциклические рецепторы, к которым принадлежит класс кукурбит[*n*]урилов [1]. Кукурбит[*n*]урилы, где *n* – количество структурных единиц гликолурила, представляют собой макроциклические соединения, состоящие из гликолурильных мономеров, связанных метиленовыми мостами (рисунок 1). Благодаря наличию полости в структуре кукурбит[*n*]урилов, они способны инкапсулировать лекарственные средства, доставить их до органов-мишеней, а затем высвободить препарат под воздействием различных факторов, например, температура, УФ-излучение, рН среды [2].

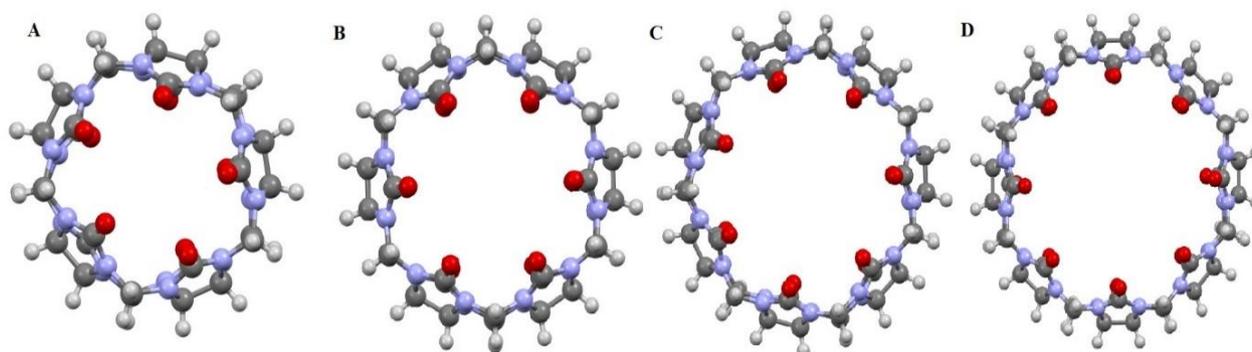


Рис. 1. Структура гомологов кукурбит[*n*]урилов

Целью данной работы является анализ условий синтеза кукурбит[*n*]урилов для изменения соотношения получаемых гомологов.

Синтез кукурбит[*n*]урилов

В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещают 4,22 г (0,14 моль) параформальдегида и 14 мл HCl (конц.), перемешивают до полной гомогенизации смеси. Затем в колбу постепенно добавляют 10 г (0,07 моль) гликолурила. Реакционную массу нагревают до 100 °С и выдерживают 24 часа. Полученную смесь макроциклов кукурбит[*n*]урилов ($n = 5-8$) разделяют на индивидуальные вещества при помощи дробной перекристаллизации [3].

Структуры полученных гомологов кукурбит[*n*]урила были подтверждены методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, полученные данные согласуются с литературными [3].

Исследование условий реакции синтеза кукурбит[*n*]урилов

Для изучения влияния катализатора на синтез смеси кукурбит[*n*]урилов, была проведена серия экспериментов с рядом минеральных кислот с различными концентрациями. Результаты представлены в таблице 1, эксперименты проводились согласно методике, представленной выше, менялась только использованная кислота и ее концентрация.

Таблица 1

Влияние катализатора и его концентрации на выход гомологов кукурбит[*n*]урилов

№	Время, ч	Катализатор	Концентрация кислот, М	Выход (в пересчете на гликолурил), %			
				СВ[5]	СВ[6]	СВ[7]	СВ[8]
1	24	H ₃ PO ₄	8	12	46	38	4
2	24	H ₃ PO ₄	10	13	49	32	6
3	24	H ₃ PO ₄	Конц.	15	50	27	8
4	24	HCl	8	12	51	33	4
5	24	HCl	10	13	49	32	6
6	24	HCl	Конц.	15	50	29	6
7	24	H ₂ SO ₄	8	20	51	26	3
8	24	H ₂ SO ₄	10	24	55	19	2
9	24	H ₂ SO ₄	Конц.	26	60	14	>1

В общем, наблюдается снижение выхода СВ[5] и СВ[6] при снижении концентрации кислоты, а наибольший выход данных гомологов равный 26 % и 60 % соответственно получается в присутствии концентрированной серной кислоты. При этом изменение концентрации в опытах с соляной кислотой практически не влияет на выход СВ[6].

Выход гомолога СВ[7], напротив, увеличивается с понижением концентрации и силы кислоты, при этом наилучший выход наблюдается при использовании 8 М фосфорной кислоты.

Гомолог СВ[8] практически не образуется при использовании серной кислоты, а также наблюдается тенденция снижения его выхода при снижении концентрации кислот. Самый высокий выход СВ[8] наблюдается в опыте с концентрированной фосфорной кислотой.

С увеличением силы кислоты и ее концентрации, процесс олигомеризации гликолурила ускоряется, что позволяет активнее образовываться пяти- и шестичленным молекулам кукурбит[*n*]урилов. Ситуация с СВ[8] не так однозначна, при увеличении силы кислоты общий выход данного гомолога снижается, однако при снижении концентрации кислот также наблюдается снижение его выхода. Это, по нашему мнению, связано с тем, что в сильно кислой среде реакция образования кукурбит[*n*]урилов проходит слишком интенсивно, длинные восьмичленные олигомерные цепи не успевают образоваться, а цепочки меньшей длины закрываются в более устойчивые гомологи СВ[*n*], где $n = 5-7$. Но при этом снижение концентрации кислоты приводит к тому, что реакция конденсации

гликолурила и формальдегида слабо катализируется, в результате СВ[8] снова не успевает образоваться до момента израсходования всего количества реагентов.

Влияние температуры на синтез кукурбит[*n*]урилов

Для изучения влияния температуры на синтез смеси кукурбит[*n*]урилов, была проведена серия экспериментов при различной температуре. Результаты опытов представлены в таблице 2, опыты проводились согласно методике, представленной выше, менялась только температура.

Таблица 2

Влияние температуры на выход гомологов кукурбит[*n*]урилов

№	Время, ч	Температура, °С	Катализатор	Концентрация кислот, М	Выход (в пересчете на гликолурил), %			
					СВ[5]	СВ[6]	СВ[7]	СВ[8]
1	24	100	H ₃ PO ₄	Конц.	15	50	27	8
2	24	80	H ₃ PO ₄	Конц.	14	52	23	11
3	24	60	H ₃ PO ₄	Конц.	12	49	26	13
4	24	100	HCl	Конц.	15	50	29	6
5	24	80	HCl	Конц.	10	48	30	12
6	24	60	HCl	Конц.	10	45	33	12
7	24	100	H ₂ SO ₄	Конц.	26	60	14	>1
8	24	80	H ₂ SO ₄	Конц.	20	65	15	>1
9	24	60	H ₂ SO ₄	Конц.	17	63	19	1

Из таблицы 2 видно, что повышенные выходы СВ[5] и СВ[6] наблюдаются при повышенных температурах. Наивысший выход равный 26 % кукурбит[5]урила получен в опыте № 7, а самый высокий выход равный 65 % кукурбит[6]урила – в опыте № 8.

Самый высокий выход СВ[7] составил 33 % при использовании концентрированной соляной кислоты при 60 °С, а наивысший выход СВ[8] составил 13 % при использовании концентрированной H₃PO₄ при тех же 60 °С.

Снижение температуры реакции приводит к замедлению процесса образования кукурбит[*n*]урилов, вследствие чего успевают образовываться цепи олигомеров большей длины, которые затем закрываются в более крупные молекулы СВ[*n*]. При пониженных температурах повышаются выходы СВ[7], а особенно СВ[8], и снижаются выходы СВ[5] и СВ[6].

Заключение

Таким образом, в данной работе осуществлены достаточно простой синтез и выделение кукурбит[*n*]урилов. Полученные в индивидуальном виде макроциклы могут быть использованы для исследований по получению на их основе супрамолекулярных биологически активных соединений.

Список литературы

1. Das D., Assaf K.I., Nau W.M. Applications of cucurbiturils in medicinal chemistry and chemical biology // *Frontiers in chemistry*. – 2019. – Vol. 7. – P. 619.
2. Ghosh I., Nau W. M. The strategic use of supramolecular pKa shifts to enhance the bioavailability of drugs // *Advanced drug delivery reviews*. – 2012. – Vol. 64, № 9. – P. 764–783.
3. Bardelang D., Udachin K.A., Leek D.M., Margeson J.C., Chan G., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Cucurbit [n] urils (n= 5–8): a comprehensive solid state study // *Crystal growth & design*. – 2011. – Vol. 11, № 12. – P. 5598–5614.

**Эффект барьерного разряда на энергию прорастания и-всхожесть
сорта кукурузы «дилшод» в открытом грунте
Ф.М. Назиров**

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Т.А. Ходжазода
Таджикский национальный университет,
Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки 17, 734025
E-mail: Firdavs044@gmail.com

**Effect of barrier discharge on germination energy and germination rate
of maize variety "dilshod" in the open ground**

F.M. Nazirov
Scientific Supervisor: Dr. T.A. Khojazoda
Tajik National University, Tajikistan, Dushanbe, Rudaki str., 17, 734025.
E-mail: Firdavs044@gmail.com

Abstract. *In order to improve the level and quality of plants most commonly used in agriculture, one of the most demanded areas of the agricultural field is. Accelerating the rate of growth and development of a plant leads to increased yield and improved plant variety. Various physical pathways such as Barrier Discharge are used in this field. According to literature data, the effect of corn grain on physical pathways always gave a positive response, to this end in this field study by irradiating corn seeds using barrier discharge at different times for 2, 4, 6 minutes the effect gave the desired result. The purpose of this field study is to improve the vigor of growth and germination.*
Key words: *corn, barrier discharge, germination energy, germination.*

Введение

Препятствие высвобождается в газе воздушной массы между клеммами, изолированными диэлектриком. Барьерный разряд (БР) возникает при высоком замещающем напряжении и состоит из нескольких короткоживущих искр. Температура электронов внутри искры достигает 30 000 К, в то время как температура газа остается низкой, примерно комнатной, около 300 °С. Под воздействием плазмы частицы разделяются вспышками, что может приводить к образованию озона или чистого кислорода из кислорода в воздухе. Барьерный разряд известен с давних времен. Уже в 1895 году были созданы механические установки для подачи озона и чистой питьевой воды. С тех пор подобные установки использовались во многих развитых странах мира, что может быть основной причиной использования озонаторов на основе барьерного разряда.

Озон используется для обеззараживания сточных вод, в жилых помещениях, медицинских центрах, на складах натуральных продуктов, а также для производства физиологически активных жидкостей и т.д. В 1999 году в Иркутском государственном университете при кафедре материаловедения и инноваций была организована лаборатория физики плазмы и инноваций – Научно-исследовательский центр "Физика и инновации плазмы". Основным направлением работы этого центра, под руководством профессора В.С. Энгельшта, является рассмотрение классических и других видов исследований, усовершенствование и планирование испытательных установок. В расширении рассматриваются электрические характеристики, образование озона, воздействие на прочные твердые моноциты и другие виды барьерного разряда, воздействие на прочную твердую ткань, обработка жидкостей. Эти работы выполняются не только теоретически, но и на практике. Созданные генераторы озона и другие устройства предназначены для использования в национальной экономике региона Иссък-Куль, о чем будет рассказано в следующем разделе. [1].

Эффективность предпосевного освещения семян и посадочной ткани зависит от ряда условий: нормы дозировки (светового времени), влажности семян, сроков их подготовительной способности, освещенности, климатических условий. Оказалось, что наиболее высокие результаты достигаются при уменьшении нормы дозировки, т.е. при увеличении времени обработки: чем медленнее проводится обработка, тем выше, как правило, отдача. В любом случае, подобные закономерности становятся известны при изменении скорости измерения на несколько порядков [2].

Для улучшения предпосевных качеств семян сельскохозяйственных культур используются различные методы, в том числе обработка микроэлементами и плазмой барьерного разряда. Показано, что каждый из указанных методов в отдельности способствует стимулированию ростовых процессов растений и повышению их продуктивности [3]. Исследования наглядно показывают, что проведение облучения способно оказать значительное влияние на процесс прорастания семян, повысить уровень урожайности и улучшить качество выращиваемых культур [4].

Согласно исследованиям ряда ученых, плазма диэлектрического копланарного поверхностного граничного разряда может влиять на прорастание семян сельскохозяйственных культур следующими способами:

1. Обеззараживание семян путем дезактивации вредоносных микроорганизмов и микроскопических организмов, что может существенно улучшить качество посева.
2. Внесение изменений в структуру поверхности семян, увеличивая гидрофильность и, таким образом, способствуя усвоению воды семенами.
3. Изменение химического состава обработанных образцов путем внесения радикалов.
4. Стимулирование развития семян путем генерации радикалов.

В качестве растительной ткани использовали семена пшеницы "Саратовская-29" (*Triticum aestivum*). Зерна пшеницы были получены из Учреждения земледелия и растениеводства Службы агробизнеса Республики Казахстан и хранились при температуре 4 °С. Через некоторое время после начала испытаний семена пшеницы подвергались внешнему осмотру, и зерна без явных признаков сдачи отбирались для обработки плазмой. [5].

Экспериментальная часть

Цель данного исследования заключается в освоении метода барьерной обработки зерен кукурузы с использованием разрядов. Главной задачей является стимуляция процесса роста растений в соответствии с полевыми требованиями, а также преодоление трудностей, связанных с практическим использованием данного метода в сельскохозяйственном секторе. В настоящее время внедрение барьерных разрядов является распространенным физиологическим методом в семеноводстве. Для получения точных результатов необходимо учитывать влагу облучаемых зерен, которая была определена в соответствии с ГОСТ 12038-84. В таблице 1 приведены параметры импульсов барьерного разряда.

Таблица 1

Параметры импульсов барьерного разряда

№	Параметры	Значение
1	Частота импульсов	71кГц
2	Продолжительность импульса	1мкс
3	Тока импульсов	Около 12мА
4	Амплитуда напряжения	290В
5	Время экспозиции	2,4 и 6мин

Результаты

В эксперименте начальный рост в контрольных и обработанных группах появился на седьмой день после посадки в грунт. Несмотря на то, что развитие приростов на контрольных

опытах сначала было близко к обработанным, в последующие дни наблюдался прирост числа проростов у обработанных семян на целых 8 % по сравнению с контролем. Всхожесть также является важнейшим показателем качества семян, как показали полученные полевые исследования. Время занимает около 2 минут. Обработанный вариант с охлаждением в течение 48 часов увеличился на 5,7 % по сравнению с контрольным вариантом. В эксперименте 2 представлены данные полевых испытаний, согласно которым семена были обработаны барьерным разрядом за время 4 минут.

По эксперименту видно, что, начиная с седьмых суток, наблюдалось увеличение количества всходов у обработанных в течение 4 минут с остыванием 48 ч по сравнению с контрольными образцами. Энергия прорастания обработанных семян по сравнению с контрольными увеличилась на 13,3 %, а общая всхожесть на 10,7 %. Подсчет семян для определения энергии прорастания и всхожести проводился в полевом эксперименте. Семена обрабатывались в течение 6 минут с последующим остыванием в течение 48 часов. Полевые данные показали, что увеличение энергии прорастания для обработанного варианта по сравнению с контрольным составило 7 %, а всхожести 7,3 %.

Заключение

Основываясь на экспериментальных данных, полученных в полевых условиях, можно сделать вывод, что воздействие внешних факторов, в частности электрического барьерного разряда, оказывает положительное влияние на потенциал прорастания и общую всхожесть сельскохозяйственных семян. Хотя все обработанные семена показали положительные результаты по сравнению с контролем, самые высокие значения были достигнуты, когда семена кукурузы обрабатывали барьерным разрядом в течение 4 минут с 48-часовым периодом охлаждения. Это привело к увеличению энергии прорастания на 13,3 % и общей всхожести на 10,7 % по сравнению с контролем. По мере повышения уровня обработки семян потенциал прорастания и скорость прорастания снижаются.

Список литературы

1. Боромбаев М.К. Применение барьерного разряда в плазменной технологии. – Каракол : Вестник ИГУ, 2004. – С. 1–3.
2. Исемберлинова А.А., Ремнев Г.Е. Исследование влияния пучково-плазменной обработки на посевные качества семян [Текст] : дис. ... магистр. 16.04.01 «Техническая физика» Томск, 2016. – 121 с. – Библиогр.: С. 24–26.
3. Минич А.С., Минич И.Б., Иваницкий А.Е., Кудряшов С.В., Очердько А.Н., Рябов А.Ю. Влияние предпосевной обработки семян микроэлементами и плазмой барьерного разряда на продуктивность *cucumis sativus*. // Международная конференция "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций" ; X международная конференция "Химия нефти и газа" [1–5 октября 2018 г., Томск, Россия] : тезисы докладов. – Томск : Издательский дом ТГУ, 2018. – С. 1–3.
4. Солихова М.И., Ходжаев А.Т. Исследование всхожести семян пшеницы и кукурузы, обработанных тепловыми нейтронами. // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 26–29 апреля 2022 г.) : в 7 томах. Том 2. Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета. 2022. – С. 276–278.
5. Акильдинова А.А., Усенов Е.А., Бисенбаев А.К., Габдуллин М.Т., Досболаев М.К., Данияров Т.Т., Рамазанов Т.С. Применение плазмы барьерного разряда для модификации функциональных диэлектрических и биологических материалов. // Журнал проблем эволюции открытых систем. Алматы. – 2019. – С. 5–56.

УДК 54.057

**Углеродные точки с СООН-функционализированной поверхностью
для применения в иммуноанализе**

П.Д. Насиров, Г.А. Бондаренко, С.А. Новикова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.Д. Грибова
Государственный университет «Дубна»,
Россия, г. Дубна, ул. Университетская, 19, 141980
E-mail: chembioslne@gmail.com

COOH-functionalised carbon dots for immunoassay application

P.D. Nasirov, G.A. Bondarenko, S.A. Novikova
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. Ye.D. Gribova
Dubna State University, Russia, Dubna, Universitetskaya str., 19, 141980
E-mail: chembioslne@gmail.com

Abstract. *The present study proposed a two-step approach to synthesise highly fluorescent carbon dots (CDs) with specified surface functionality for application in advanced immunoassays such as immunochromatographic one. The main disadvantages of CDs such as low fluorescence quantum yield, extensive size distribution and low colloidal stability was reduced due to the use of combination of citric acid (CA) and tris-(hydroxymethyl) aminomethane (THA) as precursors. In this study, the obtained carbon dots were modified with maleic anhydride to obtain a COOH-functionalised surface for immunochemical application.*

Key words: *carbon dots, immunoassay, fluorescence, nanomaterials.*

Введение

Лимонная кислота (ЛК) является одним из самых распространенных прекурсоров для синтеза углеродных точек (УТ). Однако, в ряде работ [1–3] было доказано, что при попытке синтеза УТ из ЛК полученные объекты можно было охарактеризовать скорее, как агрегаты низкомолекулярных флуорофоров, нежели как флуоресцирующие углеродные наночастицы. Решить данную проблему можно, дополняя состав реагентов для синтеза УТ различными аминокислотными добавками. В данной работе в качестве второго реагента для синтеза высоко флуоресцентных УТ на основе ЛК для применения в иммунохроматографическом анализе был предложен трис-(гидрокси-метил) аминометан (ТГА).

Экспериментальная часть

Образцы УТ были получены из ЛК и ТГА сольвотермальным методом синтеза. На первой стадии навески 0.07 г ЛК и 0.06 г ТГА растворяли в 5 мл деионизированной воды и нагревали в автоклаве при температуре 200°C в течение 10 минут. Полученный желтый раствор фильтровали через шприцевой мембранный фильтр и очищали диализом против деионизированной воды. Перед началом второй стадии очищенный раствор УТ лиофилизировали. Лиофилизат и 0,1 г малеинового ангидрида растворяли в 10 мл ацетонитрила и 2 мл ортофосфорной кислоты. Полученный раствор нагревали до 80 °С. Через 6 часов к реакционной массе мелкими порциями добавляли гидроксид натрия до pH = 10. Выпавший желто-коричневый осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и просушивали на воздухе. Порошок СООН-УТ перерастворяли в воде, фильтровали через шприцевой мембранный фильтр и очищали диализом против деионизированной воды.

Результаты

Оптические свойства синтезированных УТ оценивались методами УФ/Вид-спектроскопии и флуориметрии (рис. 1).

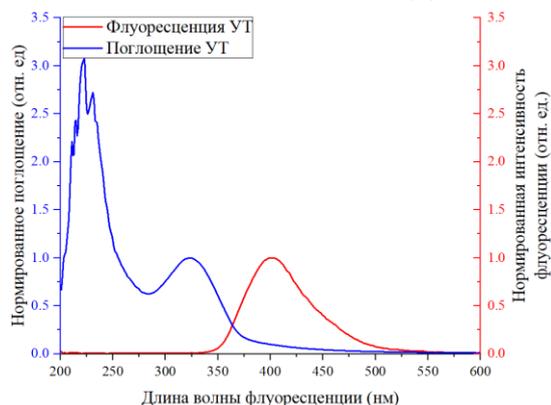


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции УТ

УФ-спектр полученного образца имеет две полос поглощения: вблизи 220 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ переходы сопряженных двойных связей) и 330 нм ($n \rightarrow \pi^*$ переходы хромофоров). Характерной особенностью данного образца УТ является отсутствие зависимости положения максимума флуоресценции от длины волны возбуждения, что свидетельствует о наличие в электронной структуре частиц единственного излучательного состояния, соответствующего поглощению на длине волны 330 нм (рис. 2).

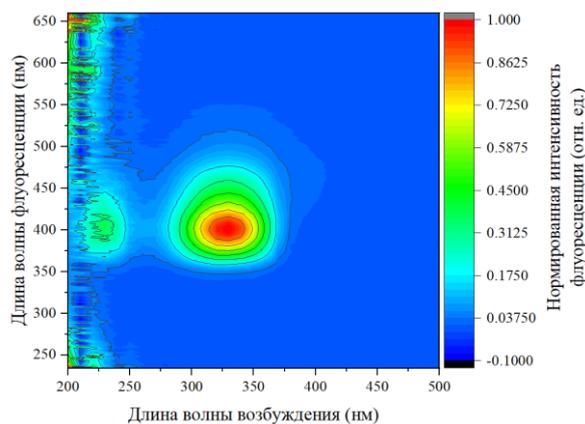


Рис. 2. Трехмерный граф зависимости интенсивности флуоресценции от длин волн флуоресценции и возбуждения

Квантовый выход флуоресценции составил 65.77 %, что является превосходным показателем по сравнению со средним значением данной величины для УТ в 2–20 %.

Анализ ИК-спектров УТ, полученных из ЛК и ТГА, показал наличие интенсивных полос поглощения, соответствующих деформационным (1030 см^{-1}) и валентным (3290 см^{-1}) колебаниям О-Н связи. Помимо данных полос в ИК-спектре различимы менее интенсивные полосы поглощения карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) и вторичной аминогруппы ($\text{C}-\text{N}-\text{C}$) (рис. 3). Для получения СООН-функционализированной поверхности УТ предложена методика ковалентной пришивки малеинового ангидрида к гидроксильным группам на поверхности УТ. Условия реакции этерификации были подобраны таким образом, чтобы более реакционноспособная ангидридная группа вступала в реакцию с гидроксильными группами на поверхности УТ, в то время как карбоксильная группа, образующаяся при раскрытии цикла, оставалась несвязанной.

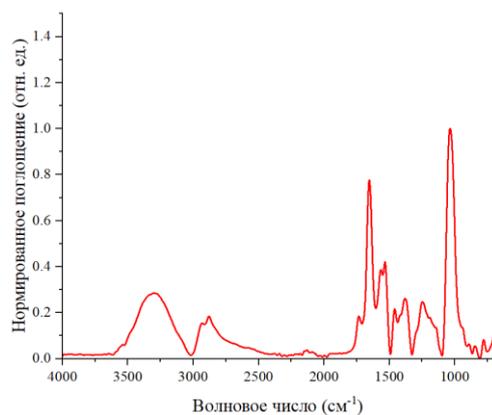


Рис. 3. ИК-спектр УТ, полученных из ЛК и ТГА

ИК-спектр результирующего образца УТ демонстрирует повышение интенсивности полосы 1690 см^{-1} , соответствующей колебаниям карбонильной $\text{C}=\text{O}$ связи карбоксильных групп, при соответствующем снижении интенсивности полос, соответствующих колебаниям гидроксильных групп (рис. 4). Полученные данные позволяют сделать вывод в пользу успешной модификации поверхности УТ малеиновым ангидридом и образовании на поверхности частиц карбоксильных групп.

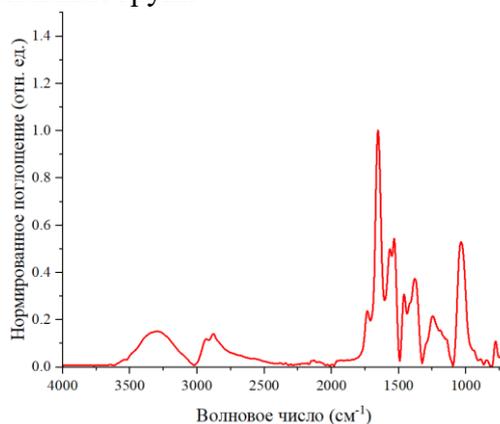


Рис. 4. ИК-спектр УТ, модифицированных малеиновым ангидридом

Заключение

Результатом данной работы является успешное проведение двухстадийного синтеза УТ с превосходными оптическими характеристиками и COOH -функционализированной поверхностью. Полученные результаты позволяют сделать вывод о высокой перспективе применения данных частиц в иммунохимических методах анализа.

Исследование проводится при поддержке Фонда содействия инновациям по договору № 18848ГУ/2023 от 28.09.2023 г.

Список литературы

1. Song R. W. et al. Supramolecular Aggregation of Carbon Nanodots // Nano Letters. – 2023. – Vol. 23, № 24. – P. 11669–11677.
2. Zhu S. et al. Beyond bottom-up carbon nanodots: Citric-acid derived organic molecules // Nano Today. – 2016. – Vol. 11, № 2. – P. 128–132.
3. Liu X. et al. Structure and photoluminescence evolution of nanodots during pyrolysis of citric acid: from molecular nanoclusters to carbogenic nanoparticles // Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – Vol. 5, № 39. – P. 10302–10312.

УДК:543.552.054.1

1,1'-биспиробипирролидиния тетрафторборат фоновый электролит для вольтамперометрических измерений в неводных средах

К.Ю. Новолоков, Д.В. Хребтова

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050E-mail: novolokov.kirill@gmail.com**1,1'-bispirobipyrrolidinium tetrafluoroborate supporting electrolyte for voltammetric measurements in non-aqueous media**

K.Yu. Novolokov, D.V. Khrebtova

Scientific supervisor: Prof., Dr., A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050E-mail: novolokov.kirill@gmail.com

Abstract. *In this work, it is proposed to use 1,1'-bispyrobipyrrolidinium tetrafluoroborate as a background electrolyte in non-aqueous solvents when recording current-voltage dependences, which ensures high electrical conductivity of the solution – an organic solvent and levels out the processes of ion migration. This electrolyte allows operation in the potential range from -2.3 V to +1.8 V, even without first removing dissolved oxygen from the solution.*

Key words: *1,1'-bispirobipyrrolidinium tetrafluoroborate, voltammetry, background electrolyte.*

Введение

В последнее время вольтамперометрические методы анализа всё шире используются не только при определении металлов, но и для идентификации и количественного определения органических веществ. Для проведения анализа практически любыми методами, определяемые компоненты необходимо предварительно перевести в раствор. Однако не все органические соединения растворимы в воде, поэтому для этой цели лучше всего подходят органические растворители. Универсальными растворителями для органических соединений являются алканы (гексан, циклогексан) и смеси алканов (бензин, петролейный эфир), хлороформ, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, ледяная уксусная кислота, значительно реже – спирты и ацетон. Для проведения вольтамперометрических исследований в неводных средах в органический растворитель необходимо вводить фоновый электролит с целью уменьшения величины омического падения напряжения и снижения величины миграционных токов. При выборе фонового электролита необходимо учитывать такие свойства как: растворимость в органических растворителях; электрохимическую и химическую инертность; электролит не должен восстанавливаться или окисляться в рабочей области потенциалов [1]. Кроме того, сам электролит должен обладать высокой электропроводностью.

Неорганические соли, кислоты и щелочи, чаще всего используемые для обеспечения высокой электропроводности в водных растворах не подходят при работе в безводных растворителях, так как помимо низкой растворимости они могут вступать в химические реакции с определяемыми компонентами. Круг фоновых электролитов, которые используются в настоящее время весьма ограничен. В качестве катионов в таких электролитах, в основном, используют тетраалкильные аммониевые соединения (тетраэтил-, тетрабутиламмоний), а в качестве анионов чаще всего выступают галогенид-ионы (хлорид, бромид и иодид) и очень редко перхлораты и нитраты [2]. Алифатические четвертичные аммониевые катионы способны восстанавливаться в области потенциалов до -2,5 В, поэтому в неводных средах возможно определение даже щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов.

Природа аниона, как фонового электролита, ограничивает рабочую зону потенциалов в положительной области, так как галогенид-анионы способны окисляться, давая при этом высокие остаточные токи. Кроме того, галогениды очень активны по отношению к различным классам органических соединений, поэтому их присутствие в анализируемых растворах может привести к значительным искажениям аналитических сигналов определяемых компонентов.

Исходя из вышеизложенного для расширения аналитических возможностей вольтамперометрического метода необходимы новые фоновые электролиты, обеспечивающие широкую область рабочих потенциалов при работе в неводных средах и обеспечивающих высокую электропроводность раствора. В нашей работе в качестве нового фонового электролита предлагаем использовать 1,1'-биспиробипирролидиния тетрафторборат (SBP-BF₄).

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводились на вольтамперометрическом анализаторе TA-LAB в трехэлектродной ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали графитсодержащий электроды. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали хлорид серебряный электроды (в 3 М KCl). Измерение проводили в постоянноточковом режиме, используя метод циклической вольтамперометрии. В качестве фоновых электролитов изучено электрохимическое поведение тетраэтиламмония хлористого (ТЭА-Cl), тетрабутиламмония бромистого (ТБА-Br), а также SBP-BF₄. Исследования проводили, используя в качестве растворителя ацетонитрил (квалификации х.ч.). Электропроводность растворов исследуемых электролитов оценивали на комбинированном потенциометре-кондуктометре Т-720.

Результаты

Для оценки области рабочих потенциалов на графитсодержащем электроде регистрировали циклические вольтамперные кривые без предварительного удаления кислорода на фоне ТЭА-Cl, ТБА-Br и SBP-BF₄. В таблице 1 представлены данные по удельной электропроводности указанных электролитов при различных концентрациях. Поскольку даже в 0,015 М растворах электролиты обладают достаточной проводимостью для проведения вольтамперометрических измерений, дальнейшие исследования проводили при данной концентрации электролитов. Следует отметить, что SBP-BF₄ при прочих равных условиях обеспечивает более высокую электропроводность безводного раствора, что позволяет устранить возникновение миграционных токов определяемых веществ при поляризации электродов.

Таблица 1

Удельная электропроводность растворов электролитов в ацетонитриле

Электролит	Удельная электропроводность раствора электролита, мСм/см	
	при 0,015 моль/дм ³	при 0,1 моль/дм ³
ТЭА-Cl	1,07	3,10
ТБА-Br	1,19	3,88
SBP-BF ₄	1,28	4,39

На рисунке 1 представлены циклические вольтамперные кривые, полученные на графитсодержащем электроде. Вольтамперная кривая, полученная на фоне чистого ацетонитрила практически сливается с нулевой линией (небольшой рост катодного и анодного токов при потенциалах -2,4 В и +1,9 В может быть обусловлен наличием 0,4 % масс. воды, в соответствии с сертификатом качества реактива), поскольку ацетонитрил электрохимически инертен. В присутствии галогенсодержащего тетраэтиламмония без удаления кислорода инертным газом (N₂) при анодной развертке потенциала наблюдается рост волны, начиная от -1,5 В вне зависимости от природы углеводородного радикала. На вольтамперной кривой проявляются аналитические сигналы в форме пиков, что исключает использование данной

области потенциалов. В положительной области потенциалов от +0,5 В наблюдаются высокие токи, обусловленные окислением анионов (хлорид и бромид). Циклическая вольтамперометрическая кривая на фоне SBP-BF₄ достаточно гладкая, что позволяет использовать указанный электролит в качестве фона в рабочем диапазоне потенциалов от -2,5 В до +1,8 В как при анодной, так и при катодной развертке потенциала.

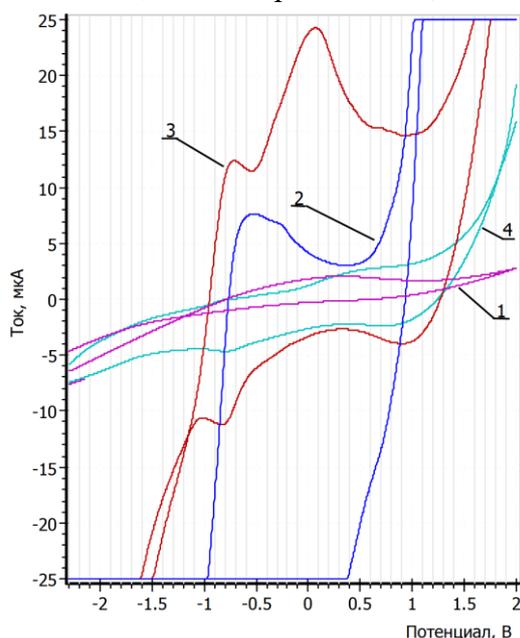


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые в растворе ацетонитрила: 1) чистый ацетонитрил; 2) 0,015 М ТЭА-Cl; 3) 0,015 М ТБА-Br; 4) 0,015 М SBP-BF₄

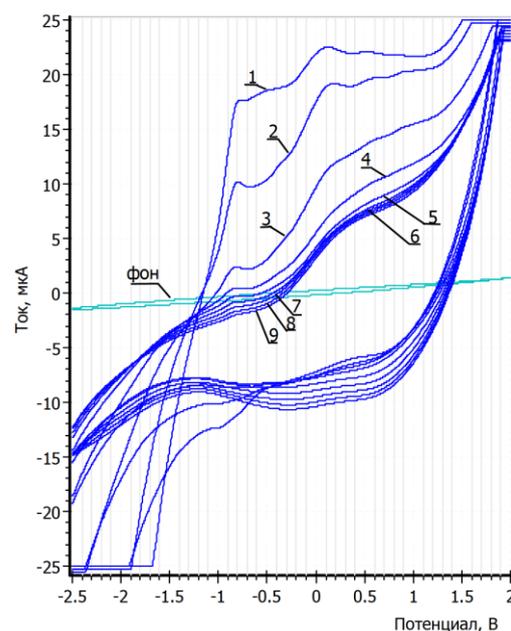


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые в растворе ацетонитрила на фоне 0,015 М SBP-BF₄ 1-9 – в процессе последовательной регистрации вольтамперных зависимостей

Процесс сглаживания фоновой линии для SBP-BF₄ представлены на рисунке 2. В процессе последовательной регистрации вольтамперограмм происходит сглаживание анодных пиков при потенциалах -0,9 В и 0 В и уже начиная с четвертой полярограммы фоновые кривые как при анодной, так и при катодной развертке потенциала гладкие, без ярко выраженных максимумов.

Заключение

В результате проведенных исследований предложено использовать в качестве фонового электролита в неводных средах при регистрации вольтамперных зависимостей 1,1'-биспириролидиния тетрафторбората, обеспечивающего высокую электропроводность раствора – органического растворителя и нивелирующего процессы миграции ионов. Данный электролит позволяет работать в области потенциалов от -2,3 В до +1,8 В даже без предварительного удаления растворенного кислорода из раствора.

Список литературы

1. Комптон Р.Г., Бэнкс К.Е. Постигая вольтамперометрию; пер. с англ. – Томск : Изд-во ТПУ, 2015. – 509 с.
2. Будников Г.К., Улахович Н.А. Экстракционная полярография и её аналитическое применение // Успехи химии. – 1980. – Т. 49, № 1. – С. 147–170.

УДК 535.37; 539.19

**Спектроскопические и фотосенсибилизационные свойства
металлокомплексов дипиррометенов**

В.С. Носанов

Научный руководитель: к.х.н., Ю.В. Аксенова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: nosorong_seva@rambler.ru

Spectroscopic and photosensitization properties of dipyrromethene metal complexes

V.S. Nosanov

Scientific Supervisor: PhD., Ju.V. Aksenova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: nosorong_seva@rambler.ru

Abstract. *The spectroscopic and photosensitization properties of halogen-substituted metal complexes of dipyrromethenes were experimentally studied. As a result of studying the spectral properties, bathochromic shifts in the absorption and fluorescence spectra were revealed. The luminescence quantum yields measured by the relative method had low values due to the “heavy atom” mechanism. Long-lived radiation in the form of phosphorescence of dipyrromethene metal complexes in frozen solutions was detected for a number of compounds. Additionally, the photosensitization properties were studied by an indirect method using “traps” of 1,3-diphenylisobenzofuran molecules. The possibility of efficient generation of singlet oxygen by molecules of dipyrromethene metal complexes has been demonstrated. The potential applications of the studied compounds as active media in the creation of new materials for photodynamic therapy and photocatalysis of oxidation reactions was discussed.*

Key words: *photosensitizer, dipyrromethene, quantum yield, photodynamic therapy.*

Введение

В последнее время активно развивается направление фотоники, связанное с поиском современных и перспективных материалов, основанных на сложных органических молекулах и их производных. Особый интерес в этом плане представляют дипиррометеновые соединения, так как они обладают высокой хромофорной активностью в видимой и УФ областях электромагнитного излучения. Известно, что металлокомплексы дипиррометенов обладают высокими квантовыми выходами люминесценции, а также чувствительны к изменениям свойств среды, их удобно использовать в качестве флуоресцентных зондов и маркеров для визуализации органов, тканей и различных биохимических процессов [1]. Особое внимание на сегодняшний день уделяется дипиррометеновым комплексам d-металлов, в частности соединениям цинка(II) и кадмия(II). Влияние структуры комплексов металлов с дипиррометенами на люминесценцию мало изучено. На данный момент работы с описанием синтеза таких соединений преобладают, поэтому работы по анализу взаимосвязи свойств и структуры актуальны.

Исследование свойств дипиррометенов позволяет решить не только фундаментальные задачи по установлению взаимосвязи структуры и свойств, но и найти способы целенаправленного использования данных веществ. В связи с этим, целью данной работы является экспериментальное исследование спектроскопических и фотосенсибилизационных свойств ряда галогензамещенных дипиррометеновых комплексов в зависимости от типа комплексообразователя и природы растворителя.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования был выбран ряд дипиррометеновых комплексов, в которых комплексообразователями выступают атомы бора(III), цинка(II) и кадмия(II). В качестве заместителей в лиганде присутствуют тяжелые атомы галогенов. Структурные формулы и обозначения некоторых исследуемых соединений представлены на рис. 1. Данные комплексы были синтезированы в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново) по методикам, приведенным в [2]. В качестве растворителей использовали этанол, изопропанол и бутанол (все растворители химически чистые). Данные полярные среды были выбраны в связи с их сродством с естественной средой живых организмов. При использовании в качестве среды для фотосенсибилизаторов данные растворители будут иметь меньшую токсичность по сравнению с другими органическими растворителями.

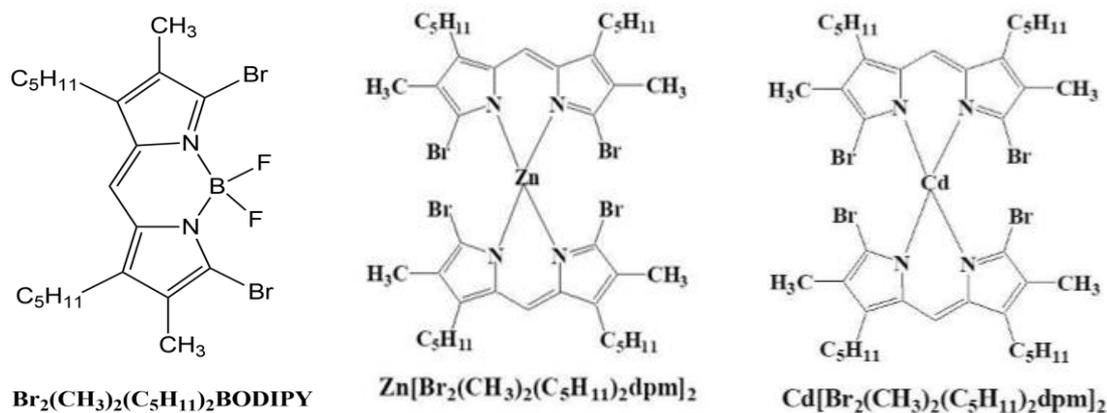


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения дипиррометеновых комплексов

Основным методом исследования являлась электронная и люминесцентная спектроскопия. Измерение спектров поглощения и флуоресценции, а также квантовых выходов излучения производилось при комнатной температуре на спектрометре CM2203 (SOLAR) с соблюдением методик измерения. Квантовые выходы люминесценции растворов соединений измерялись относительным методом с погрешностью 10 %. В качестве стандартов для квантового выхода флуоресценции использовались хорошо изученные соединения: Rhodamine 6G ($\gamma_{\text{фл}} = 0,95$) и $(\text{CH}_3)_4\text{BODIPY}$ ($\gamma_{\text{фл}} = 0,8$).

Исследование эффективности генерации синглетного кислорода проводилось косвенным методом с использованием молекулы 1,3-дифенилизобензофурана (1,3-DPBF) в качестве «ловушки» синглетного кислорода. Известный краситель Метиленовый синий (Methylene Blue, MB) был использован в качестве стандарта-фотосенсибилизатора синглетного кислорода ($\Phi^1\text{O}_2 = 0.52$). Погрешность определения выхода синглетного кислорода рассчитывали на основании трех независимых измерений скорости распада 1,3-DPBF свежеприготовленных смесей стандарта или красителя с 1,3-DPBF.

Результаты

Согласно полученным экспериментальным данным, электронные спектры поглощения дипиррометеновых комплексов имеют две полосы. Малоинтенсивная полоса в области 370 нм, соответствующая процессу поглощения S_0-S_2 , и более интенсивная полоса поглощения в области 495-510 нм, соответствующая процессу поглощения S_0-S_1 , которая наиболее чувствительна к изменению структуры соединений. Спектры люминесценции имеют классический зеркальный вид и при замене комплексообразователя отличаются лишь в количественных характеристиках. Эффективность флуоресценции низкая из-за присутствия в структурах молекул тяжелых атомов галогенов, для ряда производных дипиррометенов обнаружена фосфоресценция.

При исследовании путей дезактивации энергии возбуждения рассматривались не только излучательные переходы, но и безызлучательный процесс интеркомбинационной конверсии из триплетного состояния, который эффективно тушится молекулярным кислородом с образованием его синглетной формы. В связи с этим определялась эффективность генерации синглетного кислорода, соответствующего дипиррометенового соединения-фотосенсибилизатора и 1,3-DPBF. При облучении растворов смесей на длинах волн, не поглощаемых «ловушкой», наблюдался ее распад, в то время как сам фотосенсибилизатор практически не изменялся. На основании обработки этих зависимостей были рассчитаны значения квантовых выходов синглетного кислорода для ряда комплексов дипиррометенов.

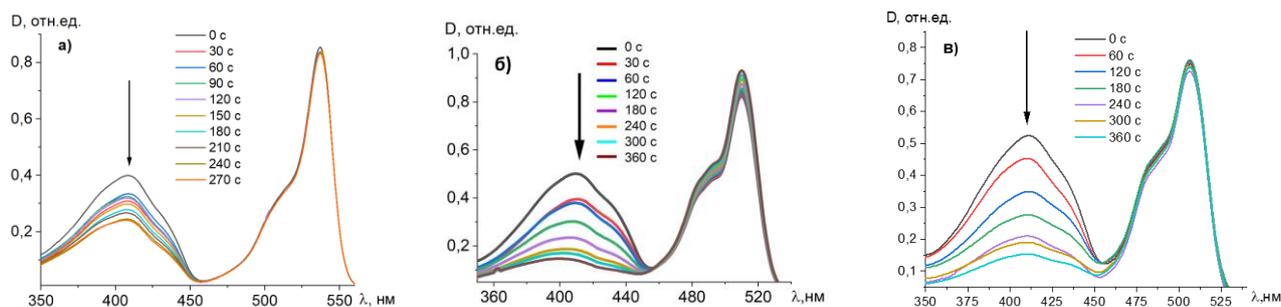


Рис. 2. Изменение спектров поглощения смесей растворов $Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2BODIPY$ (а), $Zn[Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2dpm]_2$ (б) и $Cd[Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2dpm]_2$ (в) с 1,3-DPBF в этаноле от времени облучения

Заключение

Галогензамещенные молекулы металлокомплексов дипиррометенов демонстрируют эффективное поглощение, но сравнительно слабую люминесценцию. Пути дезактивации энергии возбуждения являются не только излучательные процессы (как флуоресценция, так и фосфоресценция), но и безызлучательные переносы на T-состояния с последующим взаимодействием с молекулами кислорода. Полученные результаты изучения фотосенсибилизационных свойств представляет интерес как фундаментальный, по вопросу установления путей синглет-триплетной дезактивации энергии возбуждения, так и практический, направленный на исследование возможности создания новых эффективных материалов для фотосенсибилизаторов.

Список литературы

1. Singh R.S, Paitandi R.P., Gupta R.K., Pandey D.S. Recent developments in metal dipyrin complexes: Design, synthesis, and applications // Coordination Chemistry Reviews. – 2020. – Vol. 414. – Article number 213269.
2. Nuraneeva E.N., Guseva G.B., Antina E.V., Berezin M.B., V'yugin A.I. Synthesis and luminescent properties of zinc(II) complexes with iodo- and bromosubstituted 2,2' -dipyrines // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 170. – P. 248–254.

УДК: 546.05

Взаимодействие соли церия(III) с пероксидом водорода в аммиачной средеС.К. Опарин

Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.А. Кузнецова
 Национальный исследовательский государственный университет,
 Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
 E-mail: sergey_oparin@vk.com

Reaction of cerium(III) salt with hydrogen peroxide in an ammonia mediumS.K. Oparin

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD., S.A. Kuznetsova
 Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
 E-mail: sergey_oparin@vk.com

Abstract. Cerium dioxide is widely used in modern industry. Studying the stages and mechanisms of production is key to understanding the nature and modeling of synthesis processes. This report describes a study of the cerium peroxide compound formed during the synthesis of nanocrystalline cerium dioxide by the sol-gel method.

Key words: cerium peroxide, cerium oxide, sol-gel, hydrogen peroxide.

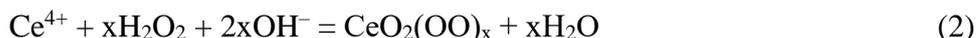
Введение

Диоксид церия находит широкое применение в промышленности, медицине и науке [1]. Одним из перспективных методов получения CeO_2 является метод, в котором он образуется при реакции окисления церия пероксидом водорода с последующим осаждением аммиаком [2]. В ходе получения диоксида церия таким методом на стадии осаждения образуется осадок красного цвета, о составе которого по сей день выдуться споры. Одни авторы предлагают ему состав $\text{Ce}(\text{OOH})_x(\text{OH})_{4-x}$ [3], другие – $\text{CeO}_2(\text{OH})_2$ [4].

Целью работы являлось установления состава промежуточного соединения получения золя CeO_2 из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с H_2O_2 в аммиачной среде.

Экспериментальная часть

Синтез образцов проводили из 0,001 М раствора нитрата церия (III) и раствора пероксида водорода в мольном соотношении $\text{Ce}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ и $1:4$. Растворы, нагревали до 60°C и выдерживали в течение 90 минут при постоянном перемешивании со скоростью 3000 об/мин. Прозрачный раствор стал оранжево-желтым, вследствие протекания реакции (1) [5]. Затем приливали раствор аммиака до $\text{pH} = 8$. В данных условиях происходило образование осадка красно-оранжевого цвета, реакция (2) [6]. Осадок красного цвета сушили в эксикаторе над оксидом кальция.



Состав осадка изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), КР спектроскопии ТГА. Дифракционные спектры получали на приборе Rigaku Miniflex 600 (Япония) с источником CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) и монохроматором. Дифрактограмму сканировали со скоростью записи 2 град/мин в диапазоне 2θ от 5° до 90° . Спектры комбинационного рассеяния образцов были получены с помощью спектрофотометра Nicolet NXR 9650 (США) в диапазоне от 100 до 3600 см^{-1} . ТГА проводили, используя синхронный термический анализатор NETZSCH STA 449F1, в диапазоне температур от 25°C до 700°C , со скоростью нагрева $5^\circ/\text{мин}$, в атмосфере аргона, материал тигля – Al_2O_3 .

Результаты

При изучении КР-спектров образцов с минимальным и максимальным количеством пероксида водорода, было обнаружено, что с увеличением концентрации перекиси водорода, при синтезе, не формируется тетраэдрическое окружение атома церия атомами кислорода, характерное для кристаллической решетки флюорита. Если в первом случае, при соотношении церия (III) к пероксиду водорода один к одному присутствует колебательная мода F_{2g} при 475 см^{-1} (рис. 1), характеризующая кристаллическую решётку CeO_2 [7], то в образцах, полученных при соотношении церия(III) к пероксиду водорода один к четырем, мода F_{2g} вовсе отсутствует. Но при этом наблюдается пик в области 830 см^{-1} , который характеризует колебание связи кислород-кислород.

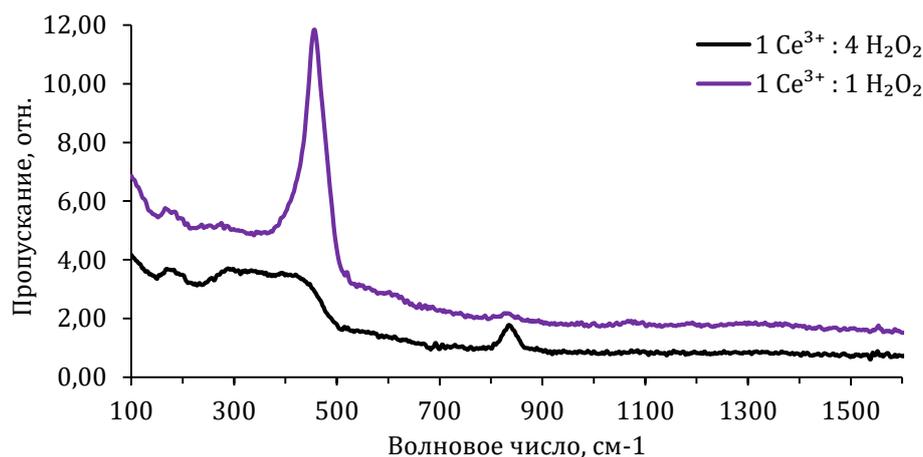


Рис. 1. Романовский спектр высушенных образцов

Исследуя образцы методами рентгенофазового анализа, было обнаружено, что образец, полученный в соотношении перекиси водорода к соли церия(III) один к одному, характеризуется фазой флюорита. Но при этом имеет низкую степень кристалличности, что хорошо заметно из интенсивностей. Образец, полученный с соотношением церия (III) к пероксиду водорода 1 к 4, исходя из дифрактограммы (рис. 2) является рентгеноаморфным.

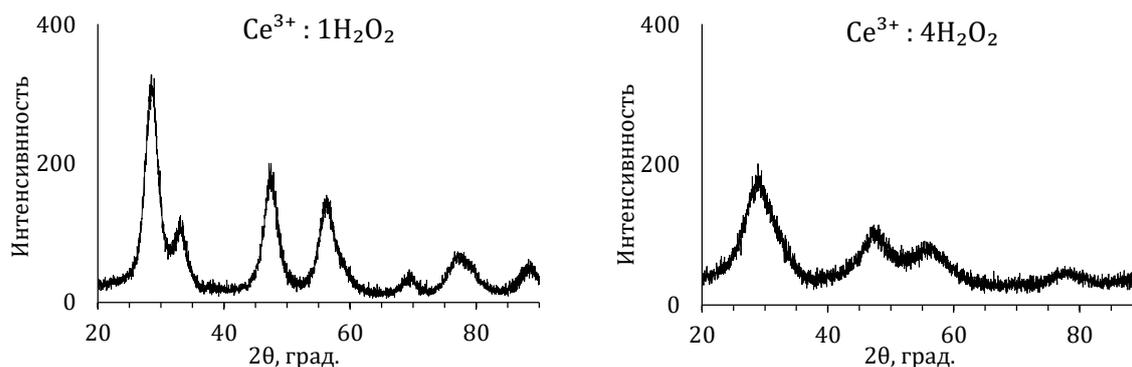


Рис. 2. Рентгенограммы высушенных образцов

Результаты термического анализа (рисунок 3) указывают на незначительную потерю массы образца (13,99 масс. %) в интервале температур 20–500 °С. На термограмме наблюдается один эндотермический эффект до 100 °С. Вероятнее всего этот эффект характеризует удаление кристаллизационной воды. Отсутствие на ДТГ кривой тепловых эффектов выше 100 °С, возможно, связано с наложением нескольких процессов [8, 9] друг на друга, которые при скорости нагрева 10 °/мин не разделились. Теоретическое значение молярной массой высушенного образца, согласно изменению ТГ кривой, составляет –

200,11 г/моль. Результаты весового анализа не подтверждают результата термического анализа. Потеря массы образца при 500 °С, достигала 44 масс. %.

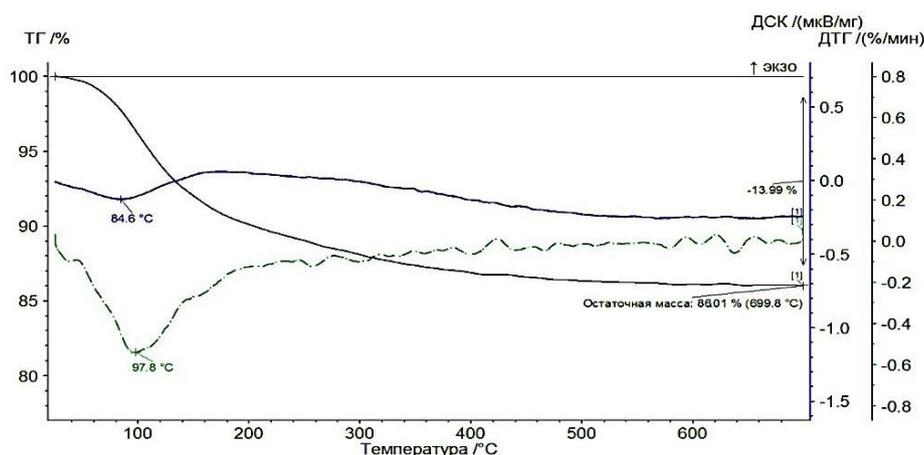


Рис. 3. Термограмма разложения образца $Ce^{3+}: 4H_2O_2$

Заключение

Из вышесказанного следует, что из 0,001 М раствора нитрата церия (III) и раствора пероксида водорода в мольном соотношении $Ce^{3+}: H_2O_2 = 1:1$ и $1:4$ при pH = 8 образуется смесь веществ. В составе смеси присутствуют аморфные гидратированные пероксосоединение церия (IV) и оксид церия (IV). С увеличением содержания пероксида водорода аморфность образцов возрастает.

Список литературы

1. Zholobak N.M. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions. // J. Photochem. Photobiol. – 2011. – № 1. – P. 32–38.
2. Janoš P., Ederer J., Pilařová V. Chemical mechanical glass polishing with cerium oxide: Effect of selected physico-chemical characteristics on polishing efficiency // Wear. – 2016. – № 362–363. – P. 114–120.
3. Deblina M., Somenath R. Development of Low-ppm CO Sensors Using Pristine CeO_2 Nanospheres with High Surface Area // ACS Omega. – 2018. – № 3. – P. 4433–4440.
4. S. A. Kuznetsova, A.A. Gordeev, D.A. Fedorishin. Preparation and properties of CeO_2 sols stabilized by polyvinyl alcohol // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2019. – Vol. 10, No. 4. – P. 456–465.
5. Yu P., Hayes S.A., O’Keefe T.J. The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – № 153. – P. 74–79.
6. Scholes F. H., Soste, C., Hughes A. E., Hardin S. G. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings // Applied Surface Science. – 2006. № 253. – P. 1770–1780.
7. Esteves P., Wu Y., Dujardin C., Dongare M. K., Granger, P. Ceria–zirconia mixed oxides as thermal resistant catalysts for the decomposition of nitrous oxide at high temperature // Catalysis Today. – 2011. – № 176. – P. 453–457.
8. Fierro J.L, Mendioroz, S., Olivan, A. Surface chemistry of cerium oxide prepared by an isobaric thermal procedure // Journal of Colloid and Interface Science. – 1985. – № 107. – P. 60–69.
9. Tribelhorn, M. J., & Brown, M. E. Thermal decomposition of barium and strontium peroxides // Thermochimica Acta. – 1995. – № 255. – P. 143–154.

УДК 543.054

**Колориметрическое определение эритрозина (E127) в пищевых продуктах
методом твердофазной экстракции в полиметакрилатную матрицу**

К.А. Попова

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Н.А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: kristofer.04@mail.ru

**Colorimetric determination of erythrosine (E127) in food products
by solid-phase extraction into polymethacrylate matrix**

K.A. Popova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.A. Gavrilenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: kristofer.04@mail.ru

***Abstract.** In the present study, we performed solid phase extraction of erythrosine (E127) using a polymethacrylate matrix for its determination. Solid phase extraction of dye E127 into a polymethacrylate matrix is monitored spectrophotometrically by measuring the change in absorbance of polymer matrix at 526 nm. The method can be used to the preconcentration and determination of erythrosine in food products.*

***Key words:** Solid phase extraction, erythrosine, UV–Vis spectrophotometer, polymethacrylate matrix, food colorant.*

Введение

Синтетические органические красители являются неотъемлемой частью пищевой промышленности и используются для придания цвета продуктам питания, напиткам и сладостям. Со временем задача замены натуральных красителей на синтетические альтернативы становится все более актуальной. Это связано с тем, что натуральные красители, в отличие от синтетических, часто подвержены нестабильности и легко разрушаются при неблагоприятных условиях хранения или воздействию солнечного света. Таким образом, использование синтетических органических красителей считается надежным и экономичным способом окрашивания пищевых продуктов.

Эритрозин (E127) представляет собой водорастворимый синтетический пищевой краситель, относящийся к группе ксантоновых красителей. Использование эритрозина распространено в пищевой, медицинской, косметической областях благодаря хорошей красящей способности и низкой цене. Однако, этот краситель может вызывать различные проблемы со здоровьем. Для контроля содержания данной добавки необходимы точные и экспрессные методики определения.

Для определения содержания красителей в продуктах часто используется спектрофотометрия и колориметрия, так как являются наиболее простыми и доступными методами. В спектрофотометрии, как и в любом другом методе, важной стадией анализа является выделение красителя из пищевой матрицы. Перспективным методом является твердофазная спектрофотометрия, позволяющая сочетать твердофазную экстракцию и прямое измерение светопоглощения непосредственно в твердой фазе экстрагента.

В данной работе в качестве твердофазного экстрагента для спектрофотометрического определения пищевых красителей в анализируемых объектах предложена полиметакрилатная пластина, которая более проста в обращении, а однородность ее среды обеспечивает высокую воспроизводимость измерений оптического сигнала.

Экспериментальная часть

Полиметакрилатную матрицу (ПММ) готовили радикальной полимеризацией мономера метилметакриловой кислоты в виде прозрачной пластины при 60 °С в течение 4 ч. В качестве пластификатора использовали 4 %-ную добавку полиэтиленгликоля ПЭГ 400. Из полученного блока вырезали пластины размером 4,0×4,0 мм, толщиной 0,60±0,04 мм и массой ~0,01 г [1].

Исходный раствор эритрозина концентрации 1,0 г/л готовили растворением 0,05 г пищевой добавки E127 в 50 мл дистиллированной воды и устанавливали концентрацию красителя в растворе по молярному коэффициенту поглощения. Рабочие растворы готовили по мере необходимости путем разбавления исходного раствора красителя в пропорции 1:10 в 10 мл мерной колбе. Для изучения влияния кислотности раствора на экстракцию эритрозина в полиметакрилатную матрицу использовали HCl и NaOH.

Измерение абсорбции проводили на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония). Растворы, содержащие матрицу, перемешивали с помощью мультиротатора MultiBioRS-24 (Biosan, Латвия) при скорости 50 об/мин.

Процесс твердофазной экстракции эритрозина E127 в полиметакрилатную матрицу (ПММ) представлен на рис. 1.



Рис. 1. Процесс твердофазной экстракции эритрозина (E127) в полиметакрилатную матрицу (ПММ)

Результаты

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на сорбцию красителей в ПММ, является кислотность среды. В зависимости от pH среды различные красители могут существовать в растворе в нескольких формах. Формы существования эритрозина в зависимости от pH среды и константы диссоциации представлены на рисунке 2 [2].

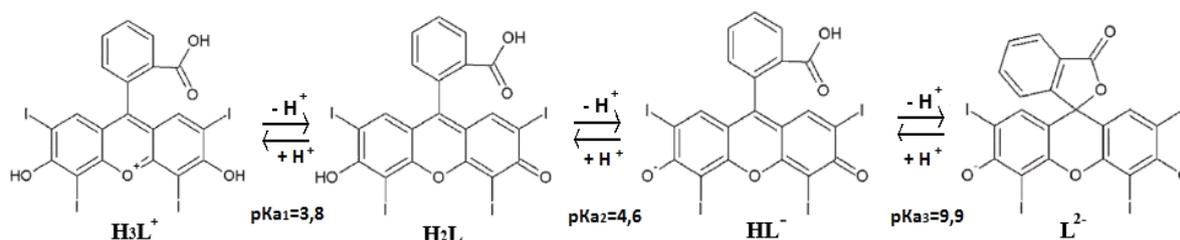


Рис. 2. Схема равновесия ионных форм эритрозина (E127)

На рисунке 3 представлены спектры поглощения эритрозина в растворе и полиметакрилатной матрице после его экстракции из растворов с разной кислотностью. Как видно, твердофазная экстракция красителя в полиметакрилатную матрицу проходит в широком диапазоне pH.

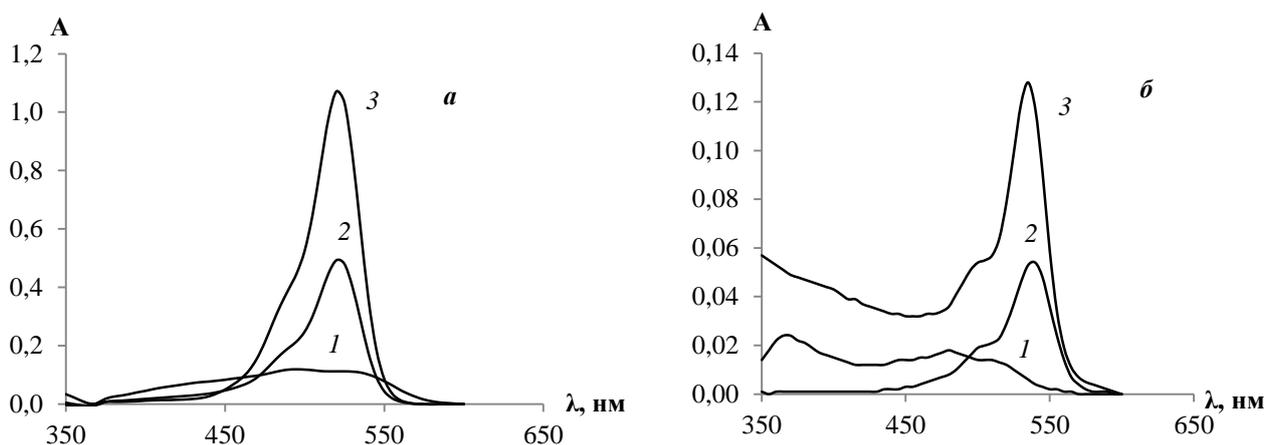


Рис. 3. Спектры поглощения эритрозина в водном растворе (а) и в полиметакрилатной матрице (б) после его твердофазной экстракции из растворов с разным значением рН: 1- кислая среда; 2 – нейтральная среда; 3 – щелочная среда

В таблице представлены данные по эффективности твердофазной экстракции эритрозина полиметакрилатной матрицей из раствора красителя концентрации 7,8 мг/л в течение 30 минут в виде количества, извлеченного красителя (а, мг/г) и по коэффициенту концентрирования (К), который рассчитывали по соотношению красителя в матрице и в растворе.

Таблица 1

Экстракционные характеристики извлечения эритрозина полиметакрилатной матрицей

рН среды	Форма красителя	а, мг/г	К
кислая	H_3L^+	3,5	650
нейтральная	H_2L, HL^-	0,7	130
щелочная	L^{2-}	0,2	40

Заключение

Таким образом, мы продемонстрировали возможность использования полиметакрилатной матрицы (ПММ) в качестве твердофазного экстрагента для спектрофотометрического определения синтетического пищевого красителя Е127. Предлагаемый метод отличается простотой, быстротой и требует минимального количества реагентов и образцов для анализа.

Список литературы

1. Saranchina N.V., Chubik M.V., Ilyina A.M., Volgina T.N., Gavrilenko N.A. and Gavrilenko M.A., Solid-phase Spectrophotometric Determination of Synthetic Food Colourants in Confectionery Products // Current Chinese Chemistry. – 2023. – Vol. 3. – P. 13–20.
2. Snigur D., Fizer M., Chebotarev A., Lukianova O., Zhukovetska O. Spectroscopic and computational studies of erythrosine food dye protonation in aqueous solution // Dyes and Pigments. – 2022. – Vol. 198, Article number 110028.

**Циклизация 2-[(2,6-дихлорфенил)-амино]фенилуксусной кислоты
под действием *p*-толуолсульфокислоты**

Ю.Д. Разгуляева, А.В. Зайцев

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: yuliya-razgulyaeva@rambler.ru

**Cyclization of 2-[(2,6-dichlorophenyl)-amino]phenylacetic acid
under the action of *p*-toluene sulfonic acid**

Y.D. Razgulyaeva, A.V. Zaytsev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: yuliya-razgulyaeva@rambler.ru

Abstract. *The cyclisation of 2-[(2,6-dichlorophenyl)-amino]phenylacetic acid (diclofenac) under the action of *p*-toluenesulfonic acid has been studied in this work. The identification of the obtained cyclisation product was carried out using IR and NMR spectroscopy data and comparison with the authentic sample. The results of this study can be used to study the processes of diclofenac metabolism. The proposed method can find application in organic synthesis for the synthesis of new biologically active azaheterocycles.*

Key words: *diclofenac sodium, nonsteroidal anti-inflammatory drugs, cyclization, catalyst.*

Введение

Нестероидные противовоспалительные препараты (НПВП) являются наиболее часто применяемыми в реальной клинической практике лекарственными средствами. За последнее время область клинического применения НПВП неуклонно увеличивалась, и на сегодняшний день это наиболее широко используемая в медицине группа лекарственных препаратов [1, 2].

Распространенность и частота применения этой группы препаратов обусловлена разнообразием их терапевтических эффектов: они обладают обезболивающим, жаропонижающим, противовоспалительным действием. Использование НПВП является неотъемлемой частью работы терапевтов, ревматологов, неврологов, анестезиологов, хирургов, травматологов, гинекологов и представителей других медицинских специальностей [3]. Однако, как и все лекарства, НПВП имеют свои побочные эффекты и противопоказания, поэтому необходимо соблюдать осторожность при их применении [4].

Диклофенак является хорошо изученным лекарственным веществом, относящимся к группе НПВС. На фармацевтическом рынке широко применяется натриевая форма – диклофенак натрия, которая входит в различные лекарственные формы (таблетки, драже, капсулы, раствор для инъекций, суппозитории ректальные, гель, мазь, глазные капли) для наружного, местного и системного применения под многочисленными торговыми названиями (Вольтарен, Ортофен, Наклофен, Диклак, Диклобене, Диклоран, Диклоген, Униклофен, Экофенак, Бетаренидр) [4].

Диклофенак был синтезирован в 1966 году. Технологическая схема синтеза включает получение 1-(2,6-дихлорфенил) индолин-2-она («индолинона»). Это соединение также является биологически активным и может обладать интересными фармацевтическими свойствами, такими как противовоспалительные, противобактериальные или противоопухолевые эффекты. Циклизация проводится реакцией внутримолекулярного алкилирования в орто-положение незамещенного бензольного кольца, катализируемой безводным хлористым алюминием [5].

Целью настоящей работы является изучение новых условий получения 1-(2,6-дихлорфенил)индолин-2-она под действием *n*-толуолсульфокислоты.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали коммерческий продукт диклофенак натрия, представляющий собой натриевую соль 2-[(2,6-дихлорфенил)-амино]фенилуксусной кислоты. Для выделения 2-[(2,6-дихлорфенил)-амино]фенилуксусной кислоты в насыщенный раствор в дистиллированной воде при перемешивании по каплям прибавляли 1 М раствор соляной кислоты (Рисунок 1). Выпавший осадок отфильтровали, затем высушили под вакуумом. Получили 46,5 г (93 %). $R_f(\text{диклофенак}) = 0,54$ (элюент $C_6H_6 : CH_2Cl_2 : CH_3OH = 5:5:1$). Температура плавления 156,2 °С (литературное значение: 156-158 °С [5]).

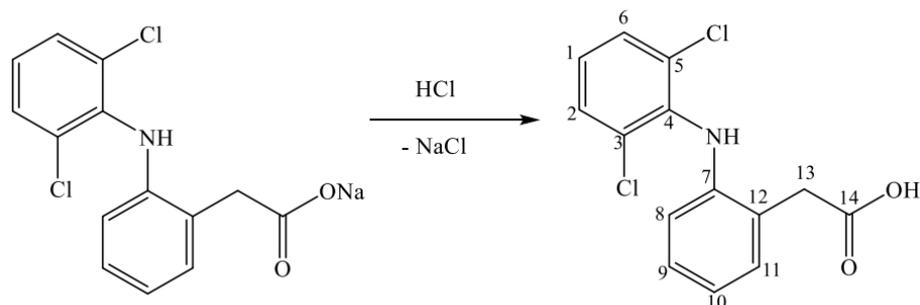


Рис. 1. Схема получения 2-[(2,6-дихлорфенил)-амино]фенилуксусной кислоты (диклофенака)

1-(2,6-дихлорфенил)индолин-2-он (индолинон) получали внутримолекулярной реакцией 2-[(2,6-дихлорфенил)-амино]фенилуксусной кислоты (диклофенака) с использованием моногидрата *n*-толуолсульфокислоты (TsOH) в качестве катализатора 10 % (мол.) при нагревании в течении 2 часов (Рисунок 2), контроль реакции проводили с помощью ТСХ в системе $C_6H_6 : CH_2Cl_2 : CH_3OH = 5:5:1$ по исчезновению пятна ортофена. После этого растворитель упарили и получили белое твердое вещество (выход 88 %). $R_f(\text{индолинона}) = 0,67$. Температура плавления: 121 °С (литературное значение: 122–123 °С [6]).

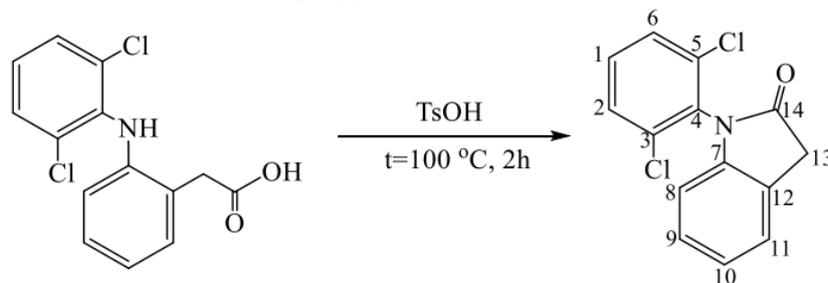


Рис. 2. Схема синтеза 1-(2,6-дихлорфенил)индолин-2-она (индолинона)

ИК-спектроскопическое исследование исходного ортофена и индолинона выполнено на ИК-спектрометре Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific. Исследования образцов проводились методом нарушенного полного внутреннего отражения в области спектра от 400 до 4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} .

Спектры ЯМР веществ регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker Avance 400 III HD в растворе $CDCl_3$ при температуре 25 °С, рабочая частота на ядрах водорода – 400 МГц, на ядрах углерода – 100 МГц.

Результаты

По результатам ИК- и ЯМР-спектроскопии исходный диклофенак и индолинон имеют следующие спектральные характеристики (Таблица 1).

Спектральные характеристики диклофенака и индолинона

Спектральные характеристики	2-[(2,6-дихлорфенил)-амино]фенилуксусная кислота (диклофенак)	1-(2,6-дихлорфенил) индолин-2-она (индолинона)
ИК спектр (КВт, ν , см^{-1})	3323 (O–H); 2986-2864 (C–H фенильного кольца, CH_2 –); 1577 (C=O)	3304 (N–H, O–H), 2980 (CH_2 , CH), 2900-2500 (COO–H), 1731 (C=O: пирролидиновый фрагмент), 1687 (C–N), 1577 (C=O: диклофенак)
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.)	7,54-7,52 (д, 2H); 7,25 (с, 1H); 7,21 (дд, 1H); 7,21-7,17 (т, 1H); 7,07 (т, 1H); 6,88-6,85 (т, 1H); 6,29 (дд, 1H); 3,71 (с, 2H).	7,44 (д, 2H); 7,32 (д, 1H); 7,28 (т, 1H); 7,14 (т, 1H); 7,03 (т, 1H); 6,34 (д, 1H); 3,73 (с, 2H).
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.)	173,86 (C-14); 143,13 (C-7); 137,57 (C-4); 131,38 (C-12); 130,52 (C-11); 129,66 (C-2,6); 128,00 (C-3,5); 126,06 (C-9); 124,35 (C-1); 121,23 (C-10); 116,41 (C-8); 38,21 (C-13)	173,86 (C-14); 143,27 (C-7); 135,50 (C-4); 130,84 (C-3,5); 130,39 (C-1); 129,06 (C-2,6); 127,96 (C-9); 124,84 (C-12); 124,32 (C-11); 123,14 (C-10); 109,20 (C-8); 35,77 (C-13).

Нами установлено, что результатом реакции является внутримолекулярная циклизация диклофенака с образованием 1-(2,6-дихлорфенил)индолин-2-она. В ИК-спектре проявляются валентные колебания характерные для карбонильной группы пирролидинового фрагмента в области 1731 см^{-1} . ^{13}C ЯМР спектр данного соединения совпадает с имеющимися в литературе данными [6], а в ^1H ЯМР-спектре отсутствует уширенный синглет в диапазоне 10,0–6,5 м.д., характерный для NH-группы

Заключение

В результате работы исследована циклизация диклофенака под действием *n*-толуолсульфо кислоты и обнаружено, что реакция происходит эффективно, формируя продукт с высоким выходом. Метод может быть полезен для синтеза циклических соединений на основе диклофенака. Полученные данные будут полезны для дальнейших исследований в области органического синтеза, фармацевтики и медицины, и могут привести к появлению новых препаратов с уникальными свойствами.

Список литературы

1. Moore R.A., Wiffen P.J., McQuay H.J. Quantitive systematic review of topically applied non-steroidal anti-inflammatory drugs // *Bmj*. – 1998. – Vol. 316, № 7128. – P. 333–338.
2. Bindu S., Mazumder S., Bindu S., Bandyopadhyay U. Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and organ damage: A current perspective // *Biochemical pharmacology*. – 2020. – № 180. – P. 114–147.
3. Лесная О.А. Нестероидные противовоспалительные препараты: более 30 лет на пике актуальности // *Трудный пациент*. – 2018. – Т. 16, № 11. – С. 45–49.
4. Каратеев А.Е. Использование нестероидных противовоспалительных препаратов в реальной клинической практике: новые возможности // *Consilium Medicum*. – 2018. – Т. 20, № 9. – С. 88–94.
5. Самаренко В.Я., Щенникова О.Б., Самаренко В.Я. Химическая технология лекарственных субстанций: методическое пособие для студентов 4 курса факультета промышленной технологии лекарств. – Санкт-Петербург : Изд-во СПХФА, 2012. – 88 с.
6. Pat. № 105037241 CN, C07D 209/34. Synthesis process of 1-(2,6-dichlorophenyl)-2-indolone : № 201510342725.3 : appl. 19.06.2015 : pub. . 23.02.2018 / Zeng C., Guan H. ; патентообладатель: Shanghai New Asian Pharmaceutical Company Minhang CO Ltd. – 6 с.

УДК: 546.62.65

Исследование свойств твердых растворов на основе алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскитаЯ.Е. Разумова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: razumova.yaroslava@gmail.com

Study of the properties of solid solutions based on yttrium and gadolinium aluminates with a perovskite structureY.E. Razumova

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD. L.N. Mishenina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: razumova.yaroslava@gmail.com

Abstract. The work herein employed a nitrate-citrate sol-gel method at a temperature of 1000 °C and calcination time for 3 hours for obtaining solid solutions based on yttrium and gadolinium aluminates with perovskite structure. The phase formation was investigated by X-ray phase analysis, it was found that when gadolinium orthoaluminate was obtained, single-phase $GdAlO_3$ with perovskite structure was formed, and when yttrium orthoaluminate was obtained, a two-phase system consisting of $Y_4Al_2O_9$ and $Y_3Al_5O_{12}$ was formed. Solid solutions under these conditions are formed only at the ratio of $Gd^{3+}:Y^{3+} = 75:25$, at other ratios of reagents multiphase systems are formed.

Key words: perovskite, gadolinium orthoaluminate, yttrium orthoaluminate.

Введение

В настоящее время большой интерес представляет получение твердых растворов, так как это можно использовать для оптимизации функциональных свойств различных химических соединений. Важной характеристикой перовскитов является их способность к изоморфным замещениям. Радиусы иттрия и гадолиния схожи, поэтому они могут образовывать твердые растворы. В данной работе изучены изоморфные ряды алюминатов иттрия и гадолиния.

Ортоалюминаты гадолиния и иттрия имеют искаженную структуру перовскита. Одной из причин искажения является геометрический фактор, и для оценки степени искажения используют фактор толерантности предложенный Гольдшмидтом [1], который вычисляется по формуле:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X) \cdot \sqrt{2}}$$

где r_A – радиус катиона А, r_B – радиус катиона В, r_X – радиус аниона Х.

Структуру перовскита можно ожидать в пределах $t = 0,99-0,77$ [2]. Для $GdAlO_3$ и $YAlO_3$ фактор толерантности:

$$t_{(GdAlO_3)} = \frac{(1,11 + 1,32)}{(0,57 + 1,32) \cdot \sqrt{2}} = 0,91$$

$$t_{(YAlO_3)} = \frac{(1,06 + 1,32)}{(0,57 + 1,32) \cdot \sqrt{2}} = 0,89$$

Поэтому алюминаты гадолиния и иттрия могут существовать в структуре перовскита.

Для перовскитных структур характерно явление изоморфизма. Основным условием является близость размеров замещающих друг друга ионов. В. М. Гольдшмидтом на основании эмпирических данных было получено, что изоморфные замещения протекают

легко, если различия в радиусах ионов не превышает 15 % от меньшего из них [3]. Радиусы Gd^{3+} и Y^{3+} : $r(Y^{3+}) = 1,06 \text{ \AA}$ $r(Gd^{3+}) = 1,11 \text{ \AA}$ [4]. Разница составляет 4,5 %, что не превышает 15 %, при этом ионы Y^{3+} и Gd^{3+} схожи по химической природе, это свидетельствует о том, что атомы могут изоморфно замещать друг друга.

Цель данной работы заключается в исследовании процессов формирования кристаллической структуры твердых растворов на основе алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита.

Экспериментальная часть

Алюминаты состава $GdAlO_3$, $(Gd_{0,75}Y_{0,25})AlO_3$, $(Gd_{0,5}Y_{0,5})AlO_3$, $(Gd_{0,25}Y_{0,75})AlO_3$, $YAlO_3$ получали нитрат-цитратным золь-гель методом. В качестве исходных компонентов использовали нонагидрат нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), нитраты гадолиния и иттрия ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), моногидрат лимонной кислоты ($H_4Cit \cdot H_2O$) и дистиллированную воду. Соотношение исходных реагентов соответствует стехиометрическому составу продукта.

Нитраты алюминия, гадолиния, иттрия и лимонную кислоту по отдельности растворили в минимальном количестве дистиллированной воды, смешали полученные растворы, и 1,5 часа перемешивали на магнитной мешалке. Затем раствор выпарили на песчаной бане, и отожгли полученный прекурсор в муфельной печи при $1000^\circ C$ 3 часа.

Результаты

Рентгенофазовый анализ, с уточнением по полнопрофильному методу Ритвельда, показал, что при получении ортоалюмината гадолиния образуется однофазный $GdAlO_3$ со структурой перовскита. Твердые растворы в данных условиях образуются только при соотношении $Gd^{3+}:Y^{3+} = 75:25$, при других соотношения реагентов формируются многофазные системы (рис. 1).

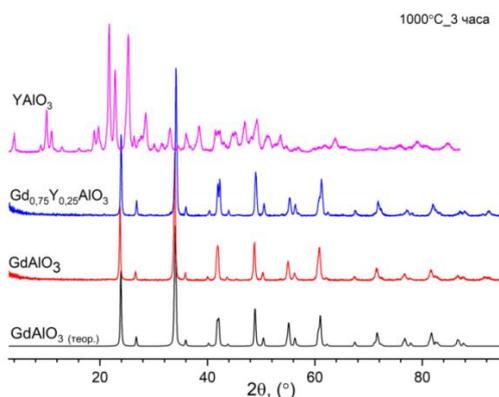


Рис. 1. Рентгенограммы полученных образцов

На образование твердого раствора указывает то, что параметры ячейки алюмината иттрия-гадолиния имеют промежуточные значения в сравнении со значениями параметров решетки чистых алюминатов гадолиния и иттрия (таблица 1), что приводит к смещению дифракционной картины в сторону меньших углов. Изображение структур, показывает наличие одинаковых пространственных групп в соединениях (рис. 2). Пространственная группа: $R\bar{3}m$.

Исследовали образцы методом микрорентгеноспектрального анализа, который показал, что образец, который представляет собой твердый раствор, имеет равномерное распределение элементов по поверхности (рис. 3).

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки алюминатов иттрия, гадолиния и твердого раствора на их основе

Состав	Параметры элементарной ячейки		
	a	b	c
GdAlO ₃	5,25	5,29	7,44
Gd _{0,75} Y _{0,25} AlO ₃	5,23	5,29	7,42
YAlO ₃	5,18	5,33	7,37

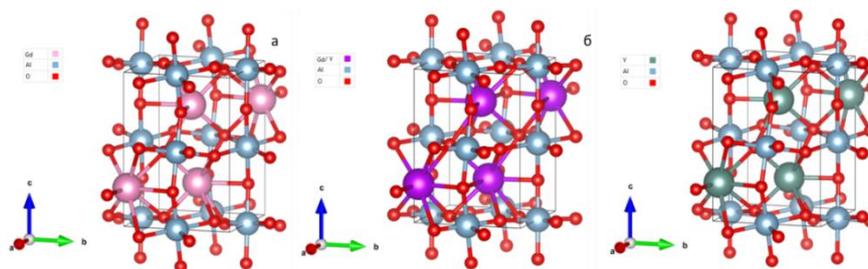


Рис. 2. Изображения структур: а – GdAlO₃; б – Gd_{0,75}Y_{0,25}AlO₃; в – YAlO₃

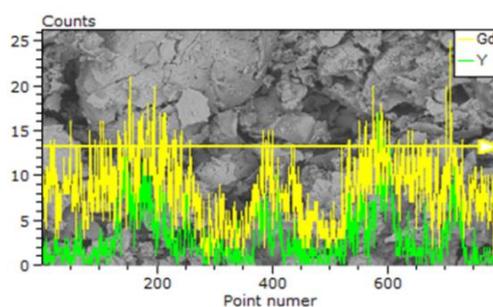


Рис. 3. Профиль линейного распределения Gd, Y

Заключение

Получили алюминаты состава GdAlO₃, Gd_{0,75}Y_{0,25}AlO₃, Gd_{0,5}Y_{0,5}AlO₃, Gd_{0,25}Y_{0,75}AlO₃, YAlO₃ нитрат-цитратным золь-гель методом при температуре 1000 °С и времени прокаливания 3 часа. Исследовали фазообразование методом рентгенофазового анализа. При получении ортоалюмината гадолиния образуется однофазный GdAlO₃ со структурой перовскита, при получении ортоалюмината иттрия – двухфазная система, состоящая из Y₄Al₂O₉ и Y₃Al₅O₁₂; твердые растворы в данных условиях образуются только при соотношении Gd³⁺:Y³⁺ = 75:25, при других соотношения реagensов формируются многофазные системы.

Список литературы

1. Johnsson M., Lemmens P. Crystallography and Chemistry of Perovskites // Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 4. – P. 3.
2. Keiht M.L., Roy R. Structural relations among double oxides of trivalent elements // Amer. Mineralogist. – 1954. – Vol. 39, № 1–2. – P. 1.
3. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник. – М. : КДУ, 2005. – 592 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М. : Издательство «Химия», 1971. – 456 с.

УДК 538.971

Бикомпонентные наночастицы ZnO/CuO для получения целлюлозных микроволокон с антибактериальными свойствамиА.О. Речкунова, К.В. Сулиз

Научный руководитель: д.т.н., М.И. Лернер

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: rechkunova_ao@ispms.ru**Bicomponent ZnO/CuO nanoparticles for the production of cellulose microfibers with antibacterial properties**A.O. Rechkunova, K.V. Suliz

Scientific Supervisor: Dr., M.I. Lerner

Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii, str., 2/4, 634055

E-mail: rechkunova_ao@ispms.ru

Abstract. *In the present study the ZnO/CuO nanoparticles impregnated cellulose based wound dressing was obtained. The results confirmed that the synthesized nanoparticles had a spherical morphology and contained ZnO and CuO in each particle. ZnO/CuO nanoparticles incorporated within cellulose fibers showed excellent antibacterial activities against Staphylococcus aureus ATCC 25923. Our findings recommend future using of nanoparticle modified cellulose fibers as a perspective wound dressing but further studies needed to estimate the toxicity such materials.*

Key words: *cellulose fibers, electro-explosive nanoparticles, antibacterial wound dressing.*

Введение

Целлюлозные волокна в медицине являются основным материалом для изготовления индивидуальных перевязочных материалов благодаря гипоаллергенности, способности останавливать кровотечения, низкой стоимости и сравнительно низкой плотности, что позволяет коже дышать и не вызывает дискомфорта. Не менее важным свойством является способность волокон впитывать влагу, однако это свойство является недостатком, поскольку такая среда становится благоприятной для питания и размножения различного вида микроорганизмов [1], что может приводить к повторному повреждению и заражению заживающих тканей [2]. Чтобы избежать этого, целлюлозные волокна обрабатывают различными агентами для придания материалу антимикробных свойств. Однако из-за быстрого развития устойчивости патогенных бактерий к действию уже известных средств актуальным направлением является поиск альтернативных материалов для покрытия волокна с целью проявления им антибактериального эффекта [3]. Перспективными материалами, способными решить данную проблему являются бикомпонентные наночастицы (НЧ) оксидов металлов.

ZnO является одним из наиболее изученных полупроводников, обладающим широкой запрещенной зоной (3,37 эВ), низкими стоимостью и токсичностью, высокой химической стабильностью, биосовместимостью с клетками живых организмов и выраженной фотохимической антибактериальной активностью. Оксид меди – полупроводник *p*-типа с энергией запрещенной зоны в диапазоне 1,2–2,79 эВ. Также является химически стабильным, биосовместим с живыми организмами, обладает выраженными антимикробными и бактерицидными свойствами. Соединение CuO и ZnO в одной частице может привести к формированию *p-n* гетероперехода, что позволит генерировать носитель заряда уже действием видимого света и значительно снизить скорость рекомбинации электронно-дырочных пар за счет эффективного разделения носителей заряда. Следовательно,

НЧ ZnO-CuO потенциально могут обладать более высокой фотохимической антибактериальной активностью [4].

Экспериментальная часть

Совместным электрическим взрывом проволок в кислородосодержащей атмосфере были получены наночастицы ZnO/CuO с содержанием ZnO 92 % масс. (ZnO(92)/CuO(8)); ZnO 74 % масс. (ZnO(74)/CuO(26)); ZnO 50 % масс. (ZnO(50)/CuO(50)). НЧ ZnO/CuO были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100, LEOL), рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-6000), волокнистый материал был охарактеризован методом сканирующей электронной микроскопии (LeoEvo 50 XVP, Carl Zeiss). Антибактериальную активность НЧ определяли суспензионным методом. Минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) определяли по отсутствию роста бактериальных культур в лунках планшета в присутствии НЧ в диапазоне концентраций 16–512 мкг/мл в отношении бактерий *S. aureus* ATCC 25923.

Целлюлозное волокно с антибактериальными свойствами (Ц@ZnO/CuO) получали методом прямого погружения микроволокон в суспензию НЧ ZnO/CuO. Предварительно суспензию НЧ обрабатывали при помощи ультразвука (ВУ-09-«Я-ФП»-01) в течение 10 мин. Антибактериальная активность волокон была оценена с помощью метода ААТСС 100: 2019 – Test Method for Antibacterial Finishes on Textile Materials в отношении бактерий *S. aureus*.

Результаты

В результате совместного электрического взрыва цинковой и медной проволок в кислородосодержащей атмосфере были получены гетерофазные НЧ ZnO/CuO с массовой долей ZnO 92 % масс., 74 % масс., 50 % масс.

По данным ПЭМ НЧ имеют преимущественно сферическую форму и размер до 100 нм (рис. 1). Методом рентгенофазового анализа был изучен фазовый состав наночастиц. Установлено, что во всех образцах содержатся только фазы оксида цинка (PDF Card No 01-078-3325) и оксидов меди CuO (PDF Card No 00-002-1040) Cu₂O (PDF Card No 01-078-5772).

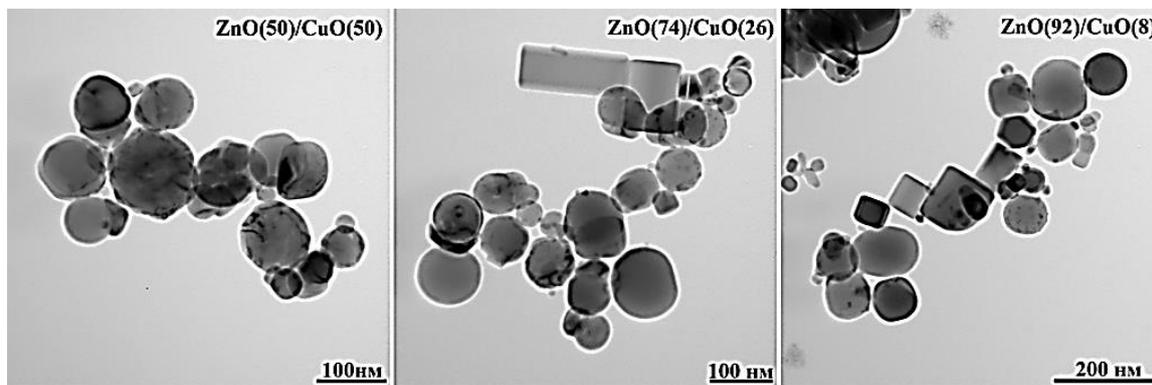


Рис. 1. ПЭМ изображения наночастиц ZnO/CuO с различной массовой долей ZnO и CuO

Определение МИК НЧ ZnO/CuO позволило выбрать наиболее активные НЧ. Так, НЧ ZnO(92)/CuO(8) подавляли бактериальный рост уже в концентрации 64 мкг/мл. Под действием видимого света антибактериальная активность НЧ увеличивалась и достигала для НЧ ZnO(92)/CuO(8) 16 мкг/мл, что было близко к значениям МИК антибиотиков.

Выбранные НЧ ZnO(92)/CuO(8) были нанесены методом прямого погружения на микроволокна целлюлозы, в результате чего было получено целлюлозное волокно с антибактериальными свойствами (Ц@ZnO/CuO). На СЭМ-изображениях волокон до (рис. 2а)

и после (рис. 2b) модификации видно, что наночастицы ZnO/CuO равномерно распределены по поверхности волокна (рис.2b).

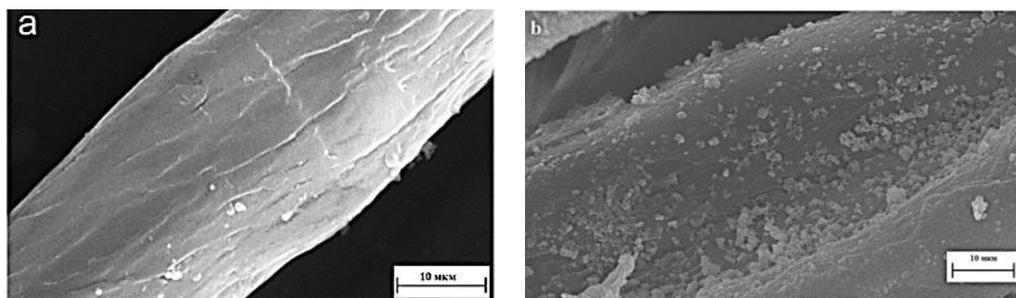


Рис. 2. СЭМ изображение целлюлозного волокна до (a) и после (b) модификации НЧ ZnO/CuO

Оценка антибактериальной активности образцов в отношении *S. aureus* показала, что образец Ц@ZnO/CuO, содержащий 0,05 масс.% НЧ ZnO/CuO слабо ингибировал рост бактерий (рис. 3a), тогда как образец Ц@ZnO/CuO содержащий 0,50 масс.% НЧ подавлял рост бактериальной культуры на 96 % (рис. 3b) по сравнению с образцом волокон без НЧ (рис. 3c).

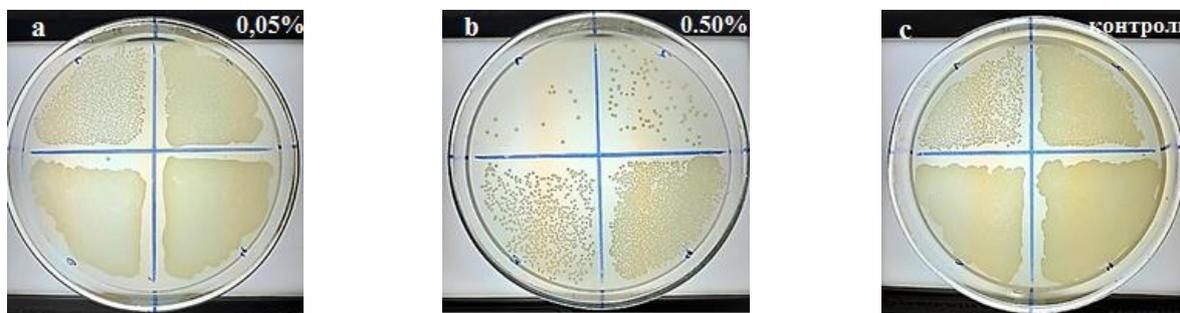


Рис.3. Фотографии чашек Петри с бактериями *S.aureus*, выросшими после инкубирования на поверхности образцов Ц@ZnO/CuO, содержащих 0,05 масс. %, НЧ (a) и, 0,50 масс. % НЧ (b), контроль – волокно без модификации (c)

Заключение

Наночастицы ZnO/CuO проявляют повышенную антибактериальную активность, поэтому возможно их использование для обработки целлюлозного волокна для дальнейшего лечения ран различной этиологии. Этот эффект можно объяснить синергетическим действием ZnO и CuO, которое приводит к улучшению поглощения видимого света и снижению скорости электроно-дырочной рекомбинации.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. Errokh A. et al. Cotton decorated with Cu₂O-Ag and Cu₂O-Ag-AgBr NPs via an in-situ sacrificial template approach and their antibacterial efficiency // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2021. – Vol. 200. – P. 111600.
2. Granados A., Pleixats R., Vallribera A. Recent advances on antimicrobial and anti-inflammatory cotton fabrics containing nanostructures // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, № 10. – P. 3008.
3. Rojas-Andrade M.D. et al. Antibacterial mechanisms of graphene-based composite nanomaterials // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9, № 3. – P. 994-1006.
4. Jan T. et al. Superior antibacterial activity of ZnO-CuO nanocomposite synthesized by a chemical Co-precipitation approach // *Microbial pathogenesis*. – 2019. – Vol. 134. – P. 103579.

УДК 546.41 + 547-31/-39

**Исследование термостабильности композиционных материалов
на основе криогелей поливинилового спирта и фосфатов кальция**

Р.Т. Садыков, Д.Н. Лыткина, И.А. Курзина

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр Ленина 36, 634050

E-mail: nate_river_2017@mail.ru

**Study of the thermal stability of composite materials
based on cryogels of polyvinyl alcohol and calcium phosphates**

R.T. Sadykov, D.N. Lytkina, I.A. Kurzina

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nate_river_2017@mail.ru

***Abstract.** In this work, composite materials based on cryogels of polyvinyl alcohol and calcium phosphates were obtained. The thermal stability was investigated by TG-DSC/DTG.*

***Key words:** polyvinyl alcohol, hydroxyapatite, thermal stability.*

Введение

Технологических достижений в области материаловедения недостаточно, чтобы решить проблему создания материала, способного костную ткань. Разработанный материал должен соответствовать механическим свойствам кости, а также должен быть способен интегрироваться в кость. Повреждение костной ткани является постоянной и растущей проблемой, от которой страдают миллионы людей во всем мире. Решением данной проблемы заключается в использовании композиционных материалов на полимерной основе с использованием неорганических наполнителей, которые по своему химическому составу были сопоставимы с костной тканью.

Среди полимеров, способных образовывать гидрогели, поливиниловый спирт (ПВС) оказался перспективным в качестве имплантатов. Гидрогели ПВС обладают рядом полезных биомеханических свойств (их сжимающие и эластичные механические свойства [1, 2]). Однако применение этих гидрогелей в области ортопедической хирургии ограничено их низкой механической прочностью и долговечностью. В настоящее время основной сложностью потенциального клинического применения такого рода материалов является отсутствие способа фиксации к живой ткани в связи с тем, что криогели ПВС сами по себе не подходят для прикрепления и пролиферации клеток [3]. Известно, что можно улучшить адгезию мягких тканей к кости путем обработки поверхности имплантата, такой как введение в материал биологически активного агента [1]. Таким образом, недостаток плохой адгезии можно преодолеть путем разработки гидрогеля, содержащего как биоактивный, так и биосовместимый компонент; такие как гидроксиапатит [4]. Гидроксиапатит, керамика из фосфата кальция, составляет неорганическую фазу кости [5]. Синтетический гидроксиапатит широко используется в медицинской сфере в качестве биоматериала из-за ее сходства с минеральной фазой кости, превосходной биосовместимости и адекватной остеоинтеграции [6].

Целью данной работы является получение композиционного материала на основе криогелей поливинилового спирта, минерализованного гидроксиапатитом, и исследование физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Образцы композитов были получены в двух химических стаканах путем растворения в воде навески поливинилового спирта при интенсивном перемешивании с помощью погружной мешалки, а так же на водяной бане при 90 °С, после полного растворения и образование геля, к раствору ПВС был добавлен раствор гидроксида кальция после чего суспензия перемешивалась в течении двух часов до однородной структуры.

После двух часов перемешивания в суспензию поливинилового спирта и гидроксида кальция были добавлены, с помощью капельной воронки, для равномерного распределения раствора, растворы гидрофосфата аммония и фосфорной кислоты. После чего данные смеси перешивались в течении 4 и 6 часов, при pH ~ 7 и температуре 90 °С. Полученные суспензии были обработаны СВЧ излучением, выдерживались 48 часов, после чего подвергались криообработке. Схема получения композитов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Условия получения композиционных материалов K1, K2

Образец	Уравнение реакции	Время синтеза, ч
K1	$10\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{NH}_4\text{OH}$	6
K2	$10\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \downarrow + 12\text{H}_2\text{O}$	4

Измерения ТГ-ДСК проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1 Jupiter 141 в диапазоне температур 25-300 °С при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере аргона.

Результаты

Термограммы (рис. 1) композиционных материалов показывают потерю массы в несколько этапов. Дегидратация протекает в широком температурном интервале и сопровождается эндоэффектами, соответствующими разрушению пространственной структуры геля. Дальнейшее повышение температуры вызывает термодеструкцию полимера. Остаточная масса композита при достижении 300 °С составила: K2 = 42,65 %; K1 = 55,42 %.

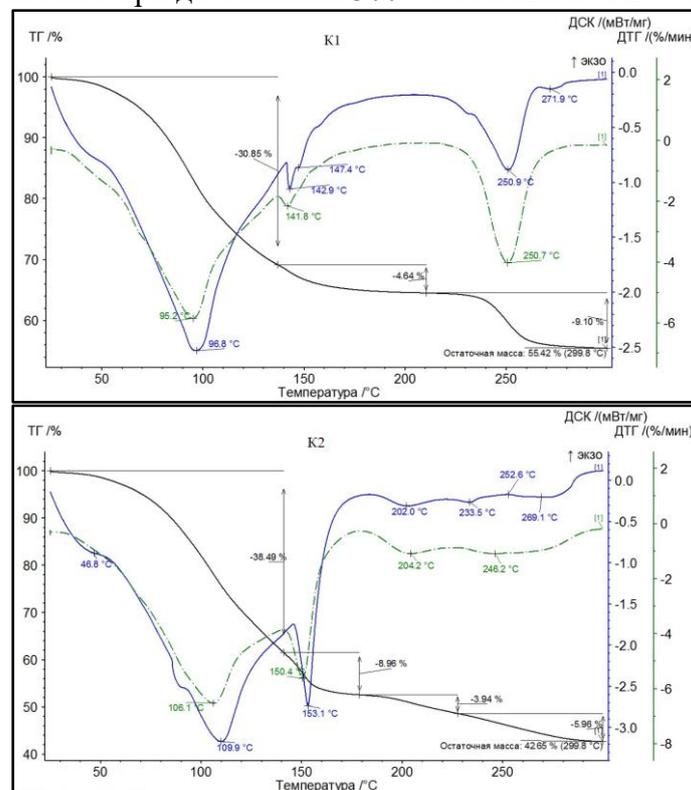


Рис. 1. Термограммы композиционных материалов K1 и K2

На ДТГ-ДСК термограммах образца К2 можно наблюдать температурный пик на отметке в 46,8 °С, что может являться процессом разложения остатка фосфорной кислоты, которая могла не прореагировать в процессе синтеза гидроксиапатита. Пики в области 109 °С для К2 и 98 °С для К1 могут свидетельствовать о процессе стеклования поливинилового спирта. Пики в области 150 °С для обоих образцов могут свидетельствовать о процессе дальнейшего плавлению кристаллитов поливинилового спирта, однако для образца К2 мы можем наблюдать более интенсивный пик, который может быть отнесен к температуре кипения остатков фосфорной кислоты. В более высоком температурном диапазоне для образца К2 мы можем наблюдать незначительные температурные пики, что может служить одной из ступеней релаксации благодаря плавлению кристаллитов ПВС, однако для образца К1 в этой области мы можем наблюдать резкий температурный переход которая идет параллельно потере массы, которую можно отнести к процессу разложения остатков дигидрофосфата кальция.

Заключение

Получены композиционные материалы на основе 10 мас. % криогелей поливинилового спирта и фосфатов кальция. Методом ТГ-ДСК/ДТГ были установлены температурные переходы, связанные с экзотермическими реакциями, которые можно отнести к процессам дегидратации и разложения полимерного и неорганического компонента системы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования FSWM-2020-0037.

Список литературы

1. Gonzalez J.S., Alvarez V.A. Mechanical properties of polyvinylalcohol/hydroxyapatite cryogel as potential artificial cartilage // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2014. – Vol. 34. – P. 47–56.
2. Shalygina K., Lytkina D., Sadykov R., Kurzina I. Composite Cryogels Based on Hydroxyapatite and Polyvinyl Alcohol and the Study of Physicochemical and Mechanical Properties // Materials. – 2024. – Vol. 17, № 2. – P. 403.
3. Kobayashi M., Hyu H.S. Development and evaluation of polyvinyl alcohol-hydrogels as an artificial articular cartilage for orthopedic implants // Materials. – 2010. – Vol. 3, № 4. – P. 2753–2771.
4. Huang H. Y., Liu Z. H., Feng T. In vivo evaluation of porous hydroxylapatite ceramic as cervical vertebra substitute // Clinical Neurology and Neurosurgery. – 1997. – № 99. – P. S20–S21.
5. Thamaraiselvi T., Rajeswari S. Biological evaluation of bioceramic materials-a review // Carbon. – 2004. – Vol. 24, № 31. – P. 172.
6. Sadykov R., Lytkina D., Stepanova K., Kurzina I. Synthesis of biocompatible composite material based on cryogels of polyvinyl alcohol and calcium phosphates // Polymers. – 2022. – Vol. 14, № 16. – P. 3420.

Разработка противоспаечных средств на основе гликолурилаМ.В. Салина, М.В. Ляпунова, Д.А. Федоришин

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: 89991237185@mail.ru**Development of anti-adjections based on glycoluril**M.V. Salina, M.V. Lyapunova, D.A. Fedorishin

Scientific Supervisor: Prof., Ph.D., A.A. Bakibaev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: 89991237185@mail.ru

Abstract. *Materials obtained from the sodium salt of carboxymethylcellulose modified with glycoluril have been studied. The influence of a number of factors on the properties of the obtained samples was discovered. As the concentration of the glycoluril-based polymer product increases, the film thickness and sample weight increase. The influence of the nature of the biologically inert matrix on the properties of the samples was studied.*

Key words: *anti-adhesion agents; carbamide-containing heterocycles; barrier films.*

Введение

В связи с ростом хирургических вмешательств в организм человека возрастает частота появления у пациентов спаечной болезни брюшной полости. Одним из эффективных методов профилактики спаечной болезни на данный момент является использование противоспаечных пленочных барьеров, изготовленных из биodeградируемых материалов на биологических тканях. Такие барьеры препятствуют образованию спаек путем разделения раневых поверхностей, они эффективно снижают риск развития спаек, но не гарантируют полного отсутствия спаечного процесса [1].

Противоспаечные пленочные барьеры на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) обладают кровоостанавливающими свойствами [2]. Пленки на основе Na-КМЦ характеризуется высокой прочностью, эластичностью и механическими характеристиками. По отношению к организму Na-КМЦ не токсична, не канцерогенна и не вызывает побочных реакций.

Гликолурил, применяется в составе фармацевтических препаратов и косметических продуктов, обладают антибактериальными и противовоспалительными свойствами, стимулируют процессы регенерации тканей и препятствуют образованию тромбов. В фармацевтике гликолурил применяют для синтеза субстратов для противораковых препаратов, выделения стволовых клеток и т.п. [3]. Кроме того, некоторые производные данных соединений склонны к полимеризации и образованию пленок на поверхности за счет большого числа сшивающихся между собой функциональных групп. Такое сочетание биологической активности и химических свойств определяют их как перспективные компоненты противоспаечных составов [4].

В связи с вышесказанным создание новых противоспаечных средств и исследование закономерностей формирования композиционных составов на основе карбамидсодержащих соединений и Na-КМЦ представляется весьма актуальным.

Таким образом целью данной работы является получение новых композиционных материалов на полимерной матрице натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы модифицированной водным раствором гликолурила.

Экспериментальная часть

Для получения пленочных материалов в качестве матрицы использовались Na-КМЦ с M.W. 250000 Да (DS = 0,9), M.W. 250000 Да (DS = 1,2) и M.W. 700000 Да (DS = 0,9) (Acros Organics). В качестве модификатора использовались водные растворы продукта конденсации гликолурила и глиоксаля, взятых в соотношении 1:2,5 с массовой долей вещества 0,01 % и 0,05 %.

К 0,4 г пленкообразующего вещества Na-КМЦ M.W. 250000 (DS = 0,9), Na-КМЦ M.W. 250000 (DS = 1,2) или Na-КМЦ M.W. 700000 (DS = 0,9) добавляли водный раствор полимерного продукта на основе гликолурила и глиоксаля (мольное соотношение 1:2,5) до общей массы раствора 20 г. Полученные растворы наносили на подложку площадью 350 см² и сушили на воздухе.

Полученные образцы были проанализированы методами ИК, ЯМР, масс-спектрометрии, кроме того для полученных пленочных материалов были изучены физико-химические свойства, определена толщина, проведено исследование биодеградируемости.

Результаты

Пленки, полученные на основе Na-КМЦ M.W. 250000 (DS = 0,9) и Na-КМЦ M.W. 250000 (DS = 1,2) являются гибкими, однородными, обладают низкой адгезией к подложке. В случае использования Na-КМЦ M.W. 250000 (DS = 0,9) пленки непрозрачны, с увеличением степени замещения (Na-КМЦ M.W. 250000 (DS = 1,2)) формируются прозрачные пленки. Необходимо отметить, что пленки на основе Na-КМЦ M.W. 700000 (DS = 0,9) обладают хрупкостью, не эластичные, неравномерны, особенно при увеличении концентрации раствора модификатора. Данный экспериментальный факт позволяет сделать вывод о неблагоприятном влиянии увеличения молекулярной массы матрицы на свойства пленочных материалов.

Как видно из рисунка 1, наблюдается зависимость толщины пленок от добавления раствора модификатора (соотношение гликолурила к глиоксалу 1:2,5) и его концентрации. При добавлении раствора на основе гликолурила происходит незначительное увеличение толщины пленки, аналогично с увеличением концентрации модификатора наблюдается увеличение толщины пленок. С ростом молекулярной массы Na-КМЦ наблюдается увеличение толщины пленочных материалов. Увеличение степени замещения Na-КМЦ приводит к незначительному увеличению толщины пленок.

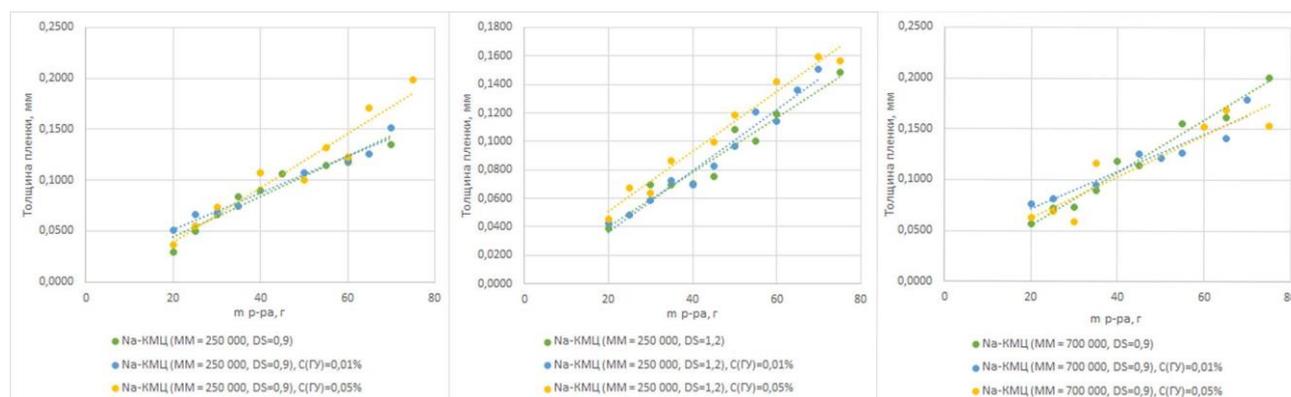


Рис. 1. Зависимости толщины пленки от массы исходного раствора для пленок, полученных на основе Na-КМЦ M.W. 250000 (DS = 0,9), Na-КМЦ M.W. 250000 (DS = 1,2) и Na-КМЦ M.W. 700000 (DS = 0,9), немодифицированных, модифицированных 0,01 % и 0,05 % растворами полимерного продукта на основе гликолурила и глиоксаля (1:2,5)

Как видно из рисунка 2, пленки, полученные с использованием Na-КМЦ (M.W. 700000, DS = 0,9) отличаются большими значениями модуля Юнга по сравнению

с пленками на основе Na-КМЦ М.В. 250000 (DS = 0,9) и Na-КМЦ М.В. 250000 (DS = 1,2), такие пленки характеризуется большей способностью к сопротивлению деформациям.

При введении раствора модификатора на основе гликолурила и глиоксаля (мольное соотношение 1:2,5) зависимость модуля Юнга от массы исходного раствора резко меняется. Среди модифицированных пленок наибольшим значением модуля Юнга отличается пленка Na-КМЦ с М.В. 250000 и DS = 0,9 Да, а наименьшее значение модуля Юнга имеет пленка с самой большой молекулярной массой 700000 (DS = 0,9 Да).

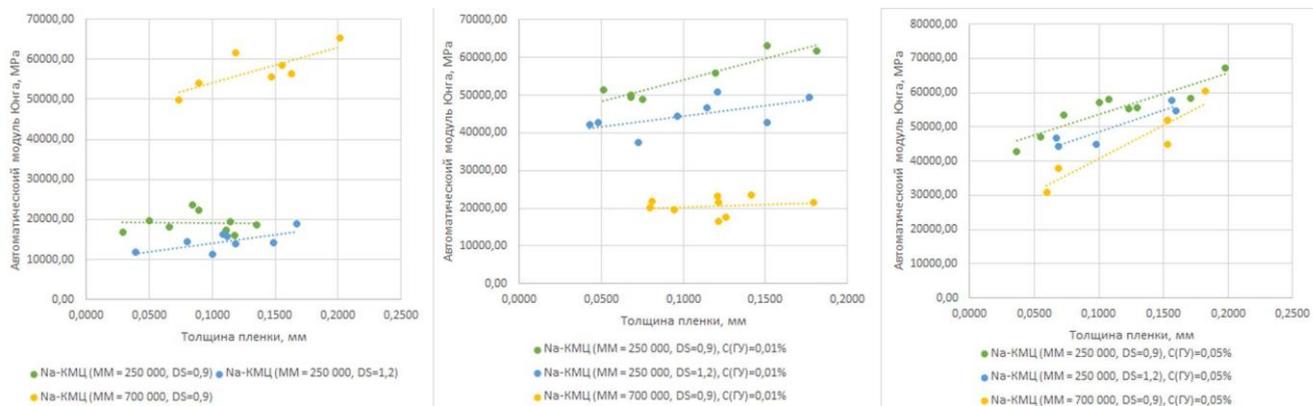


Рис. 2. Зависимость значения автоматического модуля Юнга от толщины для пленок, полученных на основе Na-КМЦ М.В. 250000 (DS = 0,9), Na-КМЦ М.В. 250000 (DS = 1,2) и Na-КМЦ М.В. 700000 (DS = 0,9), немодифицированных, модифицированных 0,01 % и 0,05 % растворами полимерного продукта на основе гликолурила и глиоксаля (1:2,5)

Заключение

На основании полученных результатов проведенных экспериментов было установлено, что на свойства пленок оказывают влияние: концентрация модификатора – карбамидсодержащего гетероциклического соединения. С увеличением концентрации полимерного продукта на основе гликолурила закономерно увеличивается толщина пленки и масса образца; природа биологически инертной матрицы. Наилучшие результаты при образовании пленок получены при использовании Na-КМЦ М.В. 250000 (DS = 0,9) и Na-КМЦ М.В. 250000 (DS = 1,2).

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. Матвеев Н.Л., Арутунян Д.Ю. Внутрибрюшные спайки – недооцениваемая проблема (обзор литературы) [Текст] // Эндоскопическая хирургия. – 2007. – Т. 16, № 5. – С. 60–69.
2. Soldatova D.S., Bezhin A.I., Kudryavtseva T.N. Study of the effect of the concentration of sodium carboxymethylcellulose on hemostatic and antiadhesive activity during liver operations in an experiment // Sechenov Medical Journal. – 2020. – Vol. 11, № 1. – P. 4–14.
3. Bakibaev A.A., Yagovkin A.Yu., Vostretsov S.N. Methods of synthesis of nitrogen-containing heterocycles using urea and related compounds // Russian Chemical Reviews. – 1998. – Vol. 67, № 4. – P. 295–314.
4. Бакибаев А.А., Тугульдурова В.П., Касьянова А.С. Противоспаечное действие композиционных пленочных материалов на основе модифицированной гликолурилом натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы // Современ. технол. мед. – 2021. – №1. – С. 35–41.

УДК54-386:546.562:547.781.1:661.744.14

**Соединения меди(II) с бензойной кислотой и имидазолом:
синтез, термическая устойчивость и растворимость**М.В. Скоморохов, А.П. Лакеев

Научный руководитель: А.П. Лакеев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050E-mail: maksimyslic328@mail.ru**Copper(II) compounds with benzoic acid and imidazole:
synthesis, thermal stability and solubility**M.V. Skomorokhov, A.P. Lakeev

Scientific Supervisor: A.P. Lakeev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: maksimyslic328@mail.ru

Abstract. In the present study, we synthesized copper(II) benzoate and investigated the characteristics such as thermal stability in air and water solubility. We also selected the conditions for the synthesis and growth of single crystals of mixed-ligand imidazole-benzoate complexes and complex salts. In addition, we analyzed the synthesized copper(II) salt and studied the process of its thermal decomposition. The solubility product constant of $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ salt at ionic strength $I = 0.1$ was determined by the solubility method.

Key words: Copper(II)benzoate, imidazole, synthesis, solubility, thermal stability

Введение

Медь – важный микроэлемент, входящий в состав различных белков, в т.ч. и ферментов (прежде всего оксигеназ и гидроксилаз), которые участвуют в интенсификации ряда физиологических процессов. Кроме того, известны медьсодержащие лекарственные средства, обладающие антисептическими свойствами и представляющие собой как чисто неорганические соединения (сульфат меди(II)), так и комплексы с органическими биолигандами (цитрат меди(II)). Логично предположить, что сочетание меди(II) с лигандами, изначально демонстрирующими антибактериальную и/или противогрибковую активность, может приводить к производным, обладающим более выраженным биологическим эффектом, которые впоследствии могут быть взяты за основу при создании новых антисептических препаратов. В качестве таких соединений нами предложены бензойная кислота ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, **НВА**, рис. 1) и азолы, а именно их простейший представитель – имидазол ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, **Im**, рис. 1). Так, бензойная кислота обладает антибактериальными свойствами, благодаря чему и применяется в дерматологии. Азолы, в свою очередь, также демонстрируют схожий спектр действия (клотримазол, метронидазол).

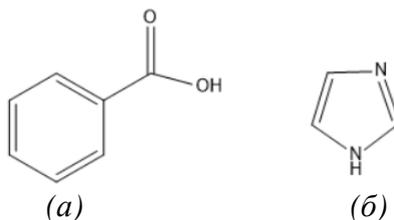


Рис. 1. Структурные формулы бензойной кислоты (а) и имидазола (б)

К настоящему времени описан и охарактеризован различными физико-химическими методами бензоат меди(II), структура которого зависит от количества связанных молекул

воды в его составе. На рис. 2 представлен простейший вариант его строения. Касаемо имидазол-бензоатных комплексов, нами найдена лишь одна работа, описывающая синтез бензоата гексакис-(имидазол) меди(II) [1].

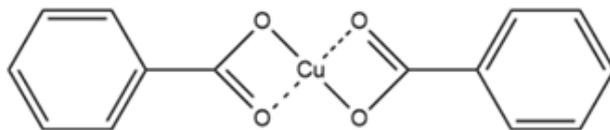


Рис. 2. Структурная формула бензоата меди(II)

Цель исследования – получение и определение состава бензоата меди(II), изучение его растворимости в воде и термической устойчивости на воздухе, а также выбор условий синтеза и выращивания монокристаллов смешаннолигандных имидазол-бензоатных комплексов и комплексных солей.

Экспериментальная часть

В работе использованы бензойная кислота (ч.д.а., Диаэм, Россия), имидазол (99 %, AcrosOrganics, Бельгия), пентагидрат сульфата меди(II) (ч.д.а., ЛенРеактив, Россия), тригидрат нитрата меди(II) (ч.д.а., Реахим, Россия), дигидрат хлорида меди(II) (ч.д.а., Реахим, Россия) гидроксид натрия (х.ч., ЛенРеактив, Россия), этиловый спирт (95 %, Кемеровская фармацевтическая фабрика, Россия) и сверхчистая вода (тип I).

Синтез бензоата меди(II) проводили путем сливания водных растворов сульфата меди(II) (10 мл, 820,0 мг, 3,27 ммоль в расчете на пентагидрат) и бензойной кислоты (10 мл, 799,0 мг, 6,54 ммоль), нейтрализованной гидроксидом натрия, согласно следующей схеме:



Образовавшийся голубой осадок (рН смеси 5,2) отфильтровывали, промывали водой (10 мл) и высушивали на воздухе, а затем в сушильном шкафу (40 °С) до постоянной массы. Выход продукта составил ~ 1 г (99 %). Для тригидрата бензоата меди(II), $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Cu}$ ($\text{Cu}(\text{BA})_2$), найдено, %: Cu 17,52; CuO 23,23; H_2O 14,38; вычислено, %: Cu 17,66; CuO 22,11; H_2O 15,02. Определение содержания меди(II) в полученной соли проводили методом комплексонометрического титрования с использованием стандартизованного раствора трилона Б и мурексида (аммиачный буферный раствор, рН 8). Кроме того, содержание кристаллизационной воды и меди(II) (по соответствующему оксиду) оценивали по результатам синхронного термического анализа (STA 449 F1 Jupiter, NETZSCH, Германия; масса навески 2,610 мг, 25–1000 °С, 10 °С/мин, тигель из оксида алюминия, крышка с отверстием, окислительная атмосфера – воздух).

ИК-спектры НВА и $\text{Cu}(\text{BA})_2$ регистрировали в диапазоне частот от 4000 до 400 cm^{-1} в режиме неполного внутреннего отражения (Nicolet 6700, ThermoFisher Scientific, США).

Константу растворимости $\text{Cu}(\text{BA})_2$ в воде, отвечающую гетерогенному равновесию



оценивали по данным растворимости соли в 0,1 моль/л растворах (Н, Na)Cl ($I = 0,1$, $t = 25$ °С, $n = 5$) и рассчитывали как $4C_{\text{Cu}}^3/(\omega\varphi^2)$, где $\omega = 1 + K_{\text{h1}}/[\text{H}^+]$ – функция гидролиза (K_{h1} – константа гидролиза иона Cu^{2+} по первой ступени, $3,10 \times 10^{-8}$), $\varphi = 1 + B[\text{H}^+]$ – функция протонирования (B – константа протонирования иона BA^{-} , $1,02 \times 10^4$). Детали эксперимента подробно описаны в пособии [2]. В насыщенных растворах измерение рН проводили на приборе SevenMulti (MettlerToledo, США) в концентрационной шкале, а равновесную концентрацию меди(II) определяли комплексонометрически.

Получение имидазол-бензоатных комплексов и комплексных солей проводили путем добавления сухого имидазола к водной суспензии $\text{Cu}(\text{BA})_2$ (6 мл), создавая, таким образом,

мольное соотношение соль: Im, равное 1 : 2, 1 : 4 и 1 : 6, с последующим тщательным перемешиванием при нагревании. Другой способ получения заключался в добавлении сухого Im к 10 мл водно-этанольного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или CuCl_2 с последующим сливанием с 5 мл спиртового раствора НВА (с добавлением NaOH и без него) при длительном перемешивании. Полученные растворы имели цвет от бледно-голубого до темно-синего и были подвергнуты медленному испарению для получения монокристаллов.

Результаты

Растворимость в воде и термическая устойчивость на воздухе являются одними из важных физико-химических характеристик соединений, обладающих потенциально полезными биологическими свойствами. Так, по результатам оценки растворимости, тригидрат бензоата меди(II) можно отнести к малорастворимым соединениям, $pK_s = 6,33 \pm 0,09$ ($I = 0,1$ (H,Na)Cl, $t = 25$ °C, pH 3,6–4,8). Полученное значение удовлетворительно согласуется с таковым, имеющимся в научной литературе и рассчитанным с учетом возможного комплексообразования ($pK_s = 6,78 \pm 0,09$ [1], $I = 0,1$ (H,Na)NO₃, pH 3,0–4,5). В нашем случае расчет по программе «Растворимость» [3] указывает на отсутствие бензоатного комплекса меди(II) состава $[\text{CuVA}]^+$. Разложение $\text{Cu}(\text{VA})_2$ при его неизотермическом нагреве от 25 до 1000 °C сопровождается эндоэффектом при 86 °C на ДСК-кривой, отвечающим потере трех молекул кристаллизационной воды ($\Delta m_{\text{практ}} = 14,38$ %, $\Delta m_{\text{теор}} = 15,02$ %) с дальнейшим сгоранием органической составляющей с выраженными экзоэффектами при 282 и 377 °C и образованием CuO ($\Delta m_{\text{практ}} = 23,23$ %, $\Delta m_{\text{теор}} = 22,11$ %). Наличие кристаллизационной воды в составе соли также подтверждается широкой полосой при 3400–3000 cm^{-1} на ее ИК-спектре. Кроме того, интенсивная полоса поглощения при 1677 cm^{-1} на ИК-спектре НВА, отвечающая $\nu(\text{C}=\text{O})$ неионизированной карбоксильной группы, исчезает на спектре соли. Вместо нее наблюдается ряд выраженных колебаний в диапазоне 1590–1539 и 1495–1385 cm^{-1} , принадлежащих валентным асимметричным и симметричным колебаниям депротонированной карбоксильной группы. Появление дополнительной полосы поглощения в области 585–522 cm^{-1} на спектре $\text{Cu}(\text{VA})_2$, вероятно отвечающей $\nu(\text{Cu}-\text{O})$, может свидетельствовать о координации иона Cu^{2+} посредством атома кислорода ионизированной карбоксильной группы.

Медленное испарение водных и водно-спиртовых растворов исследуемых систем приводило к формированию кристаллических осадков общего состава $\text{Cu}(\text{Im})_x(\text{VA})_yZ$, где $x = 2, 4$ или 6 , $y = 1$ или 2 , $Z =$ противоион (хлорид- или нитрат-анион), если применимо.

Заключение

В результате проведенных исследований был получен и охарактеризован различными физико-химическими методами тригидрат бензоата меди(II). Кроме того, были также выделены имидазол-бензоатные комплексы и комплексные соли, представляющие в дальнейшем интерес с точки зрения изучения их потенциальной биологической активности.

Список литературы

1. Скорик Н.А., Ильина К.А., Козик В.В. Взаимодействие имидазола, 2-метилимидазола с солями меди(II) и некоторыми кислотами // Журн.неорг. химии. – 2021. – Т. 66, № 11. – С. 1597–1604.
2. Кумок В.Н., Скорик Н.А. Лабораторные работы по химии комплексных соединений : учебное пособие. – Томск : ТГУ, 1983. – 140 с.
3. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в курсе химии комплексных соединений: учебно-методическое пособие. – Томск : ТГУ, 2009. – 92 с.

УДК 581:53

Исследование влияния барьерного разряда на энергию прорастания и всхожесть семян пшеницы сорта «навруз» на открытом грунте**М.И. Солихова, А.Т. Ходжаев**

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: solihovamahina@gmail.com**Study of the effect of barrier discharge on germination energy and germination of "navruz" wheat seeds in the open field****M.I. Solikhova, A.T. Khodzhaev**

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str, 36, 634050

E-mail: solihovamahina@gmail.com

Abstract. *This research paper aims to investigate the treatment of wheat seeds using 4- and 6-minute barrier discharges, as well as the establishment of these seeds in research beds, after cooling down at 48- and 72-hour intervals after treatment. The main objective of this experiment is to explore new methods for seed treatment utilizing physical factors, as well as to describe the effect of energy discharge on germination and the efficiency of the wheat germination process. An important plasma parameter to consider is the time spent treating the bed, which must be carefully chosen in order to achieve optimal results. This study was conducted under field conditions. Based on the experimental results, we found that treating wheat seeds with a barrier discharge prior to sowing leads to increased germination rates and a positive influence on the germination of wheat seeds.*

Key words: *wheat, barrier discharge, open ground, germination energy, germination.*

Введение

Различные проблемы в сельском хозяйстве, такие как некачественные семена, приводят к недостатку продовольствия в мире. Для решения этих проблем необходимо разработать комплексные стратегии развития сельского хозяйства, внедрять современные технологии и методы, повышать устойчивость растений к различным климатам и улучшить их качество.

Для борьбы с этими проблемами в пищевой промышленности применяются различные методы, такие как пастеризация, стерилизация, обработка высоким давлением, облучение, импульсное электрическое поле и озонирование. Прорастание семян играет важную роль в жизненном цикле растений, определяя их потенциал для будущего развития и роста [1].

Ряд исследований показывает, что физическое влияние на биологических объектах вызывает реакцию на раздражающий фактор. После снятия этого раздражения наблюдается возбуждающий эффект. В ходе прорастания происходит изменение равновесия, что приводит к увеличению энергии из-за физического воздействия. Эта энергия используется для улучшения воздухопроницаемости семенной оболочки, набухания семян, поглощения воды, разрастания эмбриональной части и активации ферментов, необходимых для разложения запасных веществ в зародыше.

Ферментативные реакции могут вызывать стимулирующее или ингибирующее действие в зависимости от дозы обработки. Предварительная обработка семян яровой пшеницы приводит к увеличению плотности посева растений, что указывает на их лучшую сохранность в период вегетации. Также наблюдается более высокая продуктивность кустов у этих растений. Опыты показывают, что все методы предварительной обработки семян оказывают положительное влияние [2].

Согласно имеющимся литературным данным, применение различных обработок позволило достичь значительного увеличения урожайности зерна - почти на 6 %. Кроме того, было отмечено улучшение параметров роста растений, таких как высота, сырой вес, диаметр стебля, площадь и толщина листьев. Показатели всхожести, массы 1000 зерен и количества зерен на колоссах также улучшились. Наблюдалось увеличение всхожести, [3] длины побегов и корней, а также изменение активности ферментов. При выращивании на поле обработка способствовала увеличению как зернового, так и биологического урожая на более чем 30 %, а также зерновой массы. Кроме того, обработка оказала положительное влияние на длину побегов и корней, снизила уровень грибковой инфекции и тяжесть заболевания на поле [4].

Экспериментальная часть

В качестве Объекта эксперимента было использовано семена пшеницы сорта "Навруз". Тип обработки источника плазмы-барьерный разряд при атмосферном давлении. Семена пшеницы до посева обрабатывали с барьерным разрядом в 01.04.2023 года, время составило 4 и 6 минуты обработка был проведен в лаборатории Института сильноточной электроники СО РАН. Основном аргументом источника составила стеклянная кювета объемом 10 мл, со стенок диэлектрическим барьером, разделяющим электроды разрядной системы.

Частота следования импульсов составляла 71 кГц. Продолжительность импульсов тока составляла предположительно 1 мкс, при амплитуде почти 12 мА, и при амплитуде напряжения приблизительно 290 В. Коаксиальная система электродов образована многоострийным центральным электродом, погруженным в полость кюветы, и цилиндрическим электродом, охватывающим внешнюю поверхность кюветы. В ходе экспериментов были выявлены оптимальные условия обработки. При плазменной обработке семян пшеницы загружались в кюветы и с двух режимах обрабатывали; $2 \times 950 \text{ В} \times 0.012 \text{ А} \times 1 \cdot 10^{-6} \text{ с} \times 71 \cdot 10^3 \text{ Гц} \approx 1.6 \text{ Вт}$.

Эксперименты полевого опыта влияния предпосевной обработки семян с барьерным разрядом на ростовые процессы пшеницы сорта «Навруз» проводились в Республике Таджикистан (район Рудаки Дехканский участок «Мураджан»). Для убедительного объяснения результатов всех проводимых экспериментов тщательно наблюдались процессы энергии прорастания и общая всхожесть пшеницы в полевом опыте.

Результаты

Результативность обработки зёрен и исследовательского объекта перед посевом в большинстве случаев зависит от климатических условий. Физические влияния являются эффективным способом обработки зёрен до посева. При правильном выборе обработки все типы физического воздействия приводят к увеличению урожая каждого экспериментального объекта.

Полученные экспериментальные данные показали, что обработка семян пшеницы с барьерного разряда на энергию прорастания и общую всхожесть растений положительно влияет. Обработка семян пшеницы с помощью электрическим барьерным разрядом со временем 4 и 6 минут стимулирует энергию прорастания и общую всхожесть. Как доказали данные энергия прорастания у обработанных образцов в 4 мин. с остыванием 48 ч после обработки по сравнению с контролем повышалось на 63,4 %, общая всхожесть на 6,4 %, а энергия прорастания и всхожесть пшеницы в 6 мин с остыванием 48 ч составило 16,3 %, а общая всхожесть 1,07 % по сравнению с контролем. Вариант с обработки 4 мин с остыванием 72 ч по сравнению с контролем показали следующие результаты: 47.6 % энергии прорастания, 4.07 % общей всхожести, а энергия прорастания и общая всхожесть, обработанной пшеницы с временем 6 мин с остыванием 72 ч по сравнению с контрольным вариантом составили 4,1 % и 1,9 % (Рис. 1).



Рис. 1. А) Ростовые процессы у контрольных и обработанных семян пшеницы сорта "Навруз"
Б) Таблица с указанием времени обработки и посева

Заключение

Цель данного исследования заключалась в изучении влияния электрического разряда на ускорение процесса прорастания и общую способность прорастания семян пшеницы сорта "Навруз". Полученные данные показывают, что обработка в течение 6 минут, с последующим остыванием на 48 часов, уменьшает энергию прорастания на 47,1 %, а общая способность прорастания семян снижается на 5,33 % по сравнению с контрольным вариантом.

Положительный результат показала группа семян, обработанная электрическим разрядом в течение 4 минут с последующим остыванием на 48 часов. При этом длина ростков и корней у семян пшеницы, обработанных в данном режиме, увеличилась на более чем 60 %. Однако обработка семян электрическим разрядом в течение 6 минут с остыванием на 72 часа привела к отрицательным результатам, схожим с контрольным опытом.

Список литературы

1. Dhakal B., Dahal R., Acharya T.R., Lamichhany P., Gautam S., Lama B., Khanal R., Kaushik N.K., Choi E.H., Chalise R. Effects of spark dielectric barrier discharge plasma on water sterilization and seed germination. // Current Applied Physics. – 2023. – Vol. 54. – P.49– 58.
2. Нижарадзе Т.С. Сравнительная эффективность физического и биологического методов предпосевной обработки семян яровой пшеницы // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2010. – № 3(65). – С. 41– 43.
3. Ходжазода Т.А., Махмадбеков Р.С., Курзина И.А., Лыткина Д.Н., Солихова М.И., Ходжаев А.Т. Влияние предпосевной обработки барьерным разрядом на энергию прорастания и всхожесть семян кукурузы. – Кишоварз, 2023. – № 1. – С. 22– 26.
4. Holc M., Mozetic M., Zaplotnik R., Vesel A., Gselman P., Recek N. Effect of Oxygen Plasma Treatment on Wheat Emergence and Yield in the Field // Plants. – 2022. – Vol. 11, № 19. – Article number 2489.

УДК 539.216

**Исследование технологических характеристик ильменитового концентрата
обуховского месторождения**

В.С. Соловьёв

Научный руководитель: доцент, д.х.н., В.И. Сачков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: vladislav.solovyev98@gmail.com

Study of technological characteristics of ilmenite concentrate of obukhovskoye deposit

V.S. Solovyev

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr., V.I. Sachkov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: vladislav.solovyev98@gmail.com

Abstract. *The data on the mineralogical and chemical composition of the ilmenite concentrate from the Obukhovskoe deposit, the complexities and promising ways of processing, as well as intermediate processing results are presented.*

Key words: *ilmenite, Obukhovskoe deposit, sulfuric acid method.*

Введение

С развитием современного общества, науки и техники растет также и потребность в материалах, обладающих безальтернативными свойствами. Одним из элементов, с помощью которого создаются такие материалы, является титан. С каждым годом области его применения расширяются, что требует от горнодобывающей промышленности увеличения добычи и выпуска готовой продукции, однако прежние запасы легко перерабатываемых руд, таких как рутил, быстро истощаются. В связи с чем встает вопрос об использовании другого титанового сырья – ильменита, запасы которого во много раз превышают запасы природного рутила [1]. Одним из очень перспективных месторождений ильменита, которое до сих пор не используются, является Обуховское, расположенное Тайышинском районе Северо-Казахстанской области. В данной работе были рассмотрены химический, минералогический состав и обсуждены перспективные способы переработки.

Экспериментальная часть

Химический состав концентрата, продуктов сернокислотного разложения определяли рентгенофлуоресцентным анализом с помощью рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра Axios; минералогический состав диагностировали рентгенофазовым анализом на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение Cu-K α , и растровой электронно – зондовой микроскопией посредством электронного растрового микроанализатора JEOL JXA-8230 (JEOL) [2].

Вскрытие ильменита олеумом проводили следующим образом: 200 мл олеума (20 масс. % SO $_3$) нагревали на плитке до кипения. В течение 10 минут, порционно (10 г), добавляли ильменитовый концентрат общей массой 50 г. Смесь кипятили в течение 120 минут. Наблюдали выделение светло-зеленого осадка. Добавили дополнительно 200 мл олеума (20 масс. % SO $_3$) и довели смесь до кипения. Процесс проводили в течение 6 часов. Визуально количество светло-зеленого осадка не увеличилось при добавлении дополнительного количества олеума. После окончания кипячения полученный осадок отделили от непрореагировавшей массы ильменита путем декантации. Масса непрореагировавшего ильменита составила 35 г. Степень вскрытия 30 %.

Верхний светло-зеленый осадок фильтровали на стеклянном фильтре и промывали водой. После промывки осадок стал почти белым, его объём уменьшился. Осадок сушили в сушильном шкафу при 120 °С.

Результаты

Анализом химического состава ильменитового концентрата Обуховского месторождения установлено низкое качество сырья, которое определяется не только высоким содержанием оксидов железа и кремния, но оксида хрома, кроме того, Обуховский ильменитовый концентрат, не соответствует техническим требованиям по содержанию диоксида титана. В ильменитовых концентратах, предназначенных для производства титановой губки, регламентируемое содержание основного компонента должно быть не менее 62 % [3]. Химический состав ильменитового концентрата, и продукта сернокислотного вскрытия полученные с помощью РФЛА, представлены в таблице 1 и 2:

Таблица 1

Химический состав ильменитового концентрата

Формула вещества	Содержание, масс. %
TiO ₂	52,156
FeO	3,020
Fe ₂ O ₃	29,128
Cr ₂ O ₃	8,033
SiO ₂	3,898
Al ₂ O ₃	2,271
MgO	0,705
MnO	1,535
P ₂ O ₅	0,218
ZrO ₂	1,072
Nb ₂ O ₅	0,155
Y ₂ O ₃	0,192
CaO	0,121

Таблица 2

Химический состав продукта сернокислотного вскрытия

Формула вещества	Содержание, масс. %
ZrO ₂	0,186
TiO ₂	92,956
Fe ₂ O ₃	1,062
SiO ₂	3,508
ThO ₂	0,166
U ₃ O ₈	0,001
Cr ₂ O ₃	0,460
Y ₂ O ₃	0,093
Nb ₂ O ₅	0,357
P ₂ O ₅	1,211

Ключевым ориентиром неприемлемости традиционного метода является низкое качество концентрата, заключающееся в несоответствии регламентируемым требованиям массовой доли основного компонента и примесей, а также высокая степень лейкоксенизации ильменита.

По содержанию диоксида титана образец после сернокислотного вскрытия, согласно ГОСТ 9808-84 соответствует маркам Р-02, Р-04, Р-05. Высокое содержание хрома дает зеленый оттенок образцу. Увеличение количества промывок отрицательно влияет на выход продукта из-за растворения образца.

Предполагается, что ильменит Обуховского месторождения является измененным [2] и требует особых условий для переработки, например, более высоких температур при сернокислотном вскрытии, введение восстановителя при вскрытии или шихтование с неизменным ильменитом [4, 5]. Также ильменитовый концентрат имеет довольно высокое содержание примесей, в частности алюминий и кремний, которые отрицательно влияют на вязкость растворов и выщелачивание смеси после вскрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FSWM-2020-0028. Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. Arachchi N.D.H., Peiris G.S., Shimomura M., Jayaweera P.M. Decomposition of ilmenite by ZnO/ZnS: Enhanced leaching in acid solutions // Hydrometallurgy. – 2016. – № 166. – P. 73–79.
2. Тулеутай Ф.Х., Требухов С.А., Ахметова К.Ш. и др. Проблематичность переработки низкокачественных ильменитовых концентратов // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – № 4. – С. 77–86.
3. Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. производство четырёххлористого титана. – М. : Металлургия, 1980. – 119 с.
4. Скомороха В.М., Заречный В.Г., Воробьева И.П., Вакал С.В. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / Под ред. В М. Скоморохи. – Сумы : АТЗТ «Арсенал-Пресс», 2002. – 204 с.
5. Хазин Л.Г. Двуокись титана – 2-е изд., испр. и доп. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1970. – 176 с.

**Синтез и исследование физико-химических свойств композитов
на основе оксида кремния и полиоксометаллатов**

Ю.С. Стаценко¹, А.С. Акимов²

Научный руководитель: к.х.н. А.С. Акимов^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт химии нефти СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: statsenko.yulechka@bk.ru

**Synthesis and study of physical and chemical properties of composites
based on silicon oxide and polyoxometallates**

Yu.S. Statsenko¹, A.S. Akimov²

Scientific Supervisor: Ph.D., A.S. Akimov^{1,2}

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Institute of petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 4, 634055

E-mail: statsenko.yulechka@bk.ru

Abstract. *In this work, NiMo-containing catalytic composites were obtained. Industrially developed silica gel was used as a carrier. The synthesized composites were studied using a number of physicochemical research methods.*

Key words: *silicon oxide, polyoxometallate compounds, catalytic composites.*

Введение

Мировое потребление жидких топлив, например, таких как дизельное топливо непрерывно растет. Вышеотмеченная тенденция несет в себе ряд производственных и экономических проблем, которые усугубляются вовлечением в общий пул процессов нефтепереработки тяжелого нативного и остаточного сырья. Для решения данной проблемы интенсифицируются подбор и исследования новых каталитических композитов и систем.

В последние годы наблюдается стабильный рост публикаций посвященных улучшению свойств традиционных Ni(Co)Mo(W)-содержащих катализаторов [1]. Среди множества различных вариантов можно отметить использование новых прекурсоров [2]. Перспективным прекурсором являются полиоксометаллатные соединения – молибденовые сини. Сини обладают рядом свойств, которые можно использовать для синтеза каталитических композитов.

Немаловажную роль при создании и улучшении каталитических систем и катализаторов играет носитель. От свойств и структуры носителя сильно зависит формирование активных центров у катализаторов. Традиционно в качестве носителя для гидрогенизационных процессов применяют γ -Al₂O₃. Это связано с совокупностью следующих его свойств: относительно невысокая стоимость, доступность, оптимальные текстурные характеристики. В то же время в литературных источниках [3–5] все чаще встречается упоминание об использовании носителей на основе оксидов кремния, которые обладают следующими конкурентными преимуществами по сравнению с носителями на основе оксида алюминия: термическая стабильность, высокая удельная поверхность, молекулярно-ситовые свойства. Однако с наряду с преимуществами имеются и недостатки самым главным, из которых является использование в качестве источника кремния дорогостоящего тетраэтилортосиликата. По этой причине синтез NiMo-содержащих каталитических композитов на основе доступного оксида кремния является актуальным.

Экспериментальная часть

Для получения NiMo-содержащих каталитических композитов использовали следующие коммерческие реактивы: гексаакванитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, дисульфид молибдена MoS_2 , оксид кремния марки «КСКГ». В качестве молибден-содержащего соединения в составе активного компонента использовали молибденовую синь, которую синтезировали по оригинальной методике [6]. Для приготовления носителей оксид кремния (SiO_2) прокаливали при температурах 500 и 700 °С в среде воздуха при продолжительности 5 часов. Каталитические композиты готовили с привлечением традиционного метода пропитки по влагоемкости носителя. После стадии пропитки, полученные образцы были просушены и прокалены в муфельной печи (от 25 до 400 °С). Далее по тексту обозначены как NiMo/SiO₂.

Физико-химические свойства синтезированных каталитических композитов исследовали при помощи следующих методов: сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная сорбция азота, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, энергодисперсионная спектроскопия.

Результаты

Электронные микрофотографии носителя и каталитического композита (NiMo/SiO₂) приведены на рис. 1. Морфология обоих образцов схожа и представляет собой крупные кристаллы произвольной формы. Стоит отметить, что на гранях кристаллов на образце NiMo/SiO₂ четко фиксируется наличие мелкокристаллических образований, вероятно связанных с процедурами нанесения активного компонента.

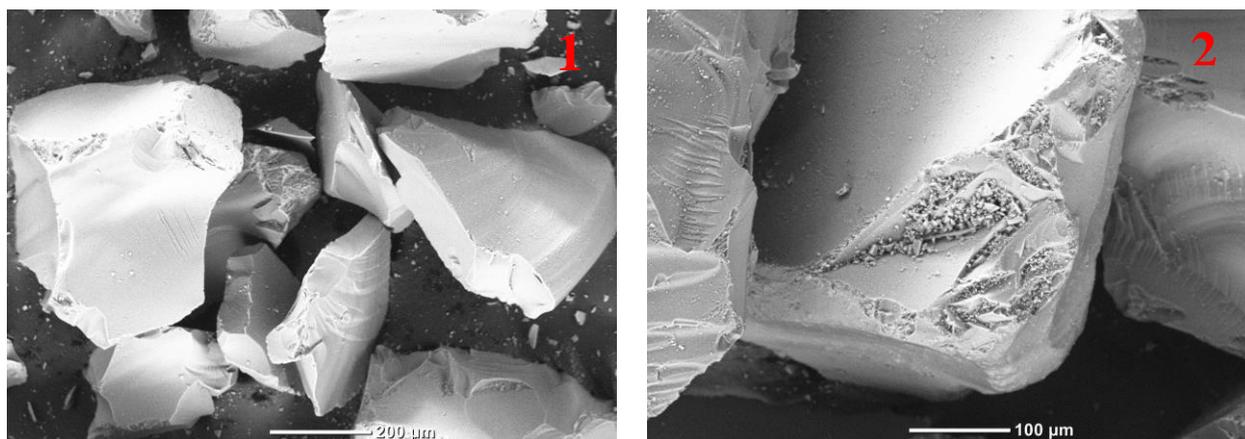


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов: 1) носитель SiO_2 , 2) NiMo/SiO₂

Результаты рентгенофазового анализа образцов приведены на рис. 2. На рентгенограмме SiO_2 четко наблюдается наличие одного широкого рефлекса в области угла $2\Theta \approx 23^\circ$, что указывает на наличие в образце фазы кристобалита (PDF №00-039-1425). Рентгенограмма каталитического композита практически рентгеноаморфна, кроме наличия ряда неидентифицированных слабоинтенсивных рефлексов в области углов $2\Theta \approx 17; 20; 24^\circ$.

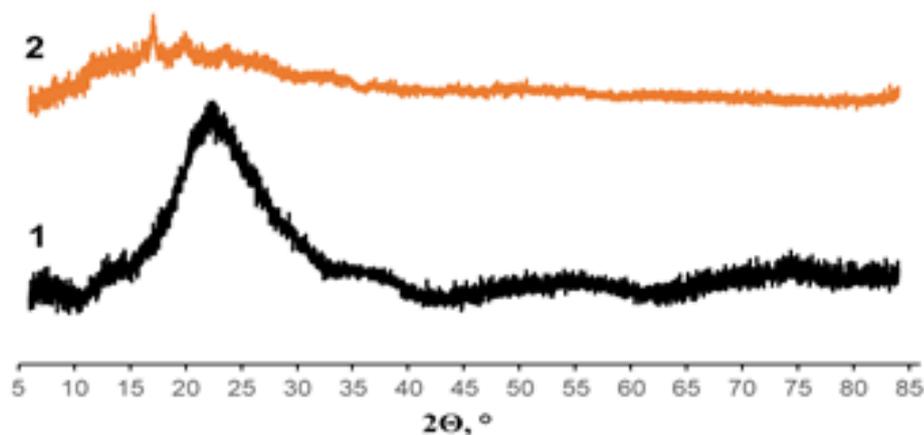


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: 1 – SiO_2 , 2 – NiMo/SiO_2

Заключение

В результате проделанной работы были получены NiMo-содержащие каталитические композиты на основе оксида кремния. С привлечением ряда инструментальных методов исследованы физико-химические свойства синтезированных композитов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Singh R., Kunzru D., Sivakumar S. Enhanced catalytic activity of ultrasmall NiMoW trimetallic nanocatalyst for hydrodesulfurization of fuels // *Fuel*. – 2021. – Vol. 288. – P. 119603.
2. Виноградов Н.А., Тимошкина В.В., Цилимбаева Е.А., Засыпалов Г.О., Пимерзин А.А., Глотов А.П. Сульфидные CoPMoV-катализаторы на основе природных нанотрубок галлаузита в гидропревращении дибензтиофена и нафталина // *Нефтехимия*. – 2023. – № 4. – С. 524–533.
3. Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Самсонов М.В., Моисеев А.В., Пимерзин А.А. Гидроочистка смесей прямогонной дизельной фракции с газойлями коксования на модифицированных Co(Ni)-Mo/ Al_2O_3 катализаторах // *Российский химический журнал*. – 2016. – № 2. – С. 25–32.
4. Пинаева Л.Г., Климов О.В., Казаков М.О., Носков А.С. Развитие катализаторов гидропроцессов нефтепереработки // *Катализ в промышленности*. – 2020. – № 5. – С. 391–406.
5. Kazakov M.O., Kazakova M.A., Vatutina Yu.V., Larina T.V., Chesalov Yu.A., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Klimov O.V., Noskov A.S. Comparative study of MWCNT and alumina supported CoMo hydrotreating catalysts prepared with citric acid as chelating agent // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 357. – P. 221–230.
6. Akimov A.I.S., Zhiron N.A., Barbashin Ya.E., Gerasimov E.Yu., Akimov A.S. Synthesis and properties of systems based on Ni- and isopolymolybdate-containing compounds and metastable aluminum oxides // *ChemChemTech*. – 2023. – Vol. 66. – P. 85–91.

УДК 661. 77

**Синтез новых дифенилфосфонометилпроизводных на основе
2,4-дициклогексилгликолурила и 2,4-добензилгликолурила**Г.О. Сысоев, С.И. Горбин

Научный руководитель: к.х.н. В.С. Мальков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050E-mail: gleb_susoev@mail.ru**Synthesis of novel diphenylphosphonomethyl derivatives based on
2,4-dicyclohexylglycoluril and 2,4-dibenzylglycoluril**G.O. Sysoev, S.I. Gorbin

Scientific Supervisor: Ph.D. V.S. Malkov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: gleb_susoev@mail.ru

Abstract. This work describes the synthesis of novel organophosphorus compounds *N*-mono diphenylphosphonomethyl and *N,N'*-bisdiphenylphosphonomethyl derivatives of *N'',N''*-dicyclohexylglycolurils and *N'',N''*-dibenzylglycolurils by reacting benzaldehyde, triphenylphosphite and 2,4-dicyclohexylglycoluril or 2,4-dibenzylglycoluril in the presence of an acid catalyst according to the three-component Birum-Oleksyszyn reaction. The synthesis of 2,4-dicyclohexylglycoluril has been described for the first time. The structures of the obtained compounds were characterized by NMR spectroscopy and melting points.

Key words: organophosphorus compounds, 2,4-dicyclohexylglycoluril, 2,4-dibenzylglycoluril, Birum-Oleksyszyn reaction.

Введение

Одной из важнейших задач органической химии в настоящее время является синтез веществ, проявляющих фармакологическую и биологическую активность. Пригодными субстратами для таких исследований являются вещества, имеющие в своей структуре гетероатомы, такие как кислород, азот, фосфор, серу. Бициклические бисмочевины, известные также, как гликолурилы – субстраты, состоящие из двух фрагментов мочевины и глиоксаля или их производных. Эти вещества нашли широкое применение в качестве модификаторов, используются в бытовой химии, военной промышленности и имеют фармакологическое действие. Наиболее известным соединением этого класса является тетраметилгликолурил, известное как Мебикар. Данное вещество применяется в качестве дневного транквилизатора [1]. Синтетический интерес представляет введение фосфонатной группы в молекулу гликолурила через атом углерода, непосредственно связанного с азотом. Для таких целей отлично подходит трехкомпонентный вариант реакции Бирума-Олексизна. Мы уже сообщали об успешной реализации такого подхода в работе [2].

Целью данной работы является синтез новых *N*-моно-дифенилфосфонометилпроизводных и *N,N'*-бис-дифенилфосфонометилпроизводных *N'',N''*-дициклогексилгликолурилов и *N'',N''*-добензилгликолурилов *one – pot* путем взаимодействия 2,4-дициклогексилгликолурила и 2,4-добензилгликолурила, трифенилфосфита и бензальдегида.

Экспериментальная часть

Синтез 2,4-добензилгликолурила [3]: Смесь 1,3-добензилмочевины **1** (4,18 г, 0,0174 моль) и 4,5-дигидроксиимидазол-2-она **2** (3,08 г, 0,0261 моль) растворяют в метаноле (70 мл) и добавляют по каплям 35%-ную HCl (0,261 мл). Суспензию нагревают с обратным холодильником до полного растворения реакционной смеси. Синтез ведут 5,5 часов. После

охлаждения до комнатной температуры продукт осаждают медленным добавлением небольшого количества воды. Суспензию оставляют при +2 °С на 12 часов, а затем добавляют повторно воду, осадок собирают фильтрованием и промывают водой. Сырой продукт кипятят в воде при перемешивании в течение часа. Суспензию собирают фильтрованием и промывают водой. Кристаллический продукт **3** выделяют с выходом 87 %. Температура плавления 180 °С (рис. 1).

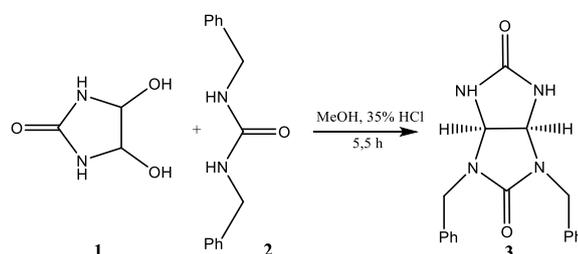


Рис. 1. Схема синтеза 2,4-дибензилгликолурила

Синтез 2,4-дициклогексилгликолурила: К смеси 1,3-дициклогексилмочевины **4** (6,42 г, 0,0287 моль) и 4,5-дигидроксиимидазол-2-она **1** (5,07 г, 0,043 моль) в метаноле медленно добавляют 35%-ную HCl (0,43 мл). Смесь нагревают до кипения с обратным холодильником в течение 5,5 часов. После охлаждения до комнатной температуры полученный продукт осаждают медленным добавлением воды. Суспензию оставляют при +2 °С на 12 часов, а затем добавляют повторно воду, осадок собирают фильтрованием и промывают водой. Сырой продукт кипятят в воде при перемешивании в течение часа. Суспензию собирают фильтрованием и промывают водой. Кристаллический продукт **5** выделяют с выходом 89 %. Температура плавления 204 °С (рис. 2).

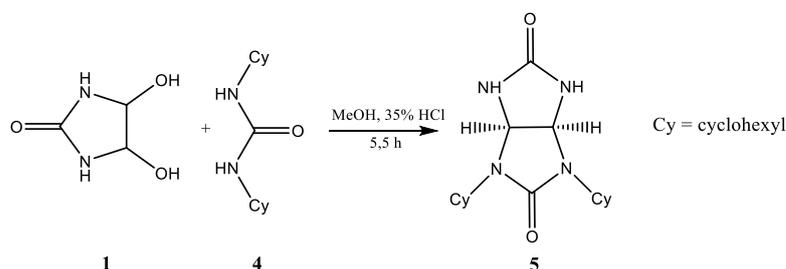


Рис. 2. Схема синтеза 2,4-дициклогексилгликолурила

Общий метод синтеза дифенилфосфонометилпроизводных диметилгликолурилов **6**, **7**:

К соответствующему 2,4-дициклогексилгликолурилу или 2,4-дибензилгликолурилу **3**, **5** (0,001 моль) в сухом ацетонитриле (6 мл) в атмосфере аргона вносят бензальдегид (0,002 моль), трифенилфосфит (0,002 моль) и добавляют каталитическое количество метансульфоновой кислоты (MSA, 10 мольн. %). Реакционную смесь нагревают до температуры кипения и выдерживают в течение 4 часов. Окраска реакционной смеси в обоих синтезах изменялась с прозрачной до коричневой. По окончании синтеза из реакционной смеси отгоняют растворитель при пониженном давлении, маслянистый осадок растворяют в 20 мл толуола и промывают 5 %-ным водным раствором NaOH (3×10 мл), затем NaHSO₃ (3×20 мл), после, водой (3×20 мл). Органическую фазу сушат над Na₂SO₄, затем концентрируют при пониженном давлении. Полученные продукты **6** и **7** были выделены в виде смеси диастереомеров и представляют собой масла желтоватого цвета. Суммарный выход по моно – и ди – замещенным продуктам для 2,4-дибензилгликолурила (**3**) составил 18 %; для 2,4-дициклогексилгликолурила (**5**) – 24 % (рис. 3). Индивидуальные диастереомеры соединений **6** и **7** не выделяли.

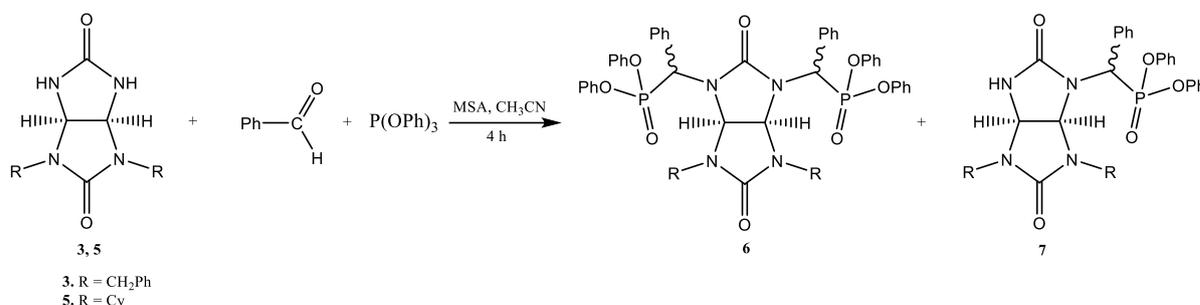


Рис. 3. Синтез моно – и дивалентных фосфонатпроизводных гликолурилов **6, 7**

Результаты

Структуры соединений **3, 5** были подтверждены методом ЯМР – спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C.

2,4-добензилгликолурил (3): серовато – белые кристаллы, выход 87 %. ¹H: (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 4,04 (d, J = 15.5 Hz, 2H, CH₂Ph), 4.64 (d, J = 15.5 Hz, 2H, CH₂Ph), 5.06 (s, 2H, CH – CH), 7.39 – 7.20 (m, 10H, CH_{arom}), 7.67 (s, 2H, NH). ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 44.46 (CH₂Ph), 65.68 (CH), 127.46 (Ph), 127.69 (Ph), 128.17 (Ph), 128.99 (Ph), 137.90 (Ph), 157.81 (C = O), 161.44 (C = O).

2,4-дициклогексилгликолурил (5): белые кристаллы, выход 89 %. ¹H: (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 1.16 – 0.97 (m, 4H, CH₂), 1.32 – 1.17 (m, 5H, CH₂), 1.51 – 1.39 (m, 1H, CH₂), 1.52 (s, 2H, CH₂), 1.61 (dt, J = 13.2, 3.9 Hz, 3H, CH₂), 1.76 – 1.67 (m, 5H, CH₂), 3.31 (s, 1H, CH_{Cy}), 3.43 (s, 1H, CH_{Cy}), 5.28 (s, 1H, CH-CH), 5.58 (d, J = 8.0 Hz, 1H, CH-CH), 7.43 (s, 2H, NH). ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 24.93 (CH₂), 26.04 (CH₂), 32.00 (CH₂), 51.93 (CH_{Cy}), 64.86 (CH), 157.07 (C = O), 161,85 (C = O).

Заключение

Таким образом, синтезированные N-моно-дифенилфосфонометилпроизводные и N,N'-бис-дифенилфосфонометилпроизводные 2,4-добензилгликолурила и 2,4-дициклогексилгликолурила образуются в описанных условиях с выходами от 18 % до 24 % соответственно.

Полученные результаты демонстрируют подход к синтезу новых фосфонатных производных 2,4-дициклогексилгликолурила и 2,4-добензилгликолурила с помощью реакции Бирума–Олексызна.

Впервые был получен и описан 2,4-дициклогексилгликолурил.

Список литературы

1. Зимакова Е.И., Карпов А.М., Камбург Р.А. Влияние мебикара на физическую и психическую работоспособность : реферат. – Казань : КГМУ, 1982. – Т. 59 – 61 с.
2. Gorbin S.I., Bakibaev A.A., Tuguldurova V.P., Kotov A.V., Sysoev G.O and other. Synthesis of Novel Phosphorus-Containing Derivatives of 1,3,4-Trimethylglycoluril via the Birum–Oleksyszyn Reaction // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24 (17082). – P. 1–15.
3. Havel. V., Svec J., Wimmerova M, Dusek M., Pojarova M., Sindelar V. Bambus[n]urils: a New Family of Macrocyclic Anion Receptors // Organic Letters. – 2011. – Vol. 13, No. 15. – P. 4000–4003.

Модификация астралена с целью получения фотоотверждаемого полимерного композитаВ.Е. Тарасов

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Ю.Э. Бурункова
Национальный исследовательский университет ИТМО,
Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Кронверкский, 49А, 197101

E-mail: vetarasov@itmo.ru**Modification of astralene to obtain a photocurable polymer composite**V.E. Tarasov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. J.A. Burunkova
ITMO University, Russia, Saint-Petersburg, Kronverksky str., 49A, 197101

E-mail: vetarasov@itmo.ru

Abstract. *In this work, we studied the possibility of modifying carbon multi-walled nanoparticles - astralenes, in order to obtain an anisotropic optical medium based on an acrylate copolymer. During the study, a two-stage method for the functionalization of astralenes was developed, consisting of an oxidation stage and a stage of addition of an organic substituent to the surface of the particles. The properties of modified particles have been studied. Based on the obtained particles, acrylate monomers and Irgacure 784 photoinitiator, composite films were obtained. The introduction of astralenes improves the thermal and mechanical properties of the polymer material.*

Key words: *Astralene, acrylates, polymer optical medium.*

Введение

Полимерные оптические композиты являются важной составляющей производства различных оптических приборов и систем. Их важнейшими преимуществами являются технологичность по сравнению с неорганическими материалами и возможность широкой функционализации, посредством введения различных добавок. В то же время, существует ряд факторов, ограничивающих применимость данного класса материалов, а именно, более низкие термические и механические характеристики, которые, однако, можно улучшить при введении в полимерную матрицу различных частиц, например, углеродных структур. В работе [1] показана возможность повышения термических свойств защитных полимерных покрытий углеродными многослойными тороидальными наночастицами – астраленами. Определяющим условием получения такого композитного материала является совместимостью компонентов. Так, углеродные структуры имеют склонность к образованию агрегатов в органических средах, в том числе полимерных. Повышение совместимости углеродных частиц и полимерной матрицы может быть достигнуто путем модификации поверхности частиц [2]. При выборе вещества, используемого в качестве модифицирующего агента, важным является ряд факторов: стереохимический эффект присоединяемого заместителя, его доступность, и возможность оказывать влияние на систему сопряженных связей поверхностного слоя модифицируемых частиц.

Целью данной работы является разработка методики модифицирования частиц астраленов для получения фотоотверждаемого оптического композита на основе акрилатных мономеров.

Экспериментальная часть

Материалом для создания полимерной матрицы является смесь трех акрилатных мономеров, способных образовывать сетчатую структуру, а также титаноценовый фотоинициатор Irgacure 784 (CAS No. 125051-32-3). Модифицирующей добавкой выступают

углеродные наночастицы – астралены (US 9,090,752 B2 2015 Jul 28). Для модификации поверхности астраленов использованы: серная кислота, перманганат калия, диизопропилэтиламин, хлористый метилен, прокаина гидрохлорид, нитрит натрия, соляная кислота, этиловый спирт, дистиллированная вода.

В ходе исследования была разработана двухстадийная методика модификации поверхности астраленов. На первом этапе частицы подвергались окислительной обработке в условиях межфазного катализа [3]. Органической фазой являлся хлористый метилен, в качестве водной фазы был использован насыщенный раствор перманганата калия в серной кислоте ($\text{pH} = 1$). В роли катализатора использован диизопропилэтиламин. Второй этап модификации астраленов заключался во взаимодействии частиц с диазониевой солью, полученной из прокаина. В результате, по местам локализации кислородсодержащих групп на поверхности частиц происходит присоединение массивного органического заместителя.

Модифицированные астралены были исследованы методами трансмиссионной электронной микроскопии, термогравиметрии, Раман-спектроскопии, ИК-спектроскопии.

Далее, суспензия модифицированных астраленов была введена в смесь акрилатных мономеров в различных концентрациях: 0,01; 0,05; 0,1 % от массы мономеров. После введения раствора инициатора и удаления растворителей, была произведена фотополимеризация полученных смесей под действием лазера с длиной волны $\lambda = 532$ нм.

Влияние частиц астраленов на процесс полимеризации исследовано методом ИК-спектроскопии по уменьшению интенсивности полосы поглощения 1640 см^{-1} , характерной для связи $\text{C} = \text{C}$. Термические свойства полимерных композитов исследованы методом термогравиметрии, методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлена температура стеклования, механические свойства изучены методом «сжатие-восстановление» при различных условиях нагружения. Доля сетчатой структуры в образцах композита установлена путем растворения остаточных мономеров и линейных полимеров хлористым метиленом. Прозрачность композитов исследована при помощи УФ-спектроскопии.

Результаты

Установлено, что окислительный этап модификации астраленов приводит к уменьшению содержания аморфного углерода в составе образцов, а также увеличивает количество кислородсодержащих групп. Взаимодействие частиц астраленов с солями диазония приводит к образованию ковалентной связи между остатком молекулы прокаина и углеродной частицей. Модификация поверхности приводит к снижению термической стабильности частиц астраленов. Однако, позволяет равномерно распределить частицы в объеме мономеров.

Установлено, что частицы астраленов не оказывают существенного влияния на процесс полимеризации смесей акрилатных мономеров (рис. 1). Введение частиц приводит к повышению термических и механических свойств. Образцы пленок, содержащие астралены в количестве 0,01 и 0,05 % от массы мономеров, характеризуются прозрачностью, сопоставимой с исходным полимером: ~90 %. Введение 0,1 % мас. астраленов приводит к снижению пропускания пленки композита до ~80 %.

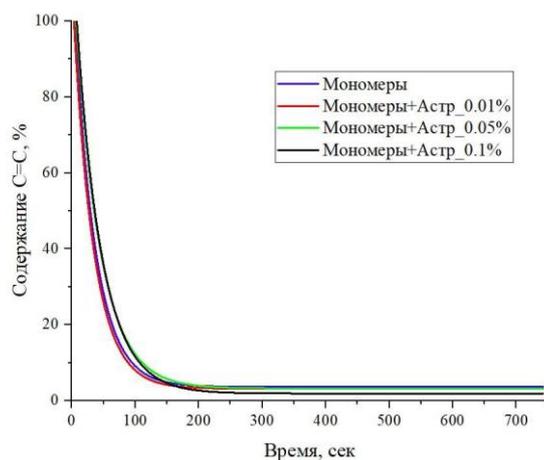


Рис. 1. Скорость полимеризации исследуемых образцов

Заключение

В результате проведенных исследований была показана возможность модификации частиц астраленов с целью получения фотоотверждаемого оптического композита на основе акрилатных мономеров. Полученный композит характеризуется улучшенными термическими и механическими свойствами по сравнению с исходным сополимером.

Список литературы

1. Иванов А.В., Столяров С.О., Дементьев Ф.А., Фेरүлев А.П. Исследование эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий на основе эпоксидных смол, модифицированных астраленами // Пожаровзрывобезопасность. – 2020. – Т. 29, № 1. – С. 55–68.
2. Voss E., Vigolo B., Medjahdi G., Hérolde C., Marêché, J.-F., Ghanbaja J., Le Normand F., Mamane V. Covalent functionalization of polyhedral graphitic particles synthesized by arc discharge from graphite. Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 19, № 7. – P. 5405–5410.
3. Гаврилов Ю.В., Москвичев С.С. Окисление углеродных нанотрубок в условиях межфазного катализа // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – № 5. – С. 106–108.

УДК 66-543

Современные аспекты бамбусурилов: структура, свойства и перспективы применения

Ф.Ф. Тарихов, А.Н. Гуслияков, А.Е. Ухов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: farkhad.tarikhov@nu.edu.kz

Modern aspects of Bambusurils: structure, properties and application prospects

F.F. Tarikhov, A.N. Guslyakov, A.E. Ukhov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.Yu. Mikhailov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: farkhad.tarikhov@nu.edu.kz

Abstract. *The study provides a review of recent research on bambusurils, a class of macrocyclic compounds with outstanding properties in the fields of molecular recognition and materials chemistry. Methods for synthesis, functionalization, and key characteristics of bambusurils are reviewed, including their ability to form inclusions with various guest molecules. This article summarizes current research, highlighting the importance of bambusurils in various fields of modern chemistry and materials science.*

Key words: *bambusurils, macrocyclic molecules, functionalization.*

Введение

Бамбусурилы представляют собой класс макроциклических химических соединений, разработанных для своего рода хозяин-гостевой химии. Эти молекулы состоят из циклических структур, образованных многократным воссоединением амидных групп. Бамбусурилы получили свое название в связи с их структурным сходством с бамбуковыми кольцами.

Одним из наиболее интересных свойств бамбусурилов является их высокое сродство к катионным частицам, таким как ионы аммония и щелочных металлов. Это привело к их использованию в различных приложениях для измерения и разделения, таких как обнаружение взрывоопасных соединений или удаление тяжелых металлов из загрязненной воды.

Данная работа [1] рассматривает основные принципы синтеза и свойства бамбусурилов. Она описывает их способность к образованию комплексов с различными гостевыми молекулами, включая ионы и нейтральные соединения. Также обсуждаются потенциальные приложения в области химии и материалов.

Авторы в следующей публикации фокусируются на современных методах синтеза функциональных бамбусурилов и их приложениях в химии. Обсуждаются различные стратегии функционализации, чтобы придать бамбусурилам новые свойства, а также потенциальные перспективы в области молекулярного распознавания и технологии [2].

Следующая статья [3] рассматривает вопросы синтеза, молекулярного распознавания и катализа в контексте бамбусурилов. Она подчеркивает их роль в различных супрамолекулярных системах и обсуждает прогресс в использовании бамбусурилов в качестве катализаторов.

Экспериментальная часть

Синтез бамбусурилов:

Метод Кьюитта:

Один из наиболее распространенных методов синтеза бамбусурилов. Он включает конденсацию дикарбоновых кислот или их предшественников с аминокислотами в присутствии кислотного катализатора.

Метод синтеза через кинетически управляемые продукты:

В этом методе осуществляется выбор конкретного продукта реакции за счет управления кинетикой реакции, что позволяет синтезировать конкретные бамбусурилы.

Синтез в условиях суспензии:

Метод синтеза бамбусурилов в суспензии предусматривает реакцию кетонов с формальдегидом в присутствии катализатора, что приводит к образованию макроциклических структур.

Результаты

Функционализация бамбусурилов:

Функционализация бамбусурилов ароматическими группами может изменить их химические свойства и улучшить взаимодействие с определенными классами гостевых молекул, также может быть достигнута с использованием разнообразных химических реагентов, что позволяет модифицировать их структуру.

В физико-химическом анализе бамбусурилов могут использоваться различные методы для изучения их структуры, свойств и взаимодействий с другими молекулами. Для подробного обзора методов синтеза бамбусурилов и их функционализации, могут быть применены методы, таких как спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ для подтверждения структуры.

Исследование ИК-спектров бамбусурилов требуется для анализа функциональных групп и молекулярного распознавания, а ЯМР-спектроскопия для определения конформаций и взаимодействий в молекуле.

Эти методы и подходы представляют собой активно исследуемую область, и их дальнейшее развитие может привести к новым функциональным материалам и приложениям.

ИК-спектр бамбус[6]урила представлен на рис.1 и показывает пики поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп, присутствующих в молекуле.

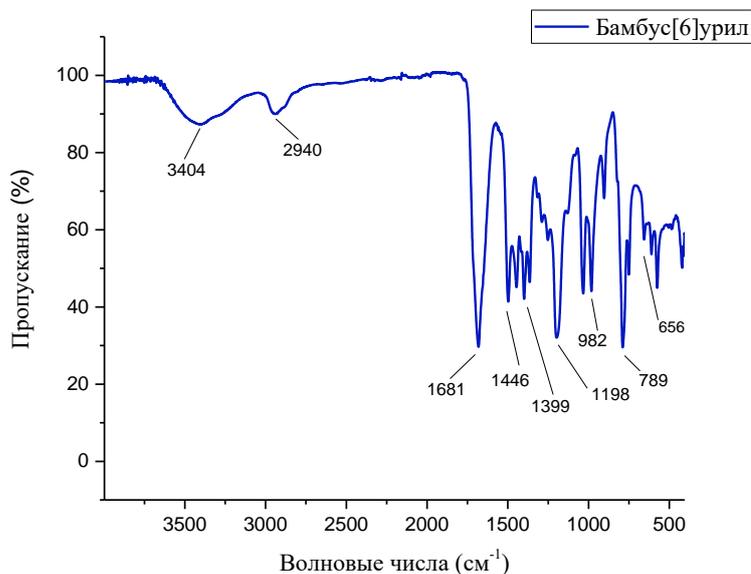


Рис. 1. ИК-спектр бамбус[6]урила

Некоторые из характерных пиков ИК-поглощения, которые можно наблюдать в спектре бамбусурила, включают:

- широкий пик при 3404 см^{-1} соответствует валентному колебанию связей N-H в карбамидных группах гликолуриловых звеньев;
- пик при 2940 см^{-1} соответствует валентному колебанию связей CH в метиленовых мостиках;
- пик при 1681 см^{-1} , который соответствует валентному колебанию карбонильных (C = O) групп в карбамидных звеньях гликолурила.

• пик при 982 см^{-1} соответствует связи N-H, а при 1446 см^{-1} – группе CN_3 . Мы обнаружили связи CN при 789 см^{-1} и 656 см^{-1} .

Помимо карбонильных валентных колебаний, бамбусурилы могут проявлять и другие виды колебаний в ИК-спектре, такие как деформационные колебания групп CN_2 и неплоские деформационные колебания ароматического кольца. Эти колебания могут проявляться в виде широких полос в области $1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$.

Эти методы и подходы представляют собой активно исследуемую область, и их дальнейшее развитие может привести к новым функциональным материалам и приложениям.

Заключение

Бамбусурилы имеют большие циклические структуры, обычно содержащие повторяющиеся амидные группы.

Они обладают способностью образовывать включения или комплексы с молекулами гостями внутри своей полости. Это свойство делает их интересными для использования в различных областях, включая молекулярное распознавание и построение химических сенсоров. Некоторые исследователи рассматривают бамбусурилы в качестве потенциальных компонентов для доставки лекарственных веществ в организм, используя их свойства взаимодействия с гостевыми молекулами.

Бамбусурилы способны формировать внутренние водородные связи с гостевыми молекулами, что является основой для образования комплексов.

Исследования в области бамбусурилов часто связаны с разработкой новых материалов, катализаторов, сенсоров и других функциональных систем, основанных на их уникальных химических свойствах.

В современной науке разрабатываются новые стратегии синтеза и функционализации бамбусурилов для расширения их применимости в различных областях химии.

Список литературы

1. Fiala T., Ludvikova L., Heger D., Svec J., Slanina T., Vetrakova L., Babiak M., Necas M., Kulhanek P., Klan P., Sindelar V. Bambusuril as a One-Electron Donor for Photoinduced Electron Transfer to Methyl Viologen in Mixed Crystals // *Journal of the American chemical society*. – 2017. – Vol. 139, № 7. – P. 2597–2603.
2. Yawer M.A., Havel V., Sindelar V. A Bambusuril Macrocyclic that Binds Anions in Water with High Affinity and Selectivity // *Angewandte Communications Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – P. 276–279.
3. Jasíková L., Rodrigues M., Lapešová J., Lízal T., Sindelar V., Roithová J. Bambusurils as a mechanistic tool for probing anion effects // *Faraday discussions*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. – 2019. – Vol. 220. – P. 58–70.

Разработка и исследование фотоотверждаемых суспензий на основе Al_2O_3 А.И. Темиргалиев, Я.Ю. Верхошанский, Д.А. Ткачев

Научный руководитель: д.т.н. И.А. Жуков

Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: temirgaliev1al@yandex.ru**Development and research of photo-curable suspensions based on Al_2O_3** A.I. Temirgaliev, Y.Y. Verkhoshanskiy, D.A. Tkachev

Scientific Supervisor: Dr. I.A. Zhukov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: temirgaliev1al@yandex.ru

Abstract. *In this study, the curing behavior of alumina-based slurry with varying ceramic-to-polymer ratios and different mixing methods was studied. Green bodies were produced via 3D-printing using an SLA method. The density and occurring during the sintering process shrinkage were measured. The curing depth and the dynamic viscosity were investigated in order to determine the most optimal procedure for creation of 70 wt. % alumina-based slurry.*

Key words: 3D printing, cure depth, Al_2O_3 .

Введение

Аддитивное производство, также известное как 3D-печать, предлагает большое количество применений в автомобильной, медицинской, аэрокосмической и прочих областях [1]. Изделия разных форм и размеров из многих материалов, таких как полимеры, металлы и сплавы, композиты и керамики могут быть получены аддитивными методами. В последние годы применение керамических материалов в аддитивных технологиях значительно возросло. Керамические материалы показывают высокую производительность благодаря своим механическим характеристикам. Среди них особенно выделяются оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид циркония (ZrO_2) и композиты на их основе. Высокие термические, механические и электрические свойства данных материалов позволяют использовать их в аэрокосмической, энергетической, микроэлектронной областях и в качестве биоматериалов. Сейчас керамические изделия в основном производятся общепринятыми методами, такими как прессование и литье под давлением [2]. Несмотря на это, объекты сложной формы можно получить только с помощью время- и ресурсозатратных процессов, в результате которых расходуется значительное количество материала. Аддитивные технологии решают эту проблему, производя детали, требующие минимальной обработки, но в то же время имеют ряд недостатков – в процессе удаления связующего и спекания могут образовываться микротрещины и дефекты, ухудшающие механические характеристики материала [3]. В связи с этим целью данной работы является разработка и исследование керамического материала для стереолитографической 3D печати.

Экспериментальная часть

Для подготовки керамической суспензии для стереолитографической 3D печати использовался керамический порошок марки ВК95-1 («ОМЕГА», Россия, г. Йошкар-Ола) на основе $\alpha-Al_2O_3$ с добавлением системы $SiO_2-MgO-CaO$. Наличие добавок в виде SiO_2 , MgO и CaO способствует формированию стеклофазы по границам зерен и образованию тройных соединений системы $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ которые способствуют снижению температуры спекания. Также для модификации поверхности порошка и в последствии снижении вязкости

суспензий использовалась диспергирующая добавка (ВУК-111) на основе сложного эфира фосфорной кислоты.

Добавка вводилась в среде спирта с последующим перемешиванием в планетарной мельнице в течение 15 минут при частоте вращения 14 Гц с мелющими телами из ZrO_2 в соотношении 3:1 от массы порошка для равномерного распределения диспергирующей добавки. После перемешивания порошок высушивали при 80 °С в течении суток. После извлечения из печи материал был просеян.

В качестве фотополимерного связующего использовался состав на основе диметакрилового олигоэфира, диметакрилового олигогликоля, метакрилового (фенил) эфирного мономера, олигоуретан диметакрилата и 2 масс. % фотоинициатора радикальной полимеризации 2,2-диметокси 2-фенил ацетофенона (коммерческое название Irgacur 651).

Исследования динамической вязкости получаемых суспензий проводили в зависимости от метода замешивания и содержания порошкового материала.

Также для определения параметров печати были исследованы параметры полимеризации с дальнейшим аппроксимированием по закону Бера-Ламберта. Для печати образцов использовался фотополимерный 3D-принтер Photon Mono X с интенсивностью ультрафиолетового излучения 6,5 мДж/см².

Результаты

На рисунке 1 приведены результаты измерений глубины отверждения (рис. 1а) и динамической вязкости суспензий варьируемого состава (рис. 1б), полученных с использованием различных методов на основе исходной смолы с варьируемым содержанием порошков ВК-95-1, где: Мод – использовался модифицированный порошок ВК-95-1; УЗ – проведена ультразвуковая обработка; вакуум – проведено вакуумирование; МА – перемешивание исходных материалов проводилось в планетарной мельнице с телами из ZrO_2 течение 30 минут с частотой вращения 30 Гц.

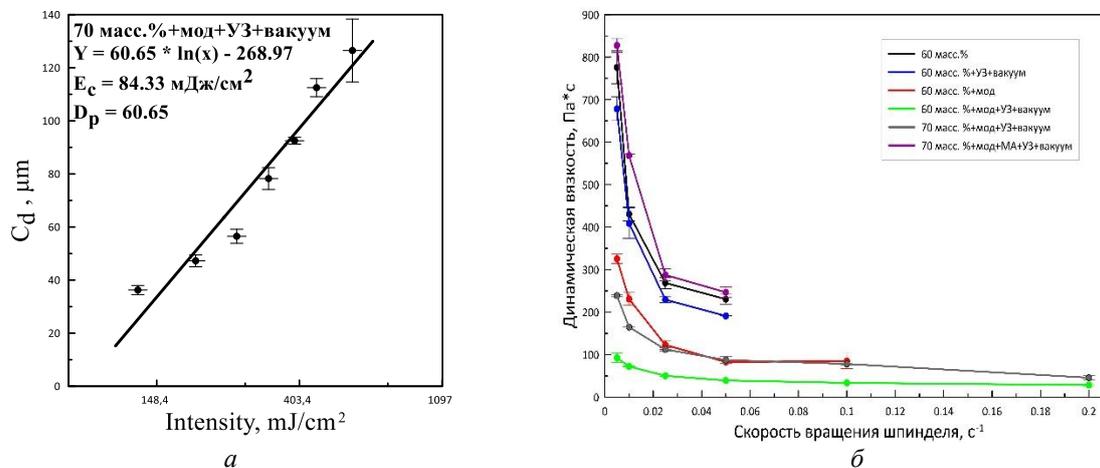


Рис. 1. Результаты измерения глубины отверждения (а) и динамической вязкости (б)

Согласно графикам, представленным на рисунке 1, вязкость полученных суспензий при низких скоростях сдвига (до 0,01 об/с) варьируется от ~100 Па·с до ~900 Па·с. Таким образом, с точки зрения реологических свойств, наиболее оптимальный метод получения фотополимеризуемой суспензии, содержащей до 70 масс. % Al_2O_3 состоит из следующих ключевых этапов:

1) модификация исходного порошкового материала путем введения 3 масс. % диспергирующей добавки ВУК-111;

2) смешивание модифицированного порошкового материала с использованием верхнеприводной мешалки путем постепенного добавления порошка в связующее в ходе непрерывного перемешивания;

3) ультразвуковая обработка полученной суспензии с частотой 40 кГц в течение 15 минут;

4) вакуумирование суспензии в течении 2 часов.

Так как конечная плотность изделий напрямую зависит от содержания порошкового материала, для дальнейшей печати был выбран состав с содержанием 70 масс. % керамического порошка. Так были напечатаны и спечены образцы в виде цилиндров и балок (рис. 2). По результатам исследования образцов после спекания усадка в направлении Ох/Оу составила ~21,5 % и ~28,3 % для направления Oz; плотность составила ~3,3 г/см², что является 89 % от теоретической.



Рис. 2. Спеченные образцы в виде цилиндра и балки

Заключение

В результате исследования были изготовлены и изучены образцы на основе порошка марки ВК95-1, плотность которых после спекания составила 89 % от теоретической. Полимеризация осуществлялась с варьируемым временем воздействия УФ-излучения. Рассчитанное значение E_c для состава с 70 масс. % порошка составило ~84 мДж/см². Установлено, что перемешивание суспензии с использованием верхнеприводной мешалки с дополнительной обработкой ультразвуком с последующей вакуумацией положительно влияет на реологические характеристики керамических суспензий. Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00724, <https://rscf.ru/project/23-29-00724/>

Список литературы

1. Bhatia A., Sehgal A.K. Additive manufacturing materials, methods and applications: a review // Materials Today: Proceedings. – 2023. – Vol. 81. – P. 1060–1067.
2. Matizamhuka W. Advanced ceramics - the new frontier in modern-day technology – Part I // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2018. – Vol. 118, № 7. – P. 757–764.
3. Zhang L., Huang J., Xiao Z., He Y., Liu K., He B., Xiang B., Zhai J., Kong L. Effects of debinding condition on microstructure and densification of alumina ceramics shaped with photopolymerization-based additive manufacturing technology // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48, № 10. – P. 14026–14038.

УДК 691.175.5/.8 + 669.891

**Получение материалов для восстановления костных тканей
на основе гидроксиапатита и альгината натрия**

С.Д. Титова, В.А. Билль, Р.Т. Садыков

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: sofat0581@gmail.com**Preparation of materials for bone tissue restoration
based on hydroxyapatite and sodium alginate**

S.D. Titova, V.A. Bill, R.T. Sadykov

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: sofat0581@gmail.com

Abstract. The paper describes the synthesis of a composite material based on sodium alginate and hydroxyapatite and the study of their surface morphology and phase composition.

Key words: composite, sodium alginate, hydroxyapatite, morphology, phase composition

Введение

В настоящее время проблема восстановления костных тканей является одним из ключевых вопросов современной медицины [1]. Повреждение или потеря костной ткани в результате вмешательств в организм и травм, может существенно ухудшить качество жизни пациента. Один из перспективных подходов к решению этой проблемы - использование композиционных материалов в виде имплантатов [1]. Под эту роль хорошо подходит соединение альгината натрия и гидроксиапатита. Альгинат натрия (АН) обладает низкой токсичностью, биосовместимостью и, так же, он биоразлагаем, поэтому хорошо подходит для использования в медицине [1]. Гидроксиапатит (ГА) в большом количестве присутствует в костной ткани, способствует osteoconductive и повышению механических характеристик. Данный материал уже применяется в биомедицине. [2] Поэтому использование альгината натрия и гидроксиапатита для исследований в области синтеза материала для восстановления костных тканей имеют большую актуальность в современном медицинском материаловедении. Целью данной работы является синтез нового материала на основе альгината натрия и гидроксиапатита для восстановления костных тканей и исследование морфологии поверхности и фазового состава.

Экспериментальная часть

Синтез образцов ГА [3] проводили по следующей методике (1):



Растворы нитрата кальция (0,5 моль/л) и гидрофосфата аммония (0,3 моль/л) смешали в стакане. pH был отрегулирован до 10–11 путем добавления раствора гидроксида аммония (25 %). Смесь нагрели в микроволновой печи при мощности 110 Вт и довели до кипения при 100 °С. Осадку дали созреть в растворе в течении 48 часов. Осадок отфильтровали и высушили в сушильном шкафу при 110 °С в течение 20 часов. Затем его поместили в муфельную печь при 300 °С на 2 часа. Раствор альгината натрия (1 %) и полученный гидроксиапатит были смешаны для получения четырех композитных образцов с различным массовым соотношением (табл.1).

Состав композиционных материалов

Образец	АН:ГА 90:10	АН:ГА 80:20	АН:ГА 70:30	АН:ГА 60:40
p-p АН, масс %	90	80	70	60
ГА, масс %	10	20	30	40

Морфологию полученных композитов исследовали с помощью системы с электронным и сфокусированным ионным пучком Quanta 200 3D при напряжении 5 кВ.

Фазовый состав и структурные параметры образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава провели с использованием баз данных PDF 2.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения образцов, представленных на анализ, регистрировались в диапазоне $370\text{--}6000\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27 (на приставке "Алмаз на КРС-5"), $D = 4\text{ см}^{-1}$, 128 накоплений.

Результаты

Исследование морфологии поверхности показало, что частицы ГА представляют собой агломераты неправильной формы со средним размером 29 мкм и в композиционных материалах показатель не изменяется (рис. 1).

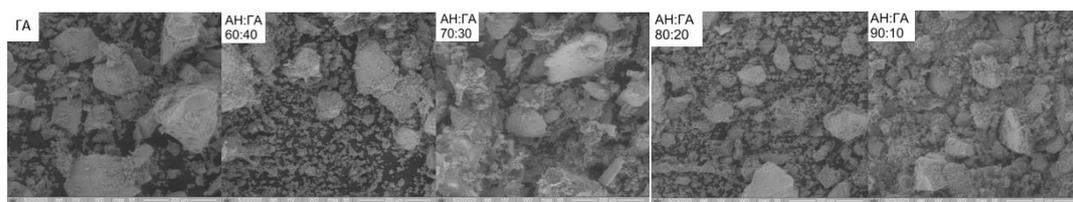


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности чистого ГА и композитов АН:ГА 60:40, АН:ГА 70:30, АН:ГА 80:20, АН:ГА 90:10

Исследование компонентного состава не показало образование новых связей или эффектов от изменения массового соотношения АН:ГА. Спектры образцов представлены полосами характерными для валентных колебаний фосфатных групп в области 1054 см^{-1} , гидроксильных групп в области $3300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, карбоксильных групп в области $1610\text{--}1330\text{ см}^{-1}$, карбонильных групп в области $1600\text{--}1560\text{ см}^{-1}$, метиленовых групп в области 2926 см^{-1} и деформационных колебаний фосфатных групп в области $1000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

Методом РФА установлено, что основной фазой композиционных материалов является ГА, посторонних фаз не присутствует. Рефлексы альгината натрия не были зафиксированы, так как он представляет полностью аморфную фазу (рис. 2).

Рассчитанные размеры кристаллитов композиционных материалов не изменяются и составляют от 18 до 21 нм, степень кристалличности от 83 до 88 % (табл.2).

Таблица 2

Зависимость ОКР и степени кристалличности от состава композиционного материала

Образец	АН:ГА 90:10	АН:ГА 80:20	АН:ГА 70:30	АН:ГА 60:40
Размер ОКР, нм	18	21	18	18
Степень кристалличности, %	84	88	83	86

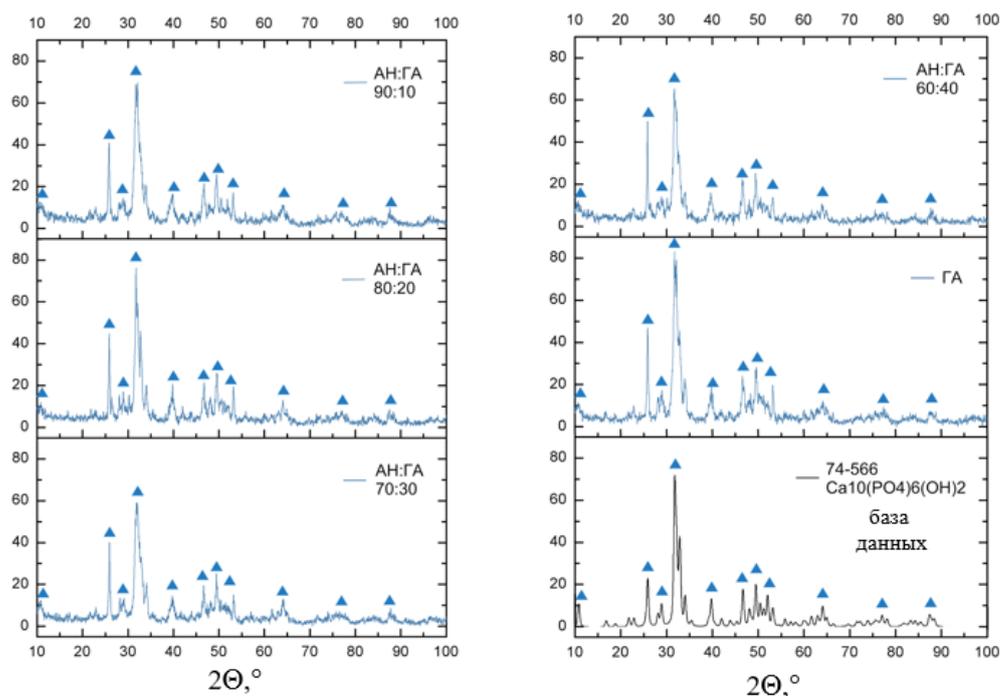


Рис. 2. Дифрактограммы образцов чистого ГА и композитов АН:ГА: 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, ГА, эталонная дифрактограмма ГА

Заключение

Получены композиционные материалы на основе 1 %-ого раствора альгината натрия и гидроксиапатитом в соотношениях: 60:40, 70:30, 80:20, 90:10. Методом ИК-спектроскопии, было установлено, что никаких новых связей или эффектов не возникает при изменении массового соотношения альгината натрия и гидроксиапатита в композиционных материалах. Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой минерального наполнителя в композите является гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Было установлено, что, морфология поверхности композитного материала на основе альгината натрия и гидроксиапатита не изменяется.

Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования FSWM-2020-0037.

Список литературы

1. Черкасов А.А., Чернышев А.А., Лыткина Д.Н., Курзина И.А. Получение и исследование свойств гидрогелей состава: поливиниловый спирт – альгинат натрия // Вестник Томского государственного университета. – Химия. – 2020. – № 19. – С. 6–13.
2. Шашкина Г.А., Сорев В.Ф. Гидроксиапатит биогенный - аналог минеральной части костной ткани // Медицина экстремальных ситуаций. – 2017. – № 1. – С. 101–104.
3. Титова С.Д., Билль В.А., Садыков Р.Т., Лыткина Д.Н. Получение материалов для восстановления костных тканей на основе гидроксиапатита и альгината натрия // Новые материалы и технологии в условиях Арктики : материалы VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, посвященной 30-летию высшего химического образования в Республике Саха (Якутия), 27–29 ноября 2023 г. – Якутск: Издательский дом СВФУ, 2023. – С. 205–206.

**Полиэстер как основа материала для пробоотбора
при анализе остаточного содержания веществ на поверхности оборудования**

С.Г. Туякова, М.В. Михальченков

Научный руководитель: к.х.н., Д.А. Кургачев

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: tuyakoval23@gmail.com

Polyester as the basis for sampling material for residue analysis on equipment surfaces

S.G. Tuyakova, M.V. Mikhalchenkov

Scientific Supervisor: Ph.D., D.A. Kurgachev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: tuyakoval23@gmail.com

Abstract. *In this work, an initial evaluation of the performance of the polyester swabs created in comparison to a commercially available cellulose swab has been carried out. The polyester swab was found to have a higher recovery rate than the cellulose swab (77.5 % and 64.2 %, respectively). It is shown that the use of polyester swab allows to combine the procedure of selection, preservation of investigated samples. Polyester swab is completely dissolved in acetonitrile and the resulting solution is used as an analyte for the determination of caffeine by HPLC.*

Key words: *Equipment cleanliness control, swab, HPLC, polyester, cellulose.*

Введение

Во избежание перекрестной контаминации при производстве лекарственных средств, законодательство РФ требует соблюдать основные принципы контроля и обеспечения качества, которые излагаются в «Правилах производства лекарственных средств» (GMP). Во многих случаях на фармацевтическом производстве число производственных линий ограничено и одно и то же оборудование используется для производства различных лекарственных препаратов. Помимо контаминации из другой матрицы, лекарственное средство может быть загрязнено моющими или дезинфицирующими средствами, частицами пыли, смазочными материалами и т.д. Поэтому контроль чистоты производственной линии остаётся важной проблемой контроля качества и обеспечения безопасности лекарственного средства.

Поскольку содержание остаточных веществ на поверхности крайне низкое, необходимо использовать высокочувствительные методы анализа, например ВЭЖХ.

FDA рекомендует использовать метод прямого отбора проб с поверхности оборудования (метод мазков) для анализа остаточного содержания веществ [1, 2]. Однако этот метод имеет несколько ограничений — затруднён сбор веществ с труднодоступных поверхностей и определённый вклад вносит материал сваба и его исполнение. Последние факторы могут снизить сорбцию на материал и десорбцию в раствор, в результате чего снижается раскрываемость метода. Материал сваба также не должен вносить загрязнение на поверхность оборудования.

В качестве сваба чаще всего используется дешёвый и доступный материал — целлюлозная вата. На рынке имеются специальные свабы, представляющие собой тканый материал, приклеенный к пластиковой основе. Использование этих видов свабов требует дополнительное введение стадии пробоподготовки, в результате чего могут быть потери при проведении анализа.

Цель данной работы состоит в первичной оценке пригодности созданных свабов из полиэстера, для оптимизации пробоподготовки и дальнейшего химического контроля чистоты оборудования фармацевтического производства

Экспериментальная часть

На стальных пластинках имитировали загрязнение кофеином, так как это вещество активно используется в фармацевтической отрасли. В качестве сваба использовали губчатый полимер, полученный методом выщелачивания. Пробоотбор и пробоподготовка описана в таблице 1. Регистрацию аналитического сигнала полученных растворов проводили методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием. Анализ проводился при следующих условиях: колонка: 4,6×150, проприетарный сорбент; режим элюирования: изократический; температура термостата колонки: 25 °С; объем вводимой пробы: 50 мкл.

Таблица 1

Описание вариантов пробоподготовки

Опыт	Особенность пробоподготовки
Контрольный	К 1 мл рабочего спиртового раствора кофеина добавляли 4 мл ацетонитрила.
1	Одним ватным свабом, смоченным в спирте, обрабатывали поверхность пластины, помещали в пенициллиновый сосуд и добавляли 5 мл ацетонитрила. Затем протирали ту же поверхность сухим свабом аналогичного материала, помещали сваб в тот же пенициллиновый сосуд. Выдерживали 15 минут. Полученный раствор переносили в колбу вместимостью 25 мл и доводили ацетонитрилом до метки и перемешивали.
2	Одним свабом из полиэстера, смоченным в спирте, обрабатывали поверхность пластины, помещали в пенициллиновый сосуд и добавляли 5 мл ацетонитрила. Затем протирали ту же поверхность сухим свабом аналогичного материала, помещали сваб в тот же пенициллиновый сосуд. Полученный раствор переносили в колбу вместимостью 25 мл и доводили ацетонитрилом до метки и перемешивали.

Результаты

На рисунке 1 представлена хроматограмма стандартного раствора кофеина. На рисунке 2 и 3 представлены хроматограммы извлечения кофеина для свабов из целлюлозы и полиэстера соответственно. Коэффициент извлечения рассчитывали относительно ожидаемой концентрации кофеина в контрольном опыте.

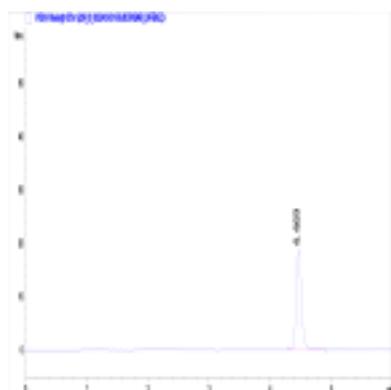


Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора кофеина

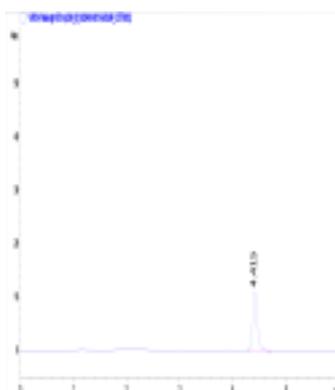


Рис. 2. Хроматограмма образца сваба из целлюлозы

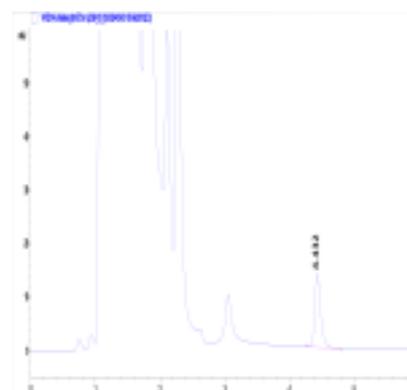


Рис. 3. Хроматограмма образца сваба из полиэстера

На рисунке 4 представлены результаты расчёта коэффициента извлечения.

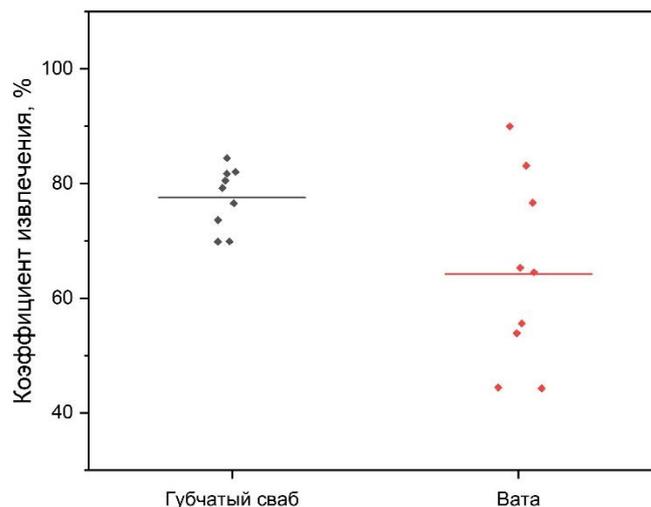


Рис. 4. Коэффициент извлечения для губчатого сваба и ваты

Наибольшая степень извлечения кофеина наблюдается при использовании сваба из полиэстера. Увеличение числа используемых ватных палочек или объёма ваты для решения данной проблемы невозможно, т.к. при экстракции целлюлоза, помимо оставления волокон на поверхности пластинки и в растворе, сорбирует на поверхности растворитель и вещество, материал необходимо «отжимать» после обработки ультразвуком, что оказывает дополнительное влияние на точность, повторяемость и экспрессность метода.

Заключение

Проведена первичная оценка пригодности свабов из полиэстера для оптимизации пробоподготовки и дальнейшего химического контроля чистоты оборудования фармацевтического производства. Показано, что концентрация извлечённого с поверхности пластинки кофеина свабом из полиэстера заметно выше, чем при использовании сваба из целлюлозы, что делает возможным дальнейшие исследования и увеличение эффективности созданных нами свабов.

Использование свабов из полиэстера позволяет уменьшить время на анализ без потери в количественном определении остаточного содержания веществ на поверхности. Стратегией для увеличения извлечения вещества при использовании сваба из полиэстера может быть использование большего количества свабов и варьирование растворителей при обработке поверхности.

Список литературы

1. URL: <https://base.garant.ru/70451198/> Приказ Министерства промышленности и торговли РФ от 14.06.2013 №916 "Об утверждении правил надлежащей производственной практики" (с изменениями и дополнениями) (дата обращения: 07.12.2023)
2. Pure Food: Securing the Federal Food and Drugs Act of 1906/Young, James H Princeton // N.J: Princeton University Press, 1989. – P. 98.

УДК: 543.544-415.3

Элюотропный ряд для квази-нормально фазовой хроматографииЕ.В. Упыренко, Д.А. Кургачев

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: eugeniy.upyrenko@gmail.com**Quasi-normal phase chromatography eluotropic raw**E.V. Upyrenko, D.A. Kurgachev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: eugeniy.upyrenko@gmail.com

Abstract. *The solvent eluotropic strength raw for the quasi-normal phase mode of liquid chromatography has been established. A pyrenethyl stationary phase was used for this work. 1,3-dinitrobenzene were used as model compounds. Composition hexane-isopropyl alcohol 60:40 was used as the initial mobile phase, to which 1 %, 3 %, 5 %, 10 %, 15 % and 20 % of studied solvents were added. The eluotropic raw demonstrates the intensity of π -interactions and the ability of the solvent to suppress the π -interactions.*

Key words: *high performance liquid chromatography (HPLC), quasi-normal phase (QNP) mode, pyrenethyl (PYE) stationary phase, solvent, eluotropic raw.*

Введение

Квази-нормальный фазовый (КНФ) режим хроматографии основан на π -взаимодействиях между стационарной фазой, подвижной фазой и аналитами. В π -взаимодействиях может участвовать множество взаимодействующих групп (другая ароматическая система; катион; анион; галоген; группа, способная образовывать водородную связь; неподеленная электронная пара; полярные группы, такие как -СН, -ОН, -NH и др.) [1, 2]. π -взаимодействия классифицируются в зависимости от конфигурации взаимодействующих ароматических систем на три категории: Т-образные («edge to face») и стэкинговые (параллельно смещенная и «сэндвич-конфигурация») [3]. Природа взаимодействующих ароматических систем, гетероатомов и заместителей также существенно влияет на распределение электронной плотности ароматической системы и, следовательно, на силу и направление π -взаимодействий [2]. Все вместе это приводит к высокой селективности в хроматографическом разделении. Установление элюотропного ряда в КНФ поможет в выборе растворителя для управления селективностью.

Как было показано в работе [4], наиболее популярный в ВЭЖХ растворитель ацетонитрил (АЦН) в значительной степени подавляет π -взаимодействия. Кроме того, КНФ режим на сегодня является малоизученным режимом и редко учитывается при разработке ВЭЖХ методик и выборе стационарной фазы и растворителя.

КНФ режим упоминается только в ранних работах [5–9], в работе [10] был установлен элюотропный ряд на основе 7 растворителей.

Для данной работы была выбрана пиренэтильная (PYE) стационарная фаза, имеющая большую ароматическую конденсированную систему и, следовательно, обеспечивающая сильные π -взаимодействия. В качестве подвижной фазы был выбран состав гексан-изопропиловый спирт 60:40, с добавлением 1 %, 3 %, 5 %, 10 %, 15 % и 20 % исследуемого растворителя (таблица 1). Чистый гексан имеет самую низкую элюирующую силу и обеспечивает слишком долгое удерживание, а также не смешивается с АЦН и метанолом. В качестве модельных веществ был выбран 1,3-динитробензол (рисунок 1).

Хроматографические условия

Стационарная фаза	COSMOSIL 5PYE 250×4,6 мм, 5 μм
Подвижная фаза	гексан/2-пропанол 60:40 + 1/3/5/10/15/20 % исследуемого растворителя
Скорость потока, мл/мин	0,8
Длина волны УФ-детектора, нм	260
Температура колонки, °С	25
Проба	1,3-динитробензол
Растворитель пробы	гексан
Объем ввода пробы, мкл	2
Концентрация пробы, мг/мл	5

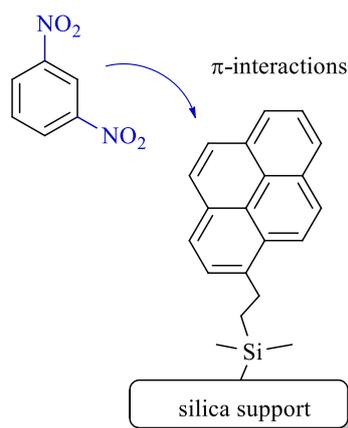


Рис. 1. Структура использованной PYE стационарной фазы и модельного вещества

Экспериментальная часть

Работа проводилась в изократическом режиме на колонке COSMOSIL 5PYE (250×4.6 мм, 5 μм) (Nacalai Tesque, INC, Япония) на жидкостном хроматографе Agilent 1100/1200 series, оснащенном UV/Vis детектором с переменной длиной волны, автоматическим программируемым дозатором и программным обеспечением ChemStation for LC systems Rev. B.04.03.

Результаты

На основе полученной зависимости коэффициента удерживания k' 1,3-динитробензола от типа и количества добавки исследуемого растворителя построен элюотропный ряд для квази-нормально фазового режима жидкостной хроматографии (таблица 1).

Таблица 2

Элюотропный ряд для квази-нормально фазовой хроматографии

тип растворителя	растворитель
дипольные	ацетонитрил, ацетон, диметилсульфоксид, диметилформамид
хлоралканы	дихлорметан, дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод
ароматические	бензол, толуол
кислоты	азотная кислота, фосфорная кислота, уксусная кислота, муравьиная кислота
сложные эфиры	этилацетат, бутилацетат
простые эфиры	метил-трет-бутиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан
спирты	метанол, этанол, 2-пропанол, 1-пропанол, 1-бутанол
вода	вода
алифатические	гексан, гептан

Данный элюотропный ряд может использоваться при выборе стационарной и подвижной фазы в высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии для прогнозирования удерживания, а также для управления селективностью хроматографической системы. Кроме

того, данный элюотропный ряд позволяет выбирать альтернативные растворители, которые в меньшей степени подавляют квази-нормально фазовые взаимодействия по сравнению с ацетонитрилом для режима гидрофильной хроматографии (HILIC).

Заключение

Построен элюотропный ряд для квази-нормально фазовой хроматографии. Увеличение силы растворителей в элюотропном ряду коррелирует с числом неподеленных электронных пар, π -электронов ароматической системы и дипольным моментом молекулы растворителя.

Список литературы

1. Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F. Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2003. – Vol. 42, № 11. – P. 1210–1250.
2. Matsumoto K., Hayashi N. Heterocyclic Supramolecules II // *Topics in Heterocyclic Chemistry.* — Springer, 2009. – Vol. 18. – P. 1–36.
3. Thakuria R. The Nature and Applications of π - π Interactions: A Perspective // *Crystal Growth & Design.* – 2019. – Vol. 19, № 2. – P. 523–528.
4. Упыренко Е.В., Кургачев Д.А. Разработка режима хроматографии гидрофильных взаимодействий с дополнительной π -селективностью для определения токсикологически значимых лекарственных средств от укачивания // *Сборник трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».* – Томск : Изд-во ТПУ, 2021. – С. 250–252.
5. Penner N.A. Investigation of the properties of hypercrosslinked polystyrene as a stationary phase for high-performance liquid chromatography // *Chromatographia.* – 1999. – Vol. 50, № 9–10. – P. 611–620.
6. Davankov V.A. Hypercrosslinked polystyrene as a novel type of high-performance liquid chromatography column packing material. Mechanisms of retention // *Journal of Chromatography A.* – 2003. – Vol. 987, № 1–2. – P. 67–75.
7. Sycho C.S. Elucidation of retention mechanisms on hypercrosslinked polystyrene used as column packing material for high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A.* – 2004. – Vol. 1030, № 1–2. – P. 17–24.
8. Prokopov S.V. Quasi-normal phase chromatography of nitrogen-containing adamantane derivatives // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2013. – Vol. 87. – P. 114–119.
9. Проскурина Н.А. Определение полиядерных ароматических углеводов в жиросодержащих продуктах питания с использованием селективной твердофазной экстракции // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2009. – № 9. – С. 167–176.
10. Сычев К.С. Применение сверхсшитого полистирола в высокоэффективной жидкостной хроматографии и твердофазной экстракции : Дис. ... канд. хим. наук : 05.11.11 : Москва, 2004. – 142 с.

**Получение цеолитов для процесса осушки природного газа
из золошлаковых отходов тепловых электростанций**

К.В. Уразова

Научный руководитель: доцент, к.т.н., А.А. Решетова

Тюменский индустриальный университет,

Россия, г. Тюмень, ул. Володарского, 38, 625000

E-mail: christinaurazova@gmail.com

**Production of zeolites for the process of drying natural gas
from ash and slag waste from thermal power plants**

C.V. Urazova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D., A.A. Reshetova

Industrial University of Tyumen, Russia, Tyumen, Volodarsky str., 38, 625000

E-mail: christinaurazova@gmail.com

***Abstract.** The purpose of the study is as follows: to establish the possibility of using ash and slag waste from thermal power plants in order to obtain inexpensive zeolite for the natural gas dehumidification process. The composition of ash and slag waste was determined, a sample of a polymeric composition containing zeolite materials was obtained using hydrothermal treatment, then the adsorption capacity of the resulting material was determined by water vapor. Thus, during the study, the possibility of using ash and slag waste as a raw material for the purpose of obtaining zeolites for the gas dehumidification process was established.*

***Key words:** ash and slag waste, zeolites, natural gas dehumidification, hydrothermal treatment.*

Введение

Золошлаковые отходы – отходы, которые образуются в результате производства электрической энергии на тепловых электростанциях. На территории РФ накоплено более 1,2 млрд. золошлаковых отходов тепловых электростанций, а утилизируется около 10 %, что негативно сказывается на состоянии окружающей среды. Существует несколько способов переработки золошлаковых отходов, одним из перспективных является получение сорбентов, в частности цеолитов [1]. Благодаря тому, что цеолиты обладают селективными, ионообменными и адсорбционными свойствами, они широко применяются на нефте- и газоперерабатывающих предприятиях для различных процессов, в том числе и на стадии осушения природного газа, в основе которого лежит адсорбционный метод [2–4].

Экспериментальная часть

Объектом исследования явился золошлаковый материал и состав, полученный на его основе. По внешнему виду полученная проба золы представляет собой серый порошок. Морфология частиц и химический состав определяли на растровом электронном микроскопе Jeol JCM-6000 с EDS-приставкой (энергодисперсионный анализ). Гранулометрический состав материала был установлен с применением ANALYSETTE 22 NeXT Nano. Также определили потери при прокаливании и насыпную плотность золы. Полученные результаты представлены в таблице 1. Необходимо отметить, что железо представляет собой магнитную фракцию, поэтому его удалили магнитной сепарацией.

Минералогический состав золы был установлен методом РФА (рисунок 1а) в основном фиксируются следующие фазы кварца (JCPDS Card No. 46-1045), муллита (JCPDS Card No. 15-0776) и гематита (JCPDS Card 000-33-0664).

Известно, что для синтеза цеолитов различного состава, применяют каолины. Содержание оксидов кремния и алюминия в исследуемом образце близко к составам

природных алюмосиликатов (каолиниты), благодаря чему золошлаковый материал можно опробовать для синтеза цеолитов.

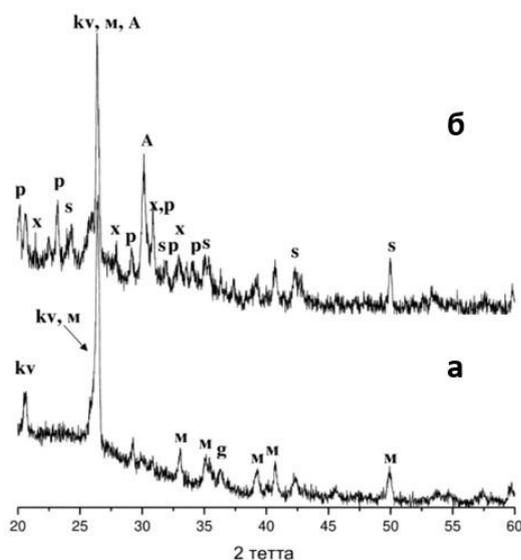
Таблица 1

Состав исходного золошлакового материала

Содержание, масс. %			Средний размер частиц, мкм	Потери массы при прокаливании, %	Насыпная плотность, кг/м ³
SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂			
53,7	53,7	53,7	50	11,3	670

Синтез цеолитов проводился с применением гидротермального синтеза. Навеску золошлого материала массой 4 гр. Добавляли раствор щелочи с массовой долей NaOH 10 % в количестве 20 мл. Полученную смесь загружали в полипропиленовый стакан с крышкой, который помещали в сушильный шкаф при температуре 90 °С на 24 ч. Затем осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до pH = 8.

На полученном осадке (сорбенте) методом РФА изучали минералогический состав. Полученные результаты представлены на рисунке 1. б. Фазовый состав исследуемой пробы представляет собой полиминеральный состав, в основном сложенный из остаточного кварца и муллита, а также синтезированных цеолитовых минералов. Установлено, что присутствуют цеолиты типа NaX, который был идентифицирован по карточке (JCPDS Card 00-16-0654), NaP (JCPDS Card 00-012-0246), анальцим (JCPDS Card 000-19-1180), содалит (JCPDS Card 000-40-0102).



kv - кварц, м - муллит, g - гематит, s - содалит, x - NaX, p - NaP

Рис. 1. РФА золошлакового сырья

а – состав исходной золы, б – состав золы после гидротермального синтеза

Затем определялась адсорбционная емкость полученного образца по парам воды. Для этого брали 15–20 г материала, помещенного в тигель, прокачивали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение трех часов. При температуре не ниже 300 °С цеолит выгружали в пробирку с плотно закрывающейся резиновой пробкой и охлаждали до комнатной температуры. В предварительно взвешенные бюксы с хорошо притертыми крышками брали по две навески цеолита в количестве 0,1–0,3 г, взвешенные с погрешностью не более 0,0002 г. Бюксы с навесками без крышек ставили на подставки в эксикаторы, с дистиллированной водой на 18 часов, с бензолом – на 5 часов при температуре в помещении 23 °С. По истечении указанного времени бюксы закрывали крышками и взвешивали с погрешностью не более 0,0002 г. Параллельно с исследуемым материалом, испытывался образец промышленного сорбента NaX. Установлено, что адсорбционная емкость по воде у исследуемого материала составила 20,7 %, у NaX-32,4 %.

Результаты

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что синтезированный на основе золошлаковых отходов материал, обладает достаточной сорбционной способностью по отношению к парам воды. Снижение сорбционной способности полученного материала по отношению к промышленному NaX, связано с полиминеральной составляющей образца. Необходим поиск оптимальных условий синтеза (температуры, времени гидротермального синтеза и концентрации реагентов) для увеличения доли выхода цеолитовых фаз, в том числе цеолитов типа NaX.

Заключение

В ходе исследования был получен материал полиминерального состава, который содержал цеолиты типа NaX, пригодный для процесса осушки газа и позволяет достичь точку росы минус 90 °С.

Список литературы

1. Усова Е.Л., Решетова А.А., Полещук И.Н., Пимнева Л.А. Исследование адсорбции ионов меди, никеля и цинка на цеолитсодержащем сорбенте, синтезированном из отходов ТЭС // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23, № 6. – С. 1034–1041.
2. Уразова К.В., Решетова А.А. Получение цеолитов для процесса осушки природного газа из золошлаковых отходов ТЭС // Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе : материалы Национальной с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов, учёных и специалистов, Тюмень, 20–22 декабря 2023 года. – Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2023. – С. 179–181.
3. Аджиев А.Ю., Морева Н.П., Долинская Н.И. Отечественные цеолиты для глубокой осушки газа при производстве сжиженного природного газа // Нефтегазохимия. – 2015. – № 3. – С. 34–38.
4. Потехин, В. М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 712 с.

УДК 620.22

Исследование влияния сегнетоэлектрической оболочки перовскита $Ba_{0,95}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ на морфологию, состав, структуру и магнитные свойства наночастиц магнетита**А.О. Уракова, М.А. Сурменова**Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., Р.В. Чернозем
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050E-mail: romanchernozem@gmail.com**Influence of the ferroelectric perovskite $Ba_{0,95}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ shell on the morphology, composition, structure and magnetic properties of magnetite nanoparticles****A.O. Urakova, M.A. Surmeneva**Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD., R.V. Chernozem
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050E-mail: romanchernozem@gmail.com

Abstract. Herein, Fe_3O_4 (FO) as a magnetostrictive core and $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT) as a ferroelectric shell were used to develop magnetoelectric (ME) core-shell nanoparticles (NPs). FO@BCZT ME NPs were synthesized using new in situ approach based on microwave-assisted hydrothermal method. The presence of magnetite, maghemite, and hematite phases was found in the core as well as the presence of cubic, tetragonal and hexagonal BCZT phases in the shell of FO@BCZT NPs. As compared to the pristine FO cores, the formation of the BCZT shell resulted in the reduced saturation magnetization from 73.4 ± 0.2 to 24.8 ± 0.7 emu/g and the increased coercive force from 23.1 ± 0.0 to 32.0 ± 2.0 Oe.

Keywords: core-shell nanoparticles, magnetoelectric, structure, magnetic properties, magnetite, $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$.

Введение

Для успешного решения задач различных биомедицинских приложений активно ведётся разработка магнитоэлектрических (МЭ) наночастиц (НЧ), которые могут контролируемо перемещаться и высвобождать лекарство посредством приложения магнитного поля. Чаще всего МЭ НЧ разрабатываются со структурой «ядро-оболочка» [1–3], однако в состав таких НЧ входят токсичные материалы [3], а для формирования оболочки применяются материалы, которые обладают более низкими пьезооткликами по сравнению с керамикой на основе токсичного Pb [3]. Перспективной альтернативой являются биосовместимые Fe_3O_4 (FO) и $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT), которые обладают высокими магнитоэлектрическими свойствами, соответственно. Обычно для создания МЭ НЧ используют комплекс методов, что приводит к увеличению времени синтеза [2, 3]. Микроволновый ГМ (МГТМ) за счёт равномерного нагрева, позволяет получать НЧ с однородной морфологией [1]. На данный момент не было исследований МЭ НЧ состава FO@BCZT. Таким образом, целью работы является получение биосовместимых МЭ НЧ FO@BCZT и исследование влияния оболочки BCZT на свойства НЧ FO.

Экспериментальная часть

НЧ FO получены соосаждением в атмосфере Ar при температуре 90 °C в течение часа. МЭ НЧ FO@BCZT получены МГТМ в течение 3 ч при 225 °C. НЧ FO и FO@BCZT функционализировались лимонной кислотой. НЧ были исследованы спектроскопией комбинационного рассеяния света (СКРС), методом рентгенофазового анализа (РФА) и импульсным магнитометром.

Результаты

Анализ СКРС и РФА показал, что исходные ядра FO содержат только фазу магнетита. После синтеза оболочки BCZT помимо магнетита (8,7 %) были обнаружены фазы маггемита (8,1 %) и гематита (0,4 %), что можно объяснить высокой температурой МГТМ, при которой НЧ FO частично окислились. Также были обнаружены фазы кубического (29,1 %), тетрагонального (15,1 %) и гексагонального (38,6 %) BCZT (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав МЭ НЧ FO@BCZT

Фаза	Содержание, %	Параметры решётки, Å
BCZT, гексагональный, COD: 200-9488	38,6	a = 5,72; c = 13,96.
BCZT, кубический, COD: 155-9963	29,1	a = 4,04.
BCZT, тетрагональный, COD: 150-7756	15,1	a = 4,00; c = 4,02.
Fe ₃ O ₄ , кубический, COD: 101-1032	8,7	a = 8,32.
γ-Fe ₃ O ₄ , тетрагональный, COD: 900-6318	8,1	a = 8,33; c = 24,99.
α-Fe ₂ O ₃ , тригональный, COD: 901-6457	0,4	a = 5,01; c = 13,64.

Видно, что МЭ НЧ демонстрируют более низкое значение σ_s (73,4±0,2 эме/г) по сравнению с ядрами (24,8±0,7 эме/г). При этом наблюдается более высокое значение H_c для МЭ НЧ (32,0±2,0 Э) относительно ядер (23,1±0,0 Э) (табл. 2). Данные изменения обусловлены формированием немагнитной оболочки BCZT, которая увеличивает силу сопротивления и препятствует смещению доменных стенок. Важно отметить, что намагниченность насыщения разработанных МЭ НЧ не уступает аналогам, представленными в литературе [2].

Таблица 2

Магнитные свойства магнитных FO и МЭ НЧ FO@BCZT (σ_s – удельная намагниченность насыщения, σ_r – удельная остаточная намагниченность, H_c – коэрцитивная сила)

Образец	σ_s , эме/г	σ_r , эме/г	H_c , Э
FO	73,4±0,2	1,5±0,1	23,1±0,0
FO@BCZT	24,8±0,7	0,9±0,0	32,0±2,0

Заключение

В результате исследования впервые разработаны МЭ НЧ системы «ядро-оболочка» на основе биосовместимых FO и BCZT с высокими магнитными свойствами для биомедицинских приложений.

Автор выражает благодарность Р.А. Сурменеву, Д.В. Вагнеру, Д.А. Копцеву и П.В. Чернозем за помощь в получении, обсуждении и анализе результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-43-00171, а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 01.06.2021).

Список литературы

1. Chernozem P.V. et al. Ultrafast in situ microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanorods and soft magnetic colloidal nanoparticles based on MnFe₂O₄ // *Ceramics International*. – 2024.
2. Zhang Y. et al. Magnetic manipulation of Fe₃O₄@BaTiO₃ nanochains to regulate extracellular topographical and electrical cues // *Acta Biomaterialia*. – 2023. – № 168. – P. 470–483.
3. Ryu H. et al. Magnetoelectric effects of nanoparticulate Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃-NiFe₂O₄ composite films // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 89, № 10. – P. 1–11.

УДК 66.017

**Получение новых биокomпозиционных материалов
на основе комплекса бамбус[6]урилла с серебром и пористого гидроксиапатита
и их изучение с помощью СЭМ, ЭДС и ИК-спектроскопии**

А.Э. Ухов, А.А. Губанков, В.Р. Лучшева

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: artyryxov1@gmail.com

**Preparation of new biocomposite materials based on the bambus[6]uril complex with silver
and porous hydroxyapatite and their study using SEM, EDS and IR spectroscopy**

A.E. Ukhov, A.A. Gubankov, V.R. Luchsheva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: artyryxov1@gmail.com

Abstract. *In this study, new composite materials based on hydroxyapatite were developed for the first time by modifying its surface with a promising complex of silver with a macromolecular compound - bambus[6]uril. The materials were prepared by depositing a complex of bambus[6]uril with silver [Bu[6]Ag] on the surface of hydroxyapatite and characterized using IR spectroscopy. The results showed that the Bu[6]Ag complex lays on the surface, forming conglomerates of molecules that consist of particles ranging in size from 200 to 32 nm. The results obtained are a promising alternative for creating stable and effective biocomposites, which in the future will make it possible to obtain biosimilar materials using macromolecular complexes involving bambus[6]uril.*

Key words: *composite materials, biocomposites, bambus[6]uril, host-guest complexes, hydroxyapatite.*

Введение

Пористые материалы широко используются в различных областях медицины. Проницаемые конструкции используются для замещения костных дефектов в ортопедии, стоматологии, хирургии, травматологии, стоматологии и других областях медицины. При этом для изготовления пористых конструкций используется модифицированный гидроксиапатит (НА), обогащенный биологически активными соединениями. Гидроксиапатит является ключевым компонентом костей (составляет примерно 50 % от общей массы) и зубов (96 % в эмали) и может быть, как синтетическим, так и природным. В медицине синтетический НА применяется в качестве наполнителя для восстановления утраченных частей кости и как покрытие на имплантатах для стимуляции роста новой кости [1].

На сегодняшний день методы модификации поверхности пористых материалов путем насыщения их биологически активными соединениями, включая макроциклические соединения, становятся все более актуальными. Эти методы предоставляют возможность контролировать высвобождение антибиотиков, лекарственных препаратов, биологически активных веществ и клеток [2].

Исходя из этого, можно придавать материалам различные необходимые свойства. В настоящее время для этой цели все большее распространение получают методы модификации поверхности пористых материалов путем пропитки биологически активными соединениями, в том числе макромолекулярными. Для такой модификации поверхности пористых материалов подходящими исходными реагентами являются макромолекулярные системы на основе бамбусурилла – макроциклических соединений, состоящих из

диметилгликолурильных звеньев, соединенных через мостики вдоль экватора макроцикла [3]. Помимо этого, комплексные соединения по типу «хозяин-гость» с серебром и $\text{Cu}[6]$ обладают выраженной антибактериальной активностью, что в свою очередь позволяет получать композиционные биоматериалы [4].

Таким образом, целью данного исследования является получение материалов на основе скаффолдов из НА путем нанесения на их поверхность двумя разными способами – из дисперсного раствора и в виде растворенного комплекса. Также данные материалы охарактеризованы с помощью СЭМ и ИК.

Результаты

На первом этапе работы был синтезирован комплекс $\text{Cu}[6]\text{Ag}$. Для этого 1,13 г бамбус[6]урилы растворяли в смеси растворителей ДМСО/ CHCl_3 (1:1) объемом 400 мл, далее присыпали 0,53 г нитрата серебра. Перемешивали (при скорости перемешивания 150 об/мин) 2 часа при комнатной температуре. После прибавляли воду и между слоем воды и органических растворителей образовался темно-серый осадок $\text{Cu}[6]\text{Ag}$ с $T_{\text{пл}} = 349$ °С, $W_{\text{вых}} = 30$ %. Экспериментальные данные, подтвержденные анализом ИК-спектроскопии, демонстрируют заметное снижение интенсивности характерного карбонильного пика $\text{Cu}[6]$ в спектре $\text{Cu}[6]\text{-Ag/AgCl}$. Кроме того, значительный высокочастотный сдвиг от 1683 до и поверхностью наночастиц. С помощью УФ-видимой спектрофотометрии подтверждали образование наночастиц серебра.

На следующем этапе были получены композиционные материалы на основе НА и комплекса $\text{Cu}[6]\text{Ag}$. Для реализации был приготовлен дисперсный раствор комплекса в воде, с концентрацией 1 мг на 1 мл дистиллированной воды. Далее скаффолды из НА погружали в раствор на 40 минут. После этого раствор сливали и высушивали полученный композит при комнатной температуре до постоянной массы. Полученные композиты были исследованы с помощью ИК-спектроскопии и СЭМ.

При рассмотрении снимков СЭМ (рис. 1) наблюдается неравномерное распределение комплекса $\text{Cu}[6]\text{Ag}$ по поверхности гидроксиапатита. Также следует отметить, что на поверхности присутствуют крупные конгломераты размером до 2,48 мкм (рис. 1А), состоящие из мелких частиц размером от 200 до 32 нм (рис. 1Б).

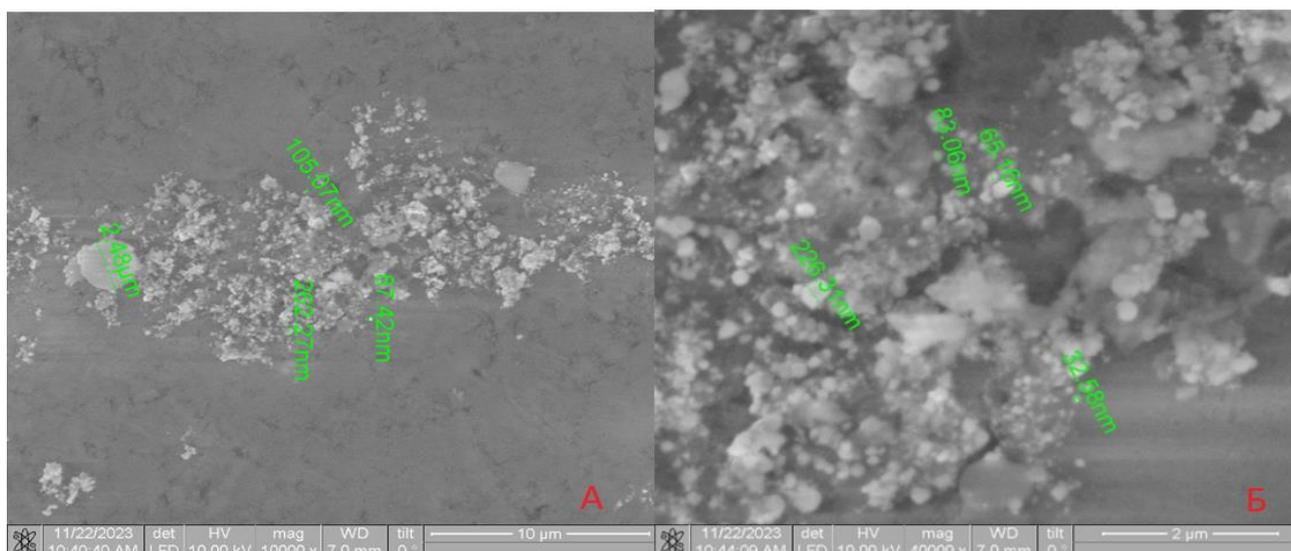


Рис. 1. СЭМ изображения материала $\text{Cu}[6]\text{Ag}$ + НА

При рассмотрении ИК-спектра (рис. 2) наблюдается появление полос поглощения при 1411 и 1457 cm^{-1} , что относится к деформационным колебаниям CH_2 групп в Bu[6], что также подтверждает наличие Bu[6]Ag в композиционном материале.

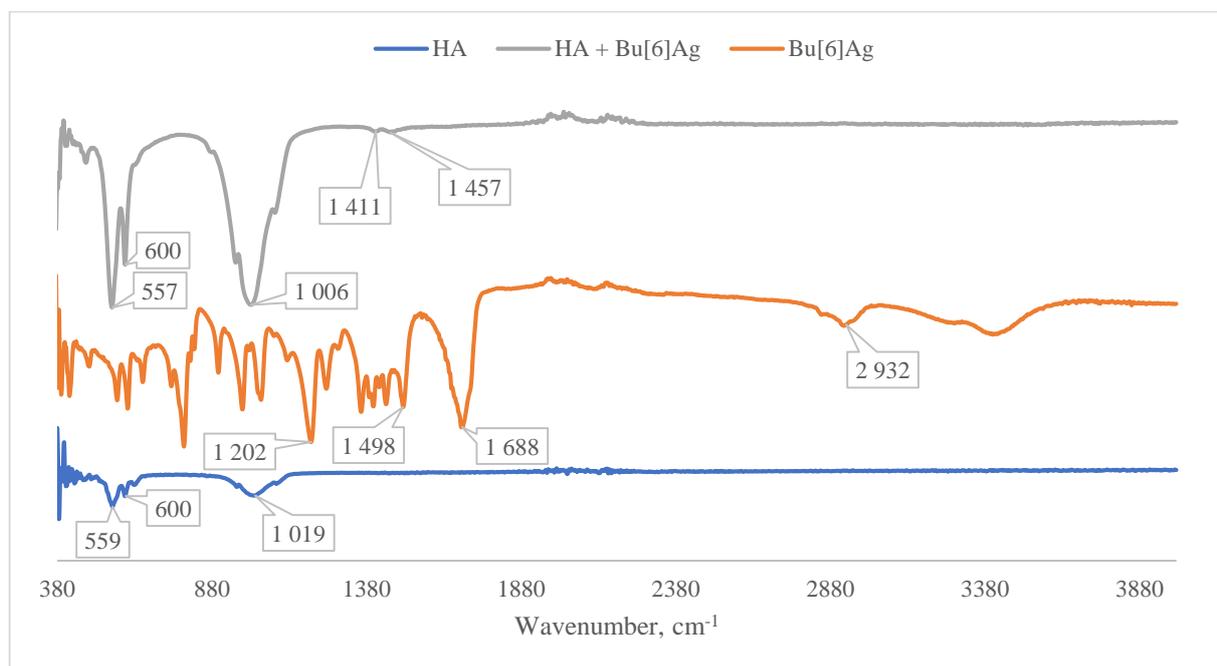


Рис. 2. Сравнительный ИК-спектр HA (синяя линия), Bu[6]Ag (серая линия) и полученного композита (серая линия)

Низкая интенсивность связана с тем, что ИК-спектр снимался с скола скаффолда, а основная часть комплекса Bu[6]Ag находится на поверхности, что подтверждается снимками СЭМ и ЭДС.

Исследование поддержано грантом РФФ 24-43-20044.

Список литературы

1. Antoniac I.V. Handbook of Bioceramics and Biocomposites. – Germany: Springer, 2016. – 1382 p.
2. Kolesnichenko I.V., Eric V. Practical applications of supramolecular chemistry // *Anslyn. Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol. 46. – P. 2385–2390.
3. Zhumabayeva G., Turebayeva P, Ukhov A., Fedorishin D., Gubankov A., Luchsheva V., Kurzina I., Bakibaev A. [et al.] Development of Novel Composite Biocompatible Materials by Surface Modification of Porous Inorganic Compounds Using Bambus[6]Uril // *Materials.* – 2023. – Vol. 16. – 23 p.
4. Turebayeva P., Luchsheva V., Fedorishin D., Yerkassov R., Bakibaev A. [et al.] Nanoparticles Based on Silver Chloride and Bambusuril[6] for the Fine-Tuning of Biological Activity // *Mol. Sci.* – 2023. – Vol. 24, № 22. – P. 16126.

Влияние фторида магния на светопропускание прозрачной керамики из алюмомагниевого шпинели

Ф. Хуан, Д.Е. Деулина, С. Чэнь, И.Н. Шевченко, В.Д. Пайгин

Научный руководитель: профессор, д.т.н., О.Л. Хасанов

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

E-mail: fuli1@tpu.ru

Effect of magnesium fluoride on light transmission of transparent magnesium aluminate spinel ceramics

F. Huang, D.E. Deulina, X. Chen, I.N. Shevchenko, V.D. Paygin

Scientific Supervisor: Prof., Dr., O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: fuli1@tpu.ru

Abstract. *In this work, we study the effect of different concentrations of magnesium fluoride as a sintering aid on the transmittance of transparent $MgAl_2O_4$ ceramics fabricated by spark plasma sintering. Transparent $MgAl_2O_4$ ceramics (with a thickness of 1,5 mm) containing 0,1 wt. % MgF_2 exhibited the high transmittance of 57,9 % at wavelength of 600 nm. Continuing increase of MgF_2 concentration resulted to decrease in-line transmittance and significant increase the light absorption.*

Key words: *magnesium fluoride; transmittance; magnesium aluminum spinel; spark plasma sintering.*

Введение

Оптически прозрачная керамика из алюмомагниевого шпинели ($AM\text{Ш}$, $MgAl_2O_4$) является перспективным материалом для использования в оптическом приборостроении, сцинтилляционной технике и источниках света. $AM\text{Ш}$ -керамика обладает комплексом уникальных свойств: высокими оптическими и механическими свойствами, высокой термической и химической стойкостью и относительно низким удельным весом [1, 2].

Одним из перспективных методов изготовления прозрачной $AM\text{Ш}$ -керамики является электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС). Этот метод за короткое время позволяет получить высокоплотный материал с размером зёрен на уровне исходного порошка [3–6].

Изготовление прозрачной керамики с высоким светопропусканием методом ЭИПС сопряжено рядом проблем, среди которых актуальной является проблема потемнения керамики в процессе высокотемпературной консолидации [7].

Одним из эффективных способов, позволяющих минимизировать потемнение прозрачной керамики, является использования спекающих добавок: фторида лития (LiF) [7], оксида бора (B_2O_3) [8], фторида магния (MgF_2) [9] и др.

В настоящей работе проведено исследование влияния концентрации фторида магния на светопропускание керамики из алюмомагниевого шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания.

Экспериментальная часть

Для изготовления образцов керамики использовали коммерческий нанопорошок алюмомагниевого шпинели SC30R (Baikowski Malakoff Inc., США) и лабораторный нанопорошок фторида магния, синтезированный в Институте общей физики имени А.М. Прохорова РАН.

Нанопорошки $MgAl_2O_4$ и MgF_2 смешивали при помощи шаровой мельницы по мокрому методу в течение 48 часов. Затем, полученные суспензии сушили на воздухе при

температуре 70 °С до полного испарения влаги. В результате были получены смеси порошков состава $MgAl_2O_4 - x \text{ мас. \% } MgF_2$, где $x = 0,1, 0,5, 1 \text{ мас. \%}$

Электроимпульсное плазменное спекание смесей порошков проводили на установке SPS-515S (Syntex Inc, Япония) в вакууме при температуре 1300 °С в течение 15 минут под давлением статической подпрессовки 80 МПа.

Полученные образцы последовательно шлифовали и полировали при помощи полуавтоматической шлифовально-полировальной системы EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия) с применением алмазных суспензий MetaDi (Buehler, Германия).

Спектры прямого светопропускания АМШ-керамики измеряли на двухлучевом сканирующем спектрофотометре СФ-256 УВИ (ЛОМО, Россия).

Результаты

Спектры светопропускания и поглощения АМШ-керамики с различным содержанием фторида магния представлены на рисунке 1.

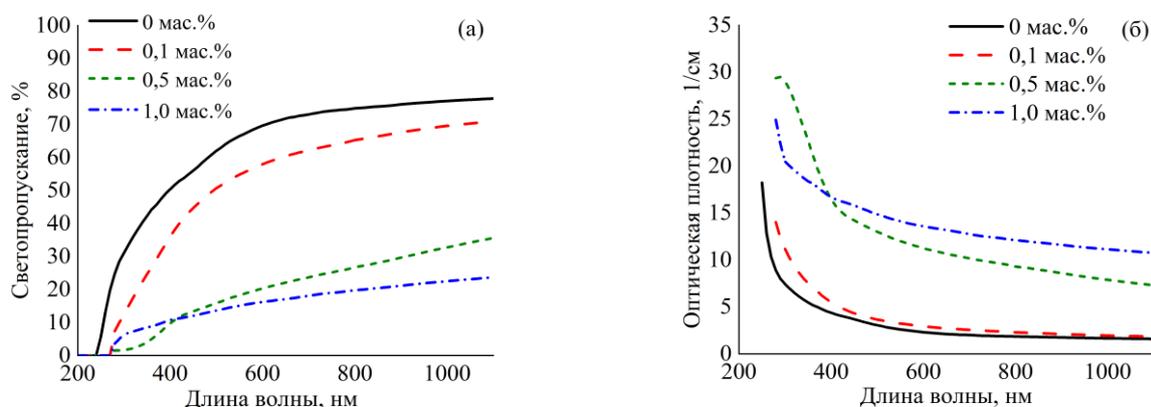


Рис. 1. Спектры светопропускания (а) и спектры поглощения (б) АМШ-керамики с различным содержанием MgF_2

Как видно из рис. 1а, левая граница светопропускания образцов лежит в области 250 нм. В видимой и ближней инфракрасной областях спектра полученная АМШ-керамика показывает высокую прозрачность. Светопропускание на длине волны 600 нм ($T_{\lambda 600}$) составляет 69,7 %. Введение фторида магния приводит к смещению левой границы в область 280 нм. С увеличением содержания фторида магния от 0,1 до 1 мас. % наблюдается уменьшение светопропускания на 12–53 %. Среди образцов с добавкой MgF_2 наибольшее светопропускание ($T_{\lambda 600} = 57,9 \%$) демонстрирует образец с содержанием 0,1 мас. %.

Оптическая плотность образцов (рис 1. б) с увеличением содержания фторида магния от 0 до 1 мас. % возрастает с 2,3 до 13,6 $см^{-1}$ ($D_{\lambda 600}$). Введение 0,1 мас. % фторида магния приводит к небольшому увеличению поглощения света полученной АМШ-керамики до 2,9 $см^{-1}$ на длине волны 600 нм ($D_{\lambda 600}$).

Заключение

Исследовано влияние фторида магния на оптические свойства прозрачной керамики керамик из алюмомагниевого шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания. Установлено, что предельной концентрацией фторида магния, позволяющей сохранить высокое светопропускание керамики на приемлемом уровне является 0,1 мас. %.

Образцы керамики с содержанием фторида магния 0,1 мас. % характеризуются светопропусканием ($T_{\lambda 600} = 57,9 \%$) и низким поглощением света. Увеличение концентрации фторида магния до 0,5 мас. % приводит к снижению светопропускания и значительному увеличению оптической плотности.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-73-01241 на оборудовании ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Список литературы

1. Rubat du Merac M., Kleebe H.J., Müller M.M. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96, № 11. – P. 3341–3365.
2. Ganesh I. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications // International Materials Reviews. – 2013. – Vol. 58, № 2. – P. 63–112.
3. Токкита М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10, № 3–4. – С. 80–85.
4. Ko S.Y., Lee K., Choi D.H., Yong S.M., Cheong D.I. Influence of Spark Plasma Sintering Conditions on the Optical and Mechanical Properties of Spinel // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2020. – Vol. 20, № 11. – P. 6821–6826.
5. Hoggas K., Benaissa S., Cherouana A., Bouheroum S., Assali A., Hamidouche M., Fantozzi G. Mechanical Behavior of Transparent Spinel Fabricated by Spark Plasma Sintering // Ceramics. – 2023. – Vol. 6, № 2. – P. 1191–1209.
6. Khasanov O., Dvilis E., Khasanov A., Polisadova E., Kachaev A. Optical and mechanical properties of transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ spinel depending on SPS conditions // Physica Status Solidi C. – 2013. – Vol. 10, № 6. – P. 918–920.
7. Hammoud H., Garnier V., Fantozzi G., Lachaud E., Tadier S. Mechanism of carbon contamination in transparent $MgAl_2O_4$ and $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics sintered by Spark Plasma Sintering // Ceramics. – 2019. – Vol. 2, № 4. – P. 612–619.
8. Сенина М.О., Лемешев Д.О., Вершинин Д.И., Бойко А.В., Педченко М.С. Влияние концентрации B_2O_3 на свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниево-шпинели // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55, № 8. – С. 898–902.
9. Honda S., Ogihara Y., Ikesue A., Aung Y.L., Hashimoto S., Iwamoto Y. Optical and mechanical properties characterizations of transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ spinel // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2023. – Vol. 11 (4). – P. 451–463.

УДК 535.338:54-7:52-652:52-657

Влияние модифицирования наночастицами SiO₂ на кинетику изменений радиационной стойкости оптических свойств микропорошка CaCO₃

Д.С. Федосов, В.А. Горончко, С.А. Юрьев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. М.М. Михайлов

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: dmitrii.s.fedosov@tusur.ru

The influence of SiO₂ nanoparticle modification on the kinetics of radiation resistance changes in optical properties of CaCO₃ micropowder

D.S. Fedosov, V.A. Goronchko, S.A. Yuryev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.M. Mikhailov

Tomsk State University of Control Systems and Radio Electronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: dmitrii.s.fedosov@tusur.ru

Abstract. *The study investigated the impact of modifying CaCO₃ powder with SiO₂ nanoparticles on its radiation resistance of optical properties. The diffuse reflectance spectra of the original and modified pigment were recorded before and after electron irradiation with a fluence of $(1-7) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ in situ. The main changes in the spectra occurred in the range of 200 to 800 nm. The integral absorption coefficient was calculated, and its change after each irradiation period was determined. The calculations showed that the modified pigment had 2.5 times higher radiation resistance than the unmodified pigment.*

Key words: *radiation resistance, optical properties, calcium carbonate, silicon dioxide, nanoparticle, thermal control coatings.*

Введение

С момента освоения космического пространства разрабатываются различные типы терморегулирующих покрытий (ТРП) космических аппаратов (КА) [1]. К ним относятся кварцевые стекла и полимерные пленки с напыленными слоями алюминия или серебра, лакокрасочные и керамические ТРП. Основными рабочими характеристиками ТРП являются интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s) и полусферическая излучательная способность (ϵ). В настоящее время существует проблема создания ТРП, которые способны обеспечивать поддержание температуры КА в течение всего срока активного существования, до 15–20 лет.

Особый интерес для использования в качестве пигментов ТРП представляют порошки карбоната кальция (CaCO₃) в связи с их большим значением ширины запрещенной зоны, высокой отражательной способностью в области солнечного спектра и низкой стоимостью по сравнению с такими классическими пигментами, как ZnO и TiO₂. Однако, к настоящему времени, радиационную стойкость оптических свойств этих пигментов практически не изучали.

Одним из наиболее эффективных способов увеличения радиационной стойкости оптических свойств материалов (как органических, так и неорганических) является модифицирование их наночастицами оксидных соединений [2].

Целью настоящей работы является исследование радиационной стойкости оптических свойств микропорошка карбоната кальция (mCaCO₃) модифицированного наночастицами диоксида кремния (nSiO₂).

Экспериментальная часть

В работе были использованы: порошок карбоната кальция (mCaCO₃) микронных размеров производства ООО «Унихим» (Россия), с измеренным средним размером частиц

7,5 мкм; нанопорошок диоксида кремния ($n\text{SiO}_2$) производства ООО «Плазмотерм» (Россия) со средним размером частиц 10–12 нм и удельной поверхностью 180–220 м²/г.

Модифицирование $m\text{CaCO}_3$ наночастицами $n\text{SiO}_2$ осуществляли твердотельным способом, методика получения модифицированного пигмента ($m\text{CaCO}_3/n\text{SiO}_2$) содержащего 1 масс. % $n\text{SiO}_2$ представлена ранее в работе [3].

Полученные образцы закрепляли на предметном столике установки «Спектр», позволяющей регистрировать спектры диффузного отражения (ρ_λ) в вакууме на месте облучения (*in situ*) [4]. Коэффициент поглощения a_s рассчитывали с использованием международных стандартов [5]. Облучение осуществляли электронами с энергией 30 кэВ и флюенсом $(1-7) \cdot 10^{16}$ см⁻².

Радиационную стойкость оценивали по изменению интегрального коэффициента поглощения (Δa_s), который рассчитывали из разности его значений до (a_{s0}) и после (a_{sf}) облучения порошков электронами.

Результаты

Спектры диффузного отражения исходных и модифицированных наночастицами $n\text{SiO}_2$ порошков до и после облучения флюенсом электронов $\Phi = (1-7) \cdot 10^{16}$ см⁻² представлены на рис. 1. Основные изменения спектра для исходных и модифицированных порошков зарегистрированы в диапазоне от 200 до 800 нм. При максимальном флюенсе ($\Phi = 7 \cdot 10^{16}$ см⁻²) коэффициент отражения в этом диапазоне уменьшается до 38 % для исходного образца и до 36 % для модифицированного. В обоих случаях наибольшее снижение ρ установлено в первые 2 периода облучения. При минимальном флюенсе ($\Phi = 1 \cdot 10^{16}$ см⁻²) коэффициент отражения порошка $m\text{CaCO}_3$ уменьшается до 65 %. Увеличение флюенса от $3 \cdot 10^{16}$ см⁻² до $7 \cdot 10^{16}$ см⁻² приводит к незначительному уменьшению коэффициента отражения пигмента, не превышающему (3–4) % во всем диапазоне длин волн. При модифицировании порошка $m\text{CaCO}_3$ наночастицами $n\text{SiO}_2$ край основного поглощения смещается в более коротковолновую область спектра, что может быть обусловлено наличием слоя сорбированных наночастиц $n\text{SiO}_2$ на поверхности микропорошка.

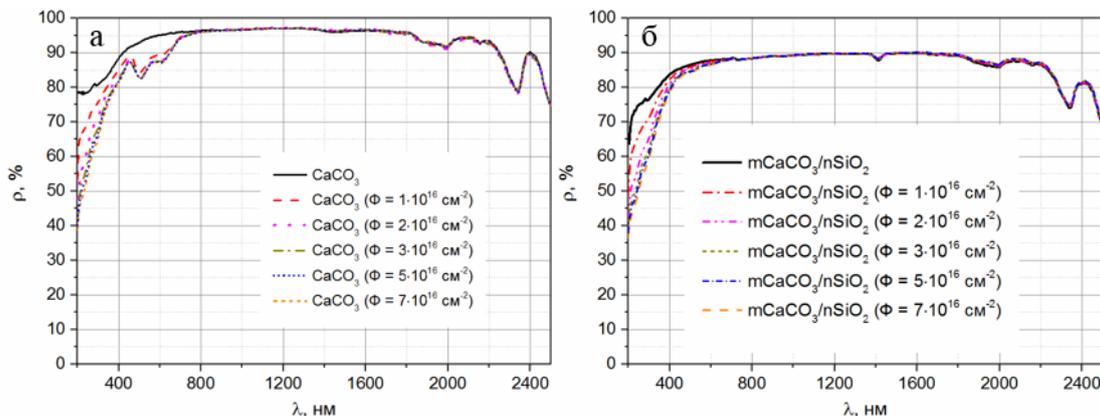


Рис. 1. Спектры диффузного отражения порошка $m\text{CaCO}_3$ (а) и $m\text{CaCO}_3/n\text{SiO}_2$ (б) после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом до $7 \cdot 10^{16}$ см⁻²

На рис. 2 представлена кинетика изменения коэффициента поглощения a_s порошков CaCO_3 и $m\text{CaCO}_3/n\text{SiO}_2$ при облучении электронами. При максимальном флюенсе электронов радиационная стойкость модифицированного порошка (отношение значения Δa_s немодифицированного образца к значению Δa_s модифицированного образца) увеличивается в 2,5 раза.

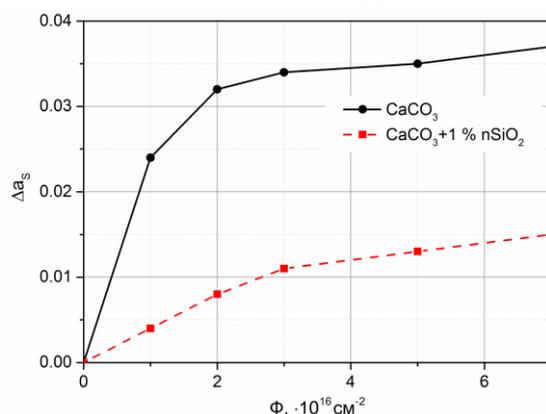


Рис.2 Зависимость изменений коэффициента поглощения a_s порошка CaCO_3 и $m\text{CaCO}_3/n\text{SiO}_2$ от флюенса электронов

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что основные изменения спектров диффузного отражения для исходного порошка $m\text{CaCO}_3$ и модифицированного наночастицами $n\text{SiO}_2$ происходят в диапазоне от 200 нм до 800 нм.

При максимальном флюенсе электронов коэффициент отражения в диапазоне 200–800 нм уменьшается до 38 % для исходного образца и до 36 % для модифицированного. В обоих случаях наибольшее снижение ρ установлено в первые 2 периода облучения. При минимальном флюенсе электронов коэффициент отражения порошка $m\text{CaCO}_3$ уменьшается до 65 %. Увеличение флюенса электронов приводит к незначительному уменьшению коэффициента отражения во всем диапазоне длин волн.

При максимальном флюенсе электронов радиационная стойкость модифицированного порошка увеличивается в 2,5 раз в сравнение с немодифицированным $m\text{CaCO}_3$.

При модифицировании порошка $m\text{CaCO}_3$ наночастицами $n\text{SiO}_2$ край основного поглощения смещается в более короткоолновую область спектра. Это может быть обусловлено большей шириной запрещенной зоны слоя $n\text{SiO}_2$, находящегося на поверхности зерен и гранул порошка $m\text{CaCO}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание), № FEWM-2023-0012.

Список литературы

1. Tachikawa S., Nagano H., Ohnishi A., Nagasaka Y. Advanced Passive Thermal Control Materials and Devices for Spacecraft: A Review // Int J Thermophys. – 2022. – Vol. 43, № 6. – P. 91.
2. Du H. et al. Study on packing characteristics of powders with surface modification by nanoparticles // Powder Technology. – 2024. – Vol. 433. – P. 119190.
3. Михайлов М.М., Федосов Д.С., Горончко В.А., Лапин А.Н. Влияние модифицирования наночастицами SiO_2 на радиационную стойкость оптических свойств микропорошка CaCO_3 // Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения: сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции / под ред. С.П. Буйковой; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 377 с.
4. Kositsyn L.G. Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y., Dvoretiskii, M.I. Apparatus for study of diffuse-reflection and luminescence spectra of solids in vacuum // Instruments and Experimental Techniques. – 1985. – Vol. 28, № 6. – P 929–932.
5. ASTM E490 - 00a Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. 2005.

**Морфология, фазовый состав и текстурные свойства
NiMo-содержащих алюмооксидных каталитических систем**

У.А. Фролова¹, А.С. Акимов²

Научный руководитель: к.х.н. А.С. Акимов^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт химии нефти СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: ulya.frolova.0202@list.ru

**Morphology, phase composition and textural properties
of NiMo-containing alumina catalytic systems**

U.A. Frolova¹, A.S. Akimov²

Scientific Supervisor: Ph.D., A.S. Akimov^{1,2}

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Institute of petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskyy str., 4, 634055

E-mail: ulya.frolova.0202@list.ru

Abstract. *In this work, the morphology, phase composition and textural properties of NiMo-containing alumina catalytic systems were studied. The resulting catalytic systems were studied using a complex of physicochemical research methods.*

Key words: *metastable phase, alumina, molybdenum blue, catalytic system*

Введение

NiMo-содержащие алюмооксидные каталитические системы нашли широкое применение в процессах гидроочистки продуктов нефтепереработки. Особая структура каталитических систем позволяет им эффективно взаимодействовать с реагентами и обеспечивает высокую степень конверсии примесей благодаря содержанию наночастиц никеля и молибдена, которые обладают высокой поверхностной активностью и способностью к образованию активных центров [1]. Устойчивость NiMo-катализаторов обеспечивается их способностью сохранять высокую активность в течение длительного времени эксплуатации. Это связано с высокой стабильностью и долговечностью катализаторов, которые позволяют им сохранять свои каталитические свойства даже при высоких температурах и агрессивных условиях.

Природа носителя оказывает значительное влияние на ряд свойств каталитических систем и катализаторов: дисперсность, сульфидирование нанесенного предшественника, распределение частиц активного компонента по размерам, каталитические свойства, селективность процесса, дезактивацию и т.д. В этой связи одним из направлений разработки высокоактивных катализаторов связано с подбором и улучшением свойств носителей. Одним из наиболее часто используемых носителей в промышленных процессах нефтепереработки является оксид алюминия в гамма-модификации (γ -Al₂O₃) [2, 3]. Это связано с наличием следующих свойств: возможность регулирования пористой структуры, высокая насыпная плотность, высокая термическая стойкость и прочность, наличие промышленно освоенных технологий по регенерации.

Вместе с тем высокотемпературные модификации оксида алюминия (δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, χ -Al₂O₃) не нашли широкого применения в составе катализаторов гидрогенизационных процессов. Однако, последние годы в ряде работ [4, 5] упоминается перспективы использования δ -Al₂O₃ в качестве носителя из-за наличия оптимальных поверхностных кислотных свойств. В этой связи перспективным направлением видится синтез

каталитических систем с использованием δ - Al_2O_3 (носитель) и полиоксометаллатных соединений (молибденовых синей) в качестве активного компонента.

Целью настоящей работы является исследование морфологии, фазового состава и текстурных свойств, NiMo-содержащих алюмооксидных каталитических систем.

Экспериментальная часть

Для синтеза каталитических систем использовали следующие реактивы без дополнительных операций по очистке: гексаакванитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, дисульфид молибдена MoS_2 псевдобемит AlOOH , гидроксид натрия NaOH , пероксид водорода H_2O_2 . В качестве молибден-содержащего соединения в составе активного компонента использовали полиоксометаллатное соединение – молибденовую синь. Синь получали с использованием оригинальной методики, подробно описанной в работе [6]. Далее готовили биметаллический пропиточный раствор путем добавления гидроксида никеля и лимонной кислоты к раствору молибденовой сини. Для приготовления носителей псевдобемит прокаливали в муфельной печи ПМ-10 при температурах $550\text{ }^\circ\text{C}$ (γ - Al_2O_3) и $900\text{ }^\circ\text{C}$ (δ - Al_2O_3) в среде воздуха (4 часа). Каталитические системы готовили путем добавления пропиточного раствора к носителю с привлечением традиционного метода пропитки по влагоемкости. После стадии пропитки, полученные образцы были высушены и прокалены в муфельной печи (от 25 до $400\text{ }^\circ\text{C}$).

Изменение активных компонентов на всех стадиях синтеза каталитических систем будет контролироваться с привлечением следующих физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота.

Результаты

Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{NiMo}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 1. По результатам рентгенофазового анализа было выявлено наличие в образцах таких фаз как: оксид алюминия в высокотемпературной и низкотемпературной модификациях (1 – $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), Ni-содержащий компонент активного вещества. Отсутствие рефлексов, от Mo-содержащих соединений, которые входят в состав активного компонента каталитической системы вероятно связано с их низким содержанием и высокой дисперсностью.

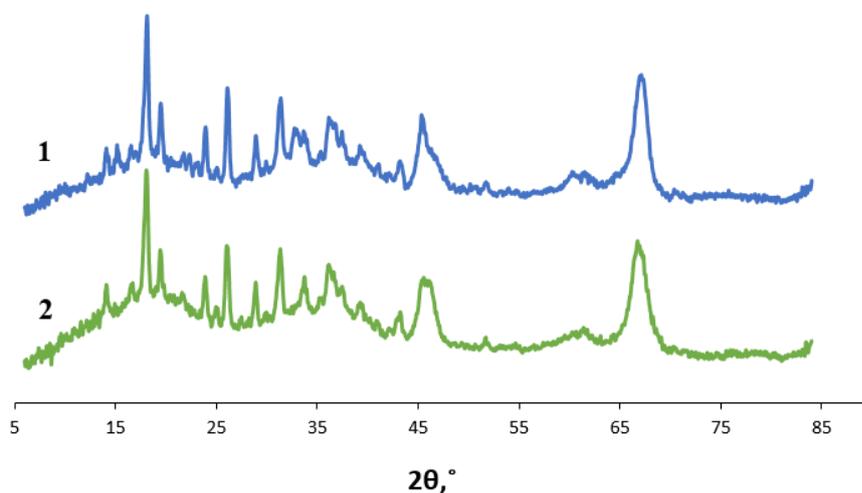


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образцов: 1) $\text{NiMo}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2) $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Снимки сканирующей электронной микроскопии образцов $\text{NiMo}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 2. По результатам анализа видно, что образцы представляют собой частицы неправильной формы с полостями. Можно заметить, что частицы образца $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают более выраженной сферической структурой.

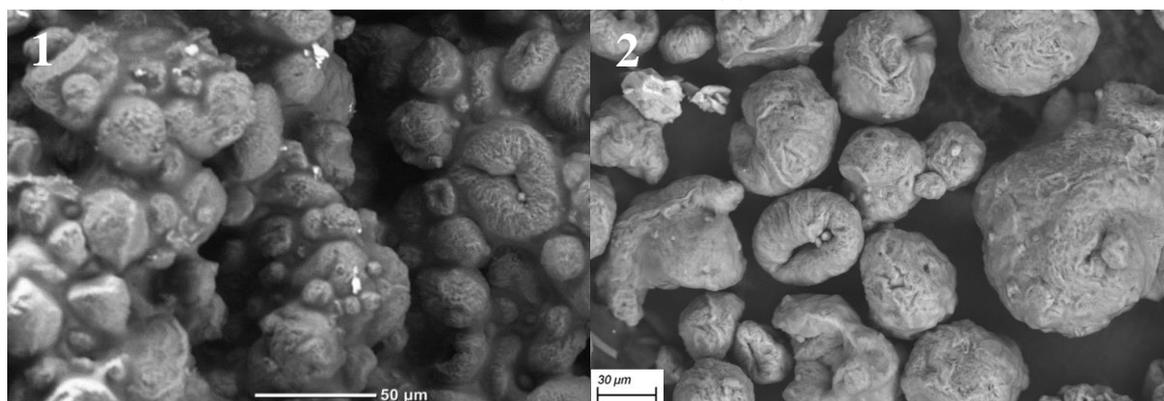


Рис. 2. Снимки СЭМ образцов: 1) NiMo/δ-Al₂O₃, 2) NiMo/γ-Al₂O₃

Заключение

В результате проведенных исследований были синтезированы NiMo-содержащие каталитические системы на основе оксида алюминия в высокотемпературные кристаллические модификации – δ-Al₂O₃ и γ-Al₂O₃. Морфология, фазовый состав и текстурные свойства полученных систем были охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Антонов С.А., Томина Н.Н., Сафронова Т.Н., Максимов Н.М. Изучение химических превращений масляного сырья в процессе гидрооблагораживания на модифицированных NiMo(S)/Al₂O₃ катализаторах // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18, № 3. – С. 11–17.
2. Vatutina Y.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. Influence of boron addition to alumina support by kneading on morphology and activity of HDS catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 199. – P. 23–32.
3. Klimov O.V., Nadeina K.A., Vatutina Y.V., Stolyarova E.A., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating catalysts of diesel fuel with improved hydrodenitrogenation activity // Catalysis Today. – 2018. – Vol. 307. NSI. – P. 73–83.
4. Nazimov D, Klimov O., Shaverina A., Cherepanova S., Larina T., Khabibulin D., Noskov. A. The effect of transition alumina (γ-, η-, χ-Al₂O₃) on the activity and stability of chromia/alumina catalysts. Part II: Industrial-like catalysts and real plant aging conditions // Energy Technology. – 2018. – Vol. 7, № 4. – P. 1800736.
5. Wang X., Fan J., Zhao Z., Chen Z., Zheng P., Li J., Li Y., Han L., Duan A., Xu C. Hydro-upgrading Performance of Fluid Catalytic Cracking Diesel over Different Crystal Forms of Alumina-Supported CoMo Catalysts // Energy & Fuels. – 2017. – Vol. 31. – P. 7456–7463.
6. Al.S. Akimov, N.A. Zhiron, Ya.E. Barbashin, E.Yu. Gerasimov, A.S. Akimov. Synthesis and properties of systems based on Ni- and isopolymolybdate-containing compounds and metastable aluminum oxides // ChemChemTech. – 2023. – Vol. 66, № 11. – P. 85–91.

УДК 538.91

**Модификация аустенитно-мартенситной стали ВНС-5 ионно-пучковыми
и химическими методами. Анализ электрохимических свойств**

Е.Д. Хабибова¹

Научный руководитель: к.ф.-м.н., В.О. Семин²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

Email: edh2@tpu.ru

**Modification of austenitic-martensitic steel VNS-5 by ion beam and chemical methods.
Analysis of the electrochemical properties**

E.D. Khabibova¹

Scientific Supervisor: Ph.D., V.O. Semin²

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii, str., 2/4, 634055

Email: edh2@tpu.ru

Abstract. *The study describes experimental results on electrochemical behavior of the austenitic-martensitic steel VNS-5 modified through either chemical passivation or ion-beam treatment. By means of Tafel extrapolation method, the corrosion resistance in marine environment (3.5 wt. % NaCl) was examined. The highest polarization resistance was obtained for the sample treated by Cr⁺-ions, while the passivated (in the dichromate solution) sample exhibited practically the same corrosion current as initial (mechanically polished) sample.*

Key words: *steel VNS-5, corrosion, ion-beam treatment, passivation.*

Введение

Для областей промышленности, таких как машиностроение, авиастроение, и станкостроение требуется внедрение высокопрочных коррозионноустойчивых материалов. В современных производственных технологиях наиболее перспективными представляются стали аустенитно-мартенситного класса ввиду их высоких механических свойств. В машиностроительной отрасли конструкционные стали специального назначения подразделяются на несколько категорий [1]: коррозионноустойчивые, жаропрочные и жаростойкие и др. В частности, одной из широко используемых сталей является сталь марки ВНС-5 (13X15H4AM3). Согласно результатам работы [2], данная сталь обладает хорошей ударной вязкостью и пластичностью, благодаря чему может быть использована для изготовления силовых конструкций (болтов, анкеров), производства деталей машин, высоконагруженных соединительных узлов, элементов жаропрочного крепежа для энергетического оборудования [3, 4].

Известно, что в результате воздействия факторов среды – изменение температуры, повышение влажности и пр. – повышается риск образования на поверхности материала коррозионных повреждений, способствующих снижению долговечности конструкций и их прочности. Существенно повысить коррозионные свойства оказывается возможным с помощью методов модификации тонких (до 1–2 мкм) поверхностных слоёв, а также за счёт формирования защитных покрытий и поверхностного легирования. Целью данной работы является определение коррозионных характеристик и преимущественного типа коррозии стали ВНС-5 после ионно-пучковой обработки (высокодозовой ионной имплантации, ВДИИ) и химической пассивации (ХП).

Экспериментальная часть

Исследования проводили на подложках из Fe-Cr-Ni стали марки ВНС-5 производства ФГУП «ВИАМ» (Москва, Россия). Подготовка поверхности включала несколько этапов: (i) механическая шлифовка до зеркального блеска на SiC абразивах (P600, P1000, P1500, P2000, P2500), (ii) ВДИИ ионов аргона и хрома со средней энергией 30 кэВ и дозой облучения $\sim 10^{17}$ ион/см² с использованием ионного источника на основе планарного магнетрона с инъекцией электронов, (iii) ХП в 10 %-растворе H₃PO₄ с добавлением 0,05 М раствора K₂Cr₂O₇ в течение 140 часов. Образцы ВНС-5 стали после химической пассивации – ВНС-5^{ХП}, ионно-пучковой обработки обозначены как ВНС-5^{ВДИИ}, а исходная (механически полированная) сталь – ВНС-5^{ИСХ}. Электрохимические эксперименты выполняли на потенциостате-гальваностате PalmSens-4 в трехэлектродной ячейке. Скорость развертки потенциала в режиме линейной поляризации составляла 1 мВ/с. Импедансные спектры получали относительно потенциала разомкнутой цепи при амплитуде сигнала 10 мВ и частотах от 10⁵ до 0,05 Гц. Все образцы исследуемой стали ВНС-5 имели форму цилиндров с площадью рабочей поверхности $\sim 0,75$ см². Фоновым электролитом служил 3,5 (масс. %) раствор NaCl. Морфологию поверхности образцов ВНС-5 исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Apreo 2 S (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Результаты

На рисунке 1а представлены диаграммы Бode в координатах «модуль импеданса – логарифм частоты». Отметим, что: модуль полного импеданса монотонно возрастает при уменьшении частоты входного сигнала. Наибольшее значение модуля импеданса фиксируется у образца ВНС-5^{ВДИИ}, наименьшее – у ВНС-5^{ХП}. Данные результаты коррелируют с диаграммами Найквиста (рис. 1б), которые хорошо описываются эквивалентной электрической схемой, состоящей из сопротивления раствора (R_s), сопротивления переноса заряда (R_{ct}) и элемента постоянной фазы (CPE).

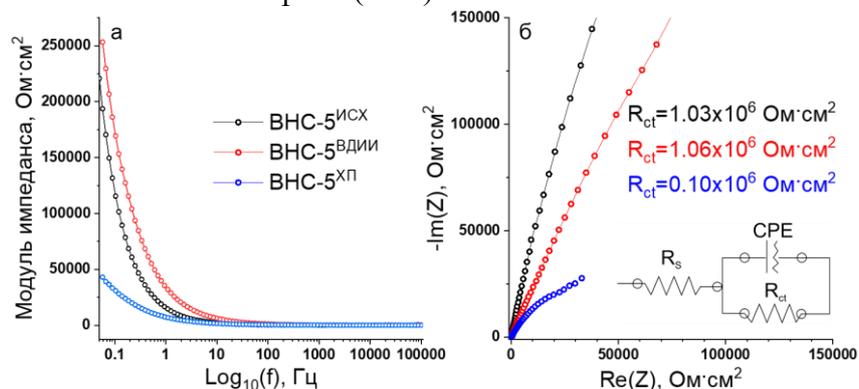


Рис. 1. Диаграммы Бode (а) и Найквиста (б) исходного и модифицированных образцов стали ВНС-5, полученные в 3.5 (масс. %) растворе NaCl. На вставке к (б) приведена эквивалентная электрохимическая схема

Обнаружено, что сопротивление переноса заряда R_{ct} для образца ВНС-5^{ХП} в 10 раз меньше, чем у ВНС-5^{ИСХ}. При этом ионно-пучковая обработка сохраняет высокие значения $R_{ct} \sim 1$ МОм·см². Сделано предположение, что оксидная плёнка, сформировавшаяся на поверхности, стали после химической пассивации, обладает высокой удельной проводимостью, поэтому процессы переноса заряда вблизи поверхности оказываются облегченными. Как следствие, диаграмма Найквиста образца ВНС-5^{ХП} демонстрирует наименьший радиус полуокружности (рис. 1б).

Потенциодинамические поляризационные кривые приведены на рисунке 2а. В таблице 1 отражены коррозионные характеристики сталей ВНС-5, полученные с помощью экстраполяции данных кривых Тафелевскими зависимостями. Так, коррозионный потенциал ($E_{кор}$) для модифицированных образцов увеличивается, а плотности коррозионных токов

(табл. 1), напротив, уменьшаются. Наибольшей коррозионной стойкостью, по сравнению с ВНС-5^{ИСХ}, обладает образец ВНС-5^{ВДИИ}, о чем свидетельствуют более низкие значения анодных токов (в ~7,6 раз). В то же время химическая пассивация не способствует снижению скорости коррозии и лишь незначительно повышает сопротивление поляризации (R_p). В условиях анодной поляризации основным механизмом коррозионного разрушения является окисление железа до Fe^{2+} , Fe^{3+} и растворение матричной (аустенитной) фазы по границам зерен. Для ВНС-5^{ИСХ} наблюдается резкое возрастание плотности токов при $E = 340$ мВ, сопровождающееся разрушением оксидной плёнки, полученной окислением на воздухе. На РЭМ снимках (рис. 2б, в) образцов, подвергшихся местной коррозии в 3,5 масс. % NaCl, обнаружены многочисленные питтинговые разрушения размерами до ~200 мкм.

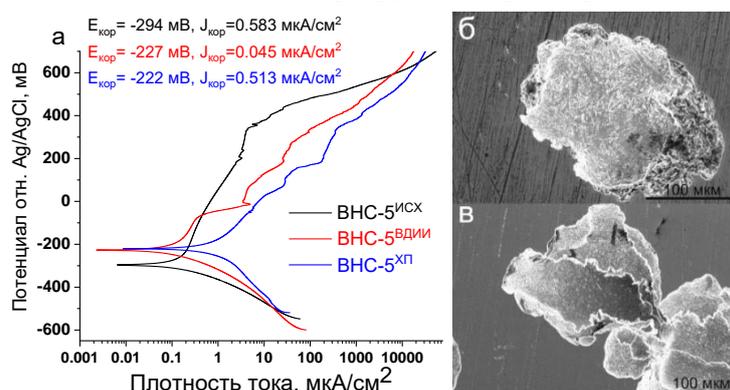


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые (а) образцов стали ВНС-5 в 3,5 (масс. %) растворе NaCl. На (б, в) показаны характерные РЭМ изображения коррозионных повреждений на поверхности ВНС-5^{ХП} и ВНС-5^{ВДИИ}, соответственно

Таблица 1

Коррозионные характеристики сталей ВНС-5, различающихся способом поверхностной обработки

Наименование образца	$E_{кор}$, мВ	$J_{кор}$, мкА/см ²	R_p , 10 ⁶ Ом см ²
ВНС-5 ^{ИСХ}	-294	0,583	0,0382
ВНС-5 ^{ХП}	-222	0,513	0,0548
ВНС-5 ^{ВДИИ}	-227	0,045	0,2963

Заключение

В работе была оценена коррозионная стойкость стали ВНС-5 после ионно-пучковой и химической обработок. Показано, что высокодозовая ионная имплантация снижает скорость коррозии в 7,6 раз, предположительно, за счет формирования сплошных оксидных пленок на основе Cr_2O_3 с выраженными диэлектрическими свойствами. При этом основными типами коррозионных повреждений у модифицированных образцов являются очаги язвенной (питтинговой) коррозии.

Работы выполнены по теме государственного задания (проект № FSWW-2023-0008) и при поддержке программы развития НИ ТПУ.

Список литературы

1. Сидорин И.И. и др. *Материаловедение* – Москва: Машиностроение, 1986 – 384 с.
Вознесенская В.Н., Каблов Е.Н., Петраков А.Ф. Высокопрочные коррозионностойкие стали аустенитно-мартенситного класса // *«Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2002. – № 7. – С. 34–37.
3. Николаева Е.П. Применение метода шумов Баркгаузена для контроля упрочнения деталей поверхностным пластическим деформированием // *Известия Самарского научного центра РАН.* – 2013. – Т. 15, № 6 (2). – С. 428–431.
4. Потак Я.М. *Высокопрочные стали.* – Москва: Металлургия, 1972. – 208 с.

УДК 581:53

Проникающее воздействие барьерного разряда при атмосферном давлении на рост и развитие хлопчатника сорта «Флора» в условиях открытого грунтаА.Т. Ходжаев, М.И. Солихова

Научный руководитель: доцент, д.ф.м.н., И.А. Курзина

Национальный Исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050E-mail: abdullo1997asa@gmail.com**Penetrating effect of barrier discharge at atmospheric pressure on growth and development of cotton variety «Flora» under open ground conditions**A.T. Khodzhaev, M.I. Solikhova

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str, 36, 634050

E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

Abstract. *In the experiments, cotton seeds were treated with barrier discharges on the atmosphere for 4 and 6 minutes. Barrier discharges are discharges in which the current flow is limited by the characteristic dimensions of at least one dielectric layer and electrodes. It is much larger than the size of the gap between the electrodes and presents high pressure (more than many hundreds of Tor), spatial heterogeneity and short duration of different physicochemical processes. The BR plasma is located in strong nonequilibrium, the average electron temperature is a few electronvolts, and the gas temperature is close to the dielectric barrier temperature. Such treatment is symmetric and well-studied, since the field, separation in the discharge zone is considered homogeneous when the electrode spacing is narrow.*

Key words: *barrier discharge, field, seeds, cotton.*

Введение

Обследования принципов физического воздействия на спящие зёрна с целью стимулирования дальнейшего развития известны давно. Рекомендуемые способы воздействия весьма разнообразны. Это и воздействие слабым излучением, и сверхвысокочастотное облучение, и воздействие газовой плазмой, и воздействие озоном, и воздействие светом разнообразных длин волн, включая лазерное излучение, и воздействие электрическими и магнитными полями, и воздействие импульсным теплом, и воздействие волнами давления, включая гидроудары. Из-за высокой вариабельности воздействия число реакций подвергающейся воздействию системы (семени) остается ограниченным. Специфические характеристики реакции (ускоренный рост, повышенная всхожесть, производительность и стабильность) не сильно выделяются по интенсивности в зависимости от используемого способа, если он благополучно модифицирован (подобрано эффективное воздействие). Естественно, на первый план выходят другие параметры физической обработки, такие как отсутствие расходных материалов для проведения обработки, простота выбора принципа, то, что успех обработки не зависит от наружных факторов, равномерность реакции зёрен, отсутствие ранений из-за переоблучения, экологичность и надёжность принципа [1].

Развитие мировой агропромышленности связано с появлением новых технологий, необходимых для выращивания и хранения сельскохозяйственных культур. Как известно, защита от болезней и вредителей и стимулирование роста семян являются важными составляющими технологии выращивания сельскохозяйственных культур. Предпосевная обработка семян - один из важнейших элементов технологии возделывания, позволяющий ускорить прорастание культур и защитить их от вредителей. Кроме того, предпосевная

обработка семян предотвращает возникновение и распространение многих заболеваний в период роста и развития растений. В настоящее время острая необходимость получения экологически безопасных продуктов и сокращения использования пестицидов привела к повышению роли физических методов в предпосевной обработке семян

Научно-технические использования диэлектрических барьерных разрядов весьма широки. В особенности, надо выделить применение этого типа электроразряда в нанотехнологиях, медицине и сельхозпроизводстве в связи с возможностью обработки чувствительных к температуре образцов, таких как полимеры, наноматериалы и биологические организмы. Диэлектрические барьерные разряды (DBD) – это разряды, которые зажигаются в нешироком газовом промежутке, где один или оба плоских или коаксиальных электрода укрыты диэлектрическим материалом. Этот тип разряда способствует тем, что он не требует широкого вакуумного оборудования и происходит при атмосферном давлении и в помещении. Естественно применение диэлектрических барьерных разрядов для генерации плазмы при атмосферном давлении подходит для тех случаев, когда необходимо укрыть и обработать большие площади или материалы [2].

Экспериментальная часть

Задача данной работы - освоить предпосевную обработку зёрен хлопчатника с помощью барьерных разрядов. Задача - активация процесса роста хлопчатника в полевых требованиях и решение трудностей практического использования в аграрном комплексе. На сегодняшний день часто применяемым физиологическим способом в семеноводстве считается внедрение барьерных разрядов. Для предоставления реконструированных итогов необходимо досконально учитывать влагу облученных зёрен. Определение влаги зёрен перед облучением проводилось в соответствии с ГОСТ 12041-82 [3].

Эксперимент повторяли четыре раза, сажая по 100 зёрен на грядку. Первые ростки явились на третьи сутки, а общая полевая всхожесть на седьмой день после закладки зёрен. Для экспериментов применялись зёрна хлопчатника сорта «Флора». Предпосевную обработку зёрен хлопчатника барьерным разрядом провели в лаборатории ИСЭ СО РАН (2023 г.). Время обработки составляло 4 и 6 мин. Использовался источник плазмы на основе барьерного разряда при атмосферном давлении. Основной источник служила стеклянная кювета размером 10 мл, стены которой представляли собой диэлектрический барьер, разделяющий электроды разрядной системы.

Таблица 1

Параметры плазменной обработки семян хлопчатника

Номер режима	Частота импульсов, кГц	Длительность импульса тока, мкс	Амплитуда напряжения, В	Амплитуда тока, мА	Время экспозиции, Мин.
1	71	1	950	12	4
2	71	1	950	12	6

Коаксиальная электродная система заключалась из многоосного главного электрода, погруженного в кювету, и цилиндрического электрода, покрывающего наружную поверхность сосуда. Подходящие условия обработки определялись на основе проведенных экспериментов. Для плазменной обработки зёрен хлопчатника образцы загружали в кювету и задействовали два режима обработки, характеристики которых представлены в табл.1 [4].

Результаты

Результаты показали, что обработка барьерным разрядом в основном воздействует на появление первых всходов и общую всхожесть. Проведенные полевые эксперименты показывают, что прорастания и всхожесть зёрен хлопчатника повышались при 4- и 6-минутной обработке барьерным разрядом, а также при 48- и 72-часовом остывании.

Полученные экспериментальные результаты показали, что 4-минутная обработка с остыванием в течение 48 ч увеличила появление первых всходов на 107 % и всхожести на 10,4 %, 6-минутная обработка с остыванием в течение 48 ч увеличила всхожести семян на 50 %, а всхожести на 7,1 %). В этом варианте 6-минутная обработка с остыванием в течение 48 часов снизилась появление первых всходов на 57 %, а всхожести семян на 3,3 % по сравнению с контролем.

Обработка в течение 4 мин и остывание в течение 72 ч прорастания увеличивалось на 66,6 %, а всхожести на 8,2 %; также обработка в течение 6 мин и остывание в течение 72 ч увеличил прорастания семян на 33 %, а общая всхожесть семян снизилась на 1% по сравнению с контролем. Полученные экспериментальные данные показывают, что обработка барьерным разрядом оказывает положительное влияние на качество посева семян. Как следствие, обработка активизирует процесс роста семян хлопчатника.

Заключение

По итогам эксперимента можно сделать вывод, что предпосевная обработка зёрен хлопчатника плазмой положительно влияет на появление первых всходов, а также на общую всхожесть хлопчатника сорта «Флора» в полевых условиях. Одним из значимых показателей биологических характеристик семян является их ускорение появления первых всходов.

Результаты экспериментов показали, что появление первых всходов и общей всхожести семян, обработанных барьерным разрядом, были значительно выше, чем контрольных вариантах. Таким образом, анализ данных, полученных в полевых условиях, свидетельствует о перспективности использования предпосевной физической (в нашей работе – барьерный разряд) обработки семян сельскохозяйственных культур для повышения их прорастания, всхожести и продуктивности в полевых условиях.

Список литературы

1. Гундарева С.В., Лазукин А.В., Никитин А.М., Романов Г.А. Предпосевная обработка озимой пшеницы поверхностным разрядом: устойчивость к низким температурам // Письма в ЖТФ. – 2021. – С. 32–36.
2. Применение плазмы барьерного разряда для модификации функциональных диэлектрических и биологических материалов [Текст] : дисс. на соиск. учен. степ. д-ра философии (PhD) : 6D07300 - Техническая физика / А.К. Акильдинова ; науч. рук.: Т.С. Рамазанов, К. Хольгер ; Казахский национальный ун-т им. аль-Фараби... – Алматы : [б. и.], 2022. – 93 с., ил.;+ 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Сп. исп. источн.: С. 84–93 . (в пер.)
3. ГОСТ 12041-82. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения влажности. Взамен ГОСТ 12041-66. Введ. 01.07.1983. // Межгосударственный стандарт, 2004. – 6 с.
4. Ходжазода Т.А., Курзина И.А., Махмадбегов Р.С., Ходжаев А.Т., Солихова М.И., Лыткина Д.Н. Влияние предпосевной обработки барьерный разряд на энергии прорастания и всхожесть семян кукурузы. // Кишоварз. – 2023. – № 1. – С. 22–26.

УДК 54-116

**Получение волокнистых и композитных материалов
с плазменно-модифицированной поверхностью**

У.В. Хомутова, О.А. Лапуть, А.А. Черкасов

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

Obtaining fibrous and composite materials with plasma-modified surface

U. V. Khomutova, O. A. Laput, A.A. Cherkasov

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

Abstract. *The effect of low-temperature nitrogen plasma on the physicochemical properties of the surface of composite materials based on polylactic acid/hydroxyapatite at a mass ratio of components (60/40, 70/30, 80/20) as well as calcium-coated polylactide scaffolds, was studied. Elemental composition of the samples surface before and after plasma treatment has been researched by X-ray photoelectron spectroscopy. The contact angle was measured by the sessile drop technique. The values of free surface energy were studied.*

Key words: *polylactic acid, hydroxyapatite, nitrogen plasma, scaffolds.*

Введение

В настоящее время лечение различных заболеваний и травм, которые вызваны несчастными случаями, автокатастрофами и производственными, бытовыми травмами, зачастую приводит к появлению дефектов различных масштабов. Как правило в процессе лечения возникает необходимость компенсации травм при помощи костных имплантатов, которые обеспечивали бы правильное функционирование поврежденной ткани. Большой интерес для восстановительной медицины представляют полимерные волокнистые скаффолды и композитные материалы, содержащие в своем составе как неорганическую матрицу, так и полимерную, каким и является в свою очередь композитный материал на основе полилактида (ПЛ) и гидроксиапатита (ГА). Полимеры на основе лактида способны разлагаться в живом организме без образования токсических соединений, а неорганическая составляющая – гидроксиапатит, является основной минеральной составляющей костной ткани человека. Полимерные материалы отличаются низкой смачиваемостью, в то время как изделия, применяемые в медицине, должны обладать хорошо развитой, гидрофильной поверхностью для лучшей адгезии живых клеток. Известно, что данная проблема может быть решена путем изменения химического состава композитных и полимерных материалов с использованием плазменных технологий. Методы плазменного воздействия являются наиболее эффективными, способные изменять поверхностные свойства без учета объемных характеристик материала, а также улучшать смачиваемость. Целью данной работы является исследование влияния поверхностного плазменного модифицирования на физико-химические свойства поверхности композитов на основе полилактида и гидроксиапатита (ПЛ/ГА) с различным массовым соотношением (60/40, 70/30, 80/20), а также скаффолдов полилактида с кальциевым покрытием.

Экспериментальная часть

Скаффолды на основе ПЛ получены методом электроспиннинга на установке Nanon-01 [1]. Напыление кальциевого покрытия на скаффолды ПЛ осуществлялось с помощью

магнетронного распыления в непрерывном режиме. Поскольку, полимерные образцы чувствительны к тепловой нагрузке, процесс осаждения состоял из нескольких чередующихся серий напыления и паузы, когда магнетронный разряд выключался, позволяя образцу остыть. Условия напыления кальциевого покрытия на поверхность скаффолдов ПЛ представлены в таблице 1. Получение образцов композитного материала ПЛ/ГА проводилось по ранее предложенной схеме [2]. Обработка поверхности композитов осуществлялась с применением плазмогенератора «ПИНК» в потоке азота согласно представленным параметрам: рабочий газ – азот, разряд – дуговой, давление в камере – 0,3 Па, ток разряда – 5 А, время обработки – 5 и 10 минут, температура в камере 30 °С и 46 °С, соответственно. Элементный состав поверхности материалов до и после модифицирования исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью PHIX-tool automated XPS microprobe. Дальнейший анализ элементного состава был проведен с использованием программного обеспечения Casa XPS. Для оценки смачиваемости поверхности образцов проводили измерение краевых углов методом лежащей капли при контакте с двумя жидкостями: водой и глицерином. Последующий расчет поверхностной энергии проводили с использованием ПО DSA1 на приборе EasyDrop (KRUSS).

Таблица 1

Условия напыления кальциевого покрытия на поверхность скаффолдов ПЛ

№ образца ПЛ	Время напыления/ особенности	Ток, мА	Напряжение, В
1	p = 1,8 мТорр; 5 мин без остановок	100	520
2	p = 1,8 мТорр; 30 с x2, с остыванием 5 мин		
3	p = 1,8 мТорр; 20 с x3, с остыванием по 3 мин	200	250
4	p = 1,8 мТорр; 20 с x6, с остыванием по 3 мин		

Результаты

Согласно результатам РФЭ-спектроскопии наблюдается значительное снижение доли атомов углерода в элементном составе композитных материалов вследствие обработки плазмой азота. Установлено, что на поверхности образцов ПЛ/ГА 60/40, 70/30, 80/20 образуются не скомпенсированные атомы азота, максимальное значение доли атомов азота достигается для образца ПЛ/ГА 80/20, обработанного плазмой азота в течение 5 минут (12,74 %). По данным РФЭС для всех композитов ПЛ/ГА значительно снижается доля атомов углерода в координациях -O-C=O и -C-O после плазменного воздействия в течение 5 и 10 минут. Вследствие обработки плазмой происходит образование пика с энергией связи равной ~286,4 эВ и соответствующий атому углерода в координации C-N. Максимальное значение доли связи C-N показано для образца ПЛ/ГА 60/40, обработанного плазмой в течение 5 минут – 5,52 ат. %. Образование связи C-N, вследствие плазменного воздействия, оказывает положительное воздействие на смачиваемость поверхности и биосовместимость материалов [2].

Плазменная обработка оказывает влияние на смачиваемость поверхности, которая зависит от поверхностной энергии материала. Согласно полученным результатам, поверхностная энергия композитов увеличивается. Максимальное значение общей поверхностной энергии (118 мН/м) наблюдается для образца ПЛ/ГА 80/20 при обработке плазмой с длительностью 5 минут. Краевой угол смачивания образцов после плазменной обработки в течение 5 минут имеет тенденцию уменьшаться из-за снижения атомной концентрации углерода для всех композитов. Максимальное снижение краевого угла наблюдается для образца ПЛ/ГА 80/20, обработанного плазмой в течение 5 мин, при контакте с глицерином (30,1°).

В связи с напылением кальция на поверхность скаффолдов полилактида, анализировались спектры высоко разрешения Ca_{2p}. Были получены два пика, идентифицированные как Ca_{2p_{3/2}} и Ca_{2p_{1/2}}, в порядке возрастания энергии связи. РФЭ-спектры показывают, что не наблюдается химической связи кальция и кислорода до

образования оксида. Максимальное значение атомного содержания Ca_{2p} наблюдается для образца ПЛ №1 и составляет 11,91 %. Установлено, что значение краевого угла смачивания для поверхности скаффолдов исходного ПЛ – 121,2° и 122,7° при смачивании водой и глицерином, соответственно. Значение краевых углов смачивания для первой партии образцов ПЛ (№1, 2, 3, 4), при контакте с жидкостями меньше 90°, по сравнению со значениями для исходных скаффолдов, следовательно, поверхность материалов становится более гидрофильной. Минимальное значение краевого угла смачивания было достигнуто для образца ПЛ №3. Максимальное значение свободной поверхностной энергии (68,2 мН/м) наблюдается для образца ПЛ № 3 (рис. 1).

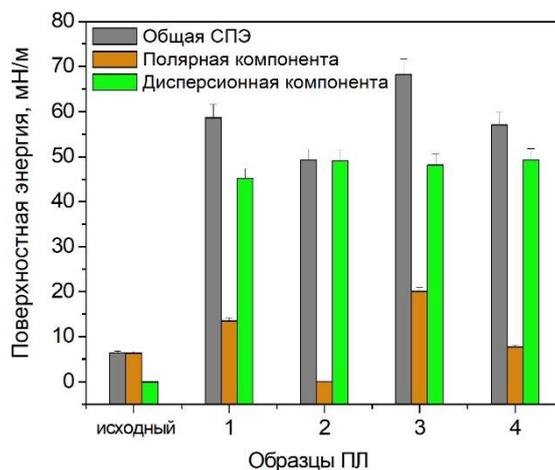


Рис. 1. Свободная поверхностная энергия для образцов ПЛ с кальциевым напылением

Заключение

Таким образом, изучено влияние поверхностного модифицирования плазмой дугового разряда в потоке азота в течение 5 и 10 минут на физико-химические свойства поверхности композитных материалов на основе ПЛ/ГА, а также скаффолдов полилактида с кальциевым покрытием. Выявлено, что плазменное воздействие оказывает влияние на изменение химического состава поверхности композитов – происходит образование связи С-N, что способствует улучшению смачиваемости поверхности ПЛ/ГА. Значение общей поверхностной энергии достигает 118 мН/м для образца ПЛ/ГА 80/20. Максимальное значение свободной поверхностной энергии (68,2 мН/м) наблюдается для образца ПЛ № 3.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (FSWM-2030-0037).

Список литературы

1. Laput O.A., Vasenina I.V., Korzhova A.G., Bruzgina A.A., Khomutova U.V., [et.al]. Effect of Nitrogen Arc Discharge Plasma Treatment on Physicochemical Properties and Biocompatibility of PLA-Based Scaffolds // *Polymers*. – 2023. – № 15. – P. 3381.
2. Khomutova U.V., Korzhova A.G., Bruzgina A.A., Laput O.A., Vasenina I.V., [et.al]. Nitrogen Plasma Treatment of Composite Materials Based on Polylactic Acid and Hydroxyapatite // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – P. 627.

УДК 547.316

Окислительная биотрансформация бензилового спирта в бензальдегидА.Е. Худякова, К.В. Жадан

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: khudyakova1@mail.ru**Oxidative biotransformation of benzyl alcohol to benzaldehyde**A.E. Khudyakova, K.V. Zhadan

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina str., 36, 634050

E-mail: khudyakova1@mail.ru

Abstract. *In this work the oxidative biotransformation of benzyl alcohol was successfully carried out using a suspension cell culture of *Nicotiana tabacum*. The yield of benzaldehyde ranged from 50 % to 60 %, which confirms the effectiveness of this production method compared to classical chemical methods. At the same time the proposed biotransformation approach is characterized by mild conditions and the absence of toxic reagents and hazardous waste. In addition the possibility of deeper oxidation to benzoic acid has been discovered.*

Keywords: *fermentative catalysis, nicotiana tabacum*

Введение

Бензальдегид является важным прекурсором в медицинской химии, пищевой промышленности, тонком органическом синтезе фармацевтических субстанций. Существующие методы классической химии обладают преимуществом в виде высокого выхода, однако имеют ряд значительных недостатков: повышенные температуры процессов, многостадийность, высокая стоимость металлических катализаторов и загрязнение ими продукта, а также создание экологической нагрузки. Рационален поиск альтернатив, одной из которых является использование культур клеток, способных ферментативно катализировать интересующую реакцию, то есть проводить процесс биотрансформации.

Актуальность работы заключается в широкой незакрытой потребности рынка РФ при отсутствующем производстве.

Целью работы является разработка методики окислительной биотрансформации бензилового спирта клетками табака обыкновенного.

Экспериментальная часть

В данной работе использовали суспензионную культуру клеток *Nicotiana tabacum*, предоставленную Институтом цитологии и генетики СО РАН. Культивирование клеток табака проводили на питательной среде Мурасиге-Скуга [1], состоящей из неорганических солей (фосфатов, нитратов, сульфатов и т.д.), глюкозы и витаминов. Для предотвращения попадания посторонних нежелательных микроорганизмов из воздуха и пыли, работы с применением культуры табака велись в асептических условиях. Посуду и среду автоклавировали, субстрат пропускали через фильтр холодной стерилизации.

Проводили процесс биотрансформации в течение суток в конической колбе на лабораторном шейке со следующими параметрами: температура до плюс 30 °С и частота вращения платформы от 120 оборотов в минуту – для предотвращения агрегации клеток и одновременного насыщения среды кислородом, который является окислителем в процессе биотрансформации.

Экстракции, проводимой в системе жидкость-жидкость, извлекали бензальдегид (БА) из среды. В качестве экстрагента был выбран четыреххлористый углерод CCl_4 [2], на основании его относительно низкой температуры кипения и экономической доступности.

Для перемешивания жидкостей и более полного извлечения продукта, воронку, наполненную отфильтрованным от клеток табака раствором и четыреххлористым углеродом (в соотношении 1:4) интенсивно встряхивали в течение трех минут и затем закрепили на штативе для разделения слоев жидкостей в течение десяти минут. По окончании времени верхнюю органическую фазу слили в термостойкий химический стакан и упарили при температуре плюс $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, с целью выделения продукта из экстрагента.

Результаты

Первичным признаком идентификации является органолептический способ – по наличию характерного миндального запаха [3]. С окончанием биотрансформации при открытии колб присутствовал резкий, отчетливый запах миндаля, что является одной из косвенных характеристик БА.

Растворимость бензилового спирта и бензальдегида в воде отличается на порядок, по этой причине с окончанием биотрансформации наблюдали образование маслянистых капель в изначально гомогенном растворе, что также является еще одним из косвенных подтверждений образования бензальдегида.

В качестве экспрессного метода подтверждения образования бензальдегида был использован качественный реактив – нитропруссид натрия [4], представляющий собой неорганическое вещество состава $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. Данное соединение с альдегидами дает изумрудно-зеленое окрашивание. При добавлении раствора нитропруссид натрия в щелочной среде к нескольким каплям раствора, полученного после выпаривания органической фазы, наблюдали появление изумрудно-зеленой окраски раствора (рисунок 1). Подобный факт является характерной реакцией на альдегидную группу, что свидетельствует о ее наличии в продукте.

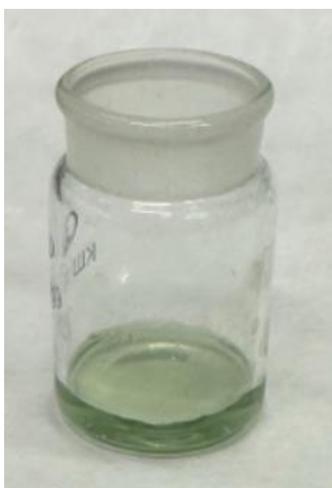


Рис. 1. Качественная реакция на БА

Финальным способом идентификации полученного продукта является получение спектров ЯМР (рисунок 2, 3). На каждой из проб с 1, 1,5 и 2 мл бензилового спирта в качестве исходного субстрата соответственно обнаружены сигналы, подтверждающих образование бензальдегида:

- уширенный сигнал протонов гидратированной альдегидной группы от 4,0 до 4,5 м.д.;
- протоны бензольного кольца в области 7,0 до 8,0 м.д.

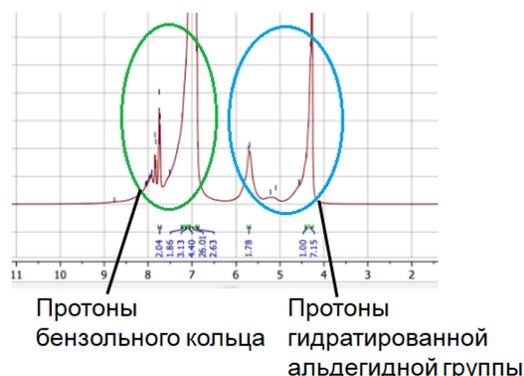


Рис. 2. Спектр ^1H пробы с 1 мл спирта как субстрата

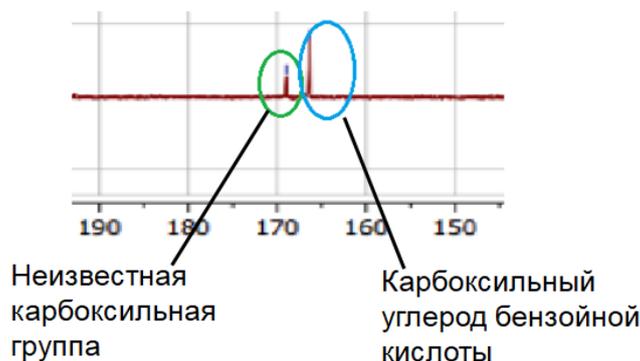


Рис. 3. Спектр ^{13}C пробы с 1 мл спирта как субстрата

На основании наличия атома углерода карбоксильной группы в пределах от 165,0 до 170,0 м.д., можно судить об образовании бензойной кислоты. Данный факт говорит о возможности проведения более глубокого окисления. В последнем диапазоне также обнаружен сигнал еще одного карбоксильного атома углерода другой кислоты. На данный момент сформулирована гипотеза о возможном окислении и сопутствующем выделении одного из компонентов питательной среды, в частности глюкозы в глюконовую кислоту.

Выводы

В результате проведенного исследования нами впервые показан способ окислительной порционной биотрансформации бензилового спирта клетками *Nicotiana tabacum*, позволяющий получить бензальдегид с выходом до 60 %. Были найдены условия проведения процесса, влияющие на процесс и биотрансформацию бензилового спирта, а именно: среда Мурасиге-Скуга, частота вращения шейкера – 140 оборотов в минуту, комнатная температура.

Список литературы

1. Murashige T. Skoog F. A revised medium for rapid growth and bio assays with tobacco tissue cultures // *Physiologia plantarum*. – 1962. – Vol. 15. – P. 443–497.
2. Кузнецов М.А., Кузнецова Л.М., Плечко Р.Л. Свойства органических соединений : Справочник // Л. : Химия, Ленинградское отделение, 1984. – 517 с.
3. Павлов Б.А. Курс органической химии : Учебник для химических техникумов. – М. : Химия, 1972. – 647 с.
4. Бернштейн В.Н., Беликов В.Г. Нитропруссид натрия и его применение в аналитической химии // *Успехи химии*. – 1961. – Т. 30, № 4. – С. 532–549.

УДК.54.057

Синтез порошков алюмомагниевои шпинели различными способамиЦзюй Цзюньян

Научный руководитель: к.т.н. А.Э. Илела
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: cc019@tpu.ru

Synthesis of aluminum-magnesium spinel powders by various methodsJu Junyan

Scientific Supervisor: PhD. A.E. Ilela,
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: cc019@tpu.ru

Abstract. A comparison of powders obtained by different methods of nanospray drying and filtration was carried out. From the analysis using the multi-point BET method, it found that the specific surface area of the particles obtained by spray drying is greater than by the filtration method. The nanospray drying method shows the advantage of smaller crystal sizes when compared to samples from filtration. As a result of the work, powders of different sizes, morphologies and purities were obtained.

Key words: Nanospray drying, spinel, synthesis, nanopowders.

Введение

Алюминиево-магниевои шпинель обладает уникальным сочетанием свойств: стойкостью к агрессивным средам, высокой термостойкостью, высокой прочностью и ударной вязкостью, механической прочностью и огнестойкостью. Шпинели, помимо основных компонентов, может содержать железо, цинк, марганец и другие элементы, поэтому их можно разделить на множество типов, таких как алюминиевои шпинель, железнои шпинель, цинковои шпинель, марганцевый шпат, хромои шпинель, и т.д. [1, 2]. Прозрачнои керамика из шпинели механически стабильна до температуры 1250 °С до 1500 °С при кратковременном воздействии), характеризуется прозрачностью в широком спектральном диапазоне: от ультрафиолетовои до инфракраснои области спектра) [3]. Прозрачнои шпинельнои керамика не только обладает высокой термостойкостью и коррозионнои стойкостью, но также имеет оптические свойства, аналогичные монокристаллам драгоценных камней [4].

Основная проблема при производстве порошков для прозрачнои керамики – это метод, позволяющий получать порошки с высокой степенью чистоты.

В этой работе при синтезе алюмомагниевои шпинели ($MgAl_2O_4$) из суспензий гидроксидов была использована установка распылительной сушики (Nanospray В-90). Размер нанопорошка, полученного этим методом, составляет 100 нм – 5 мкм. Нанораспылительная сушилка В-90 обладает уникальной способностью генерировать частицы субмикронного или даже нанометрового диапазона с выходом целевого продукта до 90 % и производительностью до 10 мг за 1 цикл. Для сравнения в работе использовали обычную фильтрацию.

Экспериментальная часть

Для приготовления прекурсоров были приготовлены 0,5 М растворы солей алюминия и магния: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Все растворы готовили с использованием дистиллированной воды выдержали его в течение суток и затем смешивали в нужных пропорциях $[Al^{3+}]:[Mg^{2+}] = 80:20$.

Суспензию получали методом обратного осаждения путем добавления соли к раствору осадителя, аммиака (NH_4OH). После осаждения в растворе аммиака суспензии промывали

дистиллированной водой до полного удаления следов осадителя. Выделение продукта распылительной сушкой осуществляли с помощью аппарата Nano Spray Dryer B-90 (Швейцария).

Измерение удельной поверхности проводили по 4-х точечному методу БЭТ на специальной установке «БЭТ-анализатор МЕТА СОРБИ-М». Для анализа РФА был использован рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000. Для получения данных о морфологии порошков и компактов использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ) JEOL JSM-7500FA.

Результаты

На рис. 1 приведено сравнение объемов порошков одинаковой массы, полученных разными методами: нанораспылительной сушкой (НРС) и фильтрацией (Ф) до термообработки. Видно, что больший объем занимает порошок, полученный методом нанораспылительной сушки.

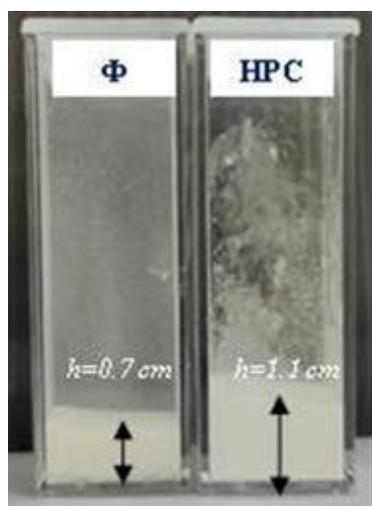


Рис. 1. Фото порошков шпинели, выделенных различными способами, $m=0,54$ г

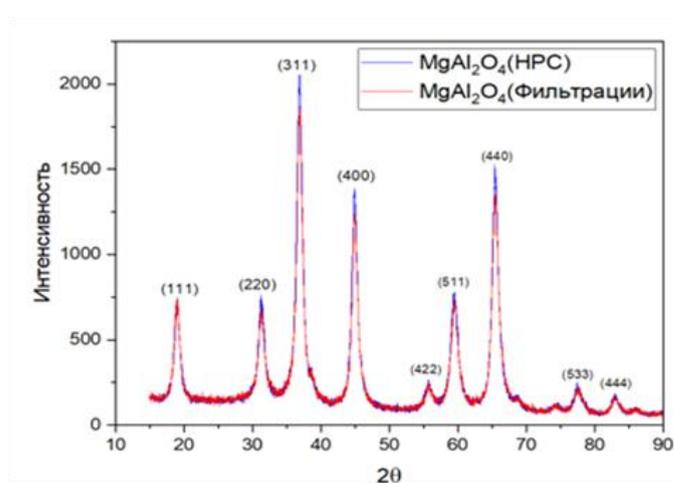


Рис. 2. Дифрактограммы порошков шпинели, выделенных различными способами после обжига при 900 °С

Из анализа с помощью многоточечного метода ВЕТ (таблица 1) следует, что удельная поверхность частиц, полученных распылительной сушкой больше, чем при методе фильтрации после обжига при 900 °С. При этом фазовый состав представлен только шпинелью. Дифрактограммы порошков полностью идентичны, что хорошо видно на рис. 2, все сигналы соответствуют шпинели. Из таблицы видно, что использование двух разных методов выделения порошка не показывает значительных различий в размере областей когерентного рассеяния.

Таблица 1

Результаты анализа $MgAl_2O_4$

Метод	$S_{уд.}, м^2/г$	$T, °C$	Фазовый состав, %	ОКР, нм
Фильтрация	101 ± 6	900	$MgAl_2O_4 - 100$	12.5
НРС	120.9 ± 0.4		$MgAl_2O_4 - 100$	13

Несмотря на ряд схожих характеристик и незначительные отличия в величине удельной поверхности, размеры и морфология частиц сильно отличаются. Это хорошо видно на электронных изображениях частиц (рис. 3). Видно, что порошки, выделенные фильтрацией, агломерированы, имеют плотную структуру и неравномерную морфологию. Частицы, выделенные нанораспылительной сушкой, имеют сферическую форму, равномерную морфологию, хорошо деагломерированы и значительно меньше по размеру.

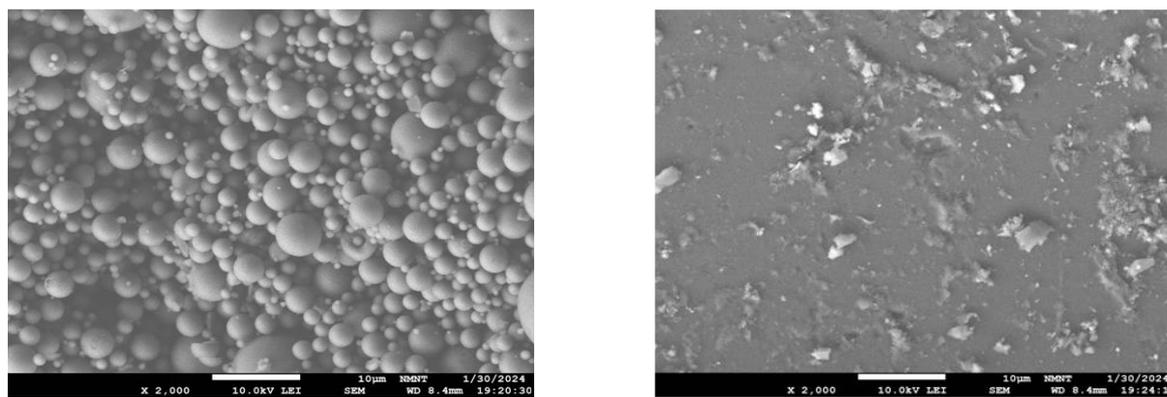


Рис. 3. РЭМ-изображения порошков шпинели, выделенных распылительной сушкой (слева) и фильтрацией (справа) после обжига при 900 °С

Для точного сравнения размера частиц и степени их агрегации нами был использован метод лазерной дифракции (рис. 4).

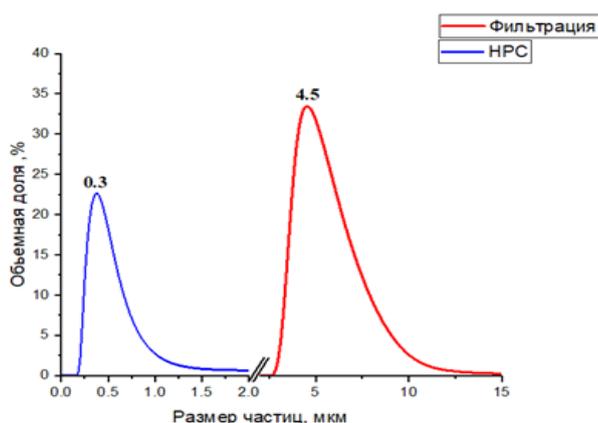


Рис. 4. Размер, частиц, выделенных распылительной сушкой и фильтрацией, после обжига при 900 °С, рассчитанный на основании метода лазерной дифракции

Из рисунка видно, что частицы, полученные различными способами, имеют мономодальное распределение со средним размером частиц 0,3 и 4,5 мкм при использовании нанораспылительной сушки и фильтрации, соответственно.

Заключение

В результате работы получены порошки, имеющие различный размер и морфологию, не содержащие примесей на уровне более 0,1 %. При использовании распылительной сушки образуются частицы меньшего размера с равномерной морфологией, которые могут быть применены для получения оптически прозрачной керамики.

Список литературы

1. Omelyanchik A., Levada K., Pshenichnikov S., Abdolrahim M. Green synthesis of Co-Zn spinel ferrite nanoparticles : Magnetic and Intrinsic antimicrobial properties // Materials (Basel). – 2020. – Vol. 13, № 12. – P. 5014.
2. Bosi F., Biagioni C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup // European Journal of Mineralogy. –2018. – Vol. 31, № 1. – P. 183–192.
3. Шарыпин В.В., Евстропьев С.К. Повышение оптической прозрачности керамики $MgAl_2O_4$ при применении двухстадийного одноосного прессования // Оптический журнал. – 2016. – Т.83, № 3. – С. 60–65.
4. Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П. Новый метод синтеза мелкокристаллической алюмомагниевого шпинели // Доклады академии наук. – 2019. – Т. 487, № 4. – С. 387–390.

УДК 54.056

Разработка pH-чувствительных систем доставки бычьего сывороточного альбумина на основе хитозана методом инкапсуляции**Э.Е. Черникова¹, М.Д. Загвозкин¹, А. Брусевич²**Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина¹; доцент, к.х.н. С.А. Уласевич²¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634045² Национальный исследовательский университет ИТМО, Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101E-mail: abby.wade@mail.ru**Development of pH-sensitive chitosan-based bovine serum albumin delivery systems by encapsulation method****E.E. Chernikova¹, M.D. Zagvozhkin¹, A. Brussevich²**Scientific Supervisors: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzhina¹; Assoc. Prof., Dr. S.A. Ulasevich²¹ Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634045² ITMO University, Russia, St. Petersburg, Kronverksky pr., 49, 197101E-mail: abby.wade@mail.ru

Abstract. *The present work was aimed to produce particles based on rigid cross-linked chitosan and encapsulated bovine serum albumin, to qualitatively and quantitatively confirm the encapsulation process, and to quantify the release of protein fragments of bovine serum albumin in phosphate buffer medium of pH 5.5 and pH 7.4. Subsequent aim of the research is investigation of the physicochemical and biological properties of chitosan and bovine serum albumin-based materials for the delivery of protein molecules into the cancer cell environment.*

Key words: *Chitosan, bovine serum albumine, terephthalaldehyde, UV/Vis spectrophotometry.*

Введение

В последние годы разработка новых противораковых препаратов и систем является одной из основных биомедицинских задач. Так, многие исследования посвящены получению и исследованию нано- и микросистем доставки как лекарственных препаратов, так и белковых фрагментов. Различия между внеклеточной и внутриклеточной средой раковых и нормальных клеток и особые характеристики опухолей, такие как физико-химические свойства, эластичность, поверхностный электрический заряд и pH, позволяют получать и исследовать материалы для контролируемого высвобождения лекарств, реагирующих на стимулы [1]. Очевидно, что такие системы доставки должны обладать биосовместимостью, неиммунногенностью, нетоксичностью и биоразлагаемостью. Наиболее подходящими по своим физико-химическим и биологическим свойствам веществами для создания указанных материалов являются биополимеры.

Биополимеры широко используются в качестве носителей при доставке активных фармацевтических ингредиентов. Один из представителей данного ряда биополимеров является хитозан, который благодаря своей биосовместимости часто используется в качестве средства доставки нуклеиновых кислот, химиотерапевтических препаратов или противораковых веществ [2].

Целью данной исследовательской работы являлось получение частиц на основе хитозана жесткой сшивки и инкапсулированного бычьего сывороточного альбумина, качественное и количественное подтверждение процесса инкапсуляции, а также количественное определение высвобождения белковых фрагментов бычьего сывороточного альбумина в среде фосфатных буферов pH 5,5 и pH 7,4.

Экспериментальная часть

В ходе лабораторного синтеза были использованы: хитозан низкомолекулярный ($[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2]_n$), кальций хлористый (CaCl_2), натрия гидрофосфат двенадцативодный ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), раствор бычьего сывороточного альбумина 7,5 % ($\text{MM} = 69 \text{ кДа}$), натрия гидроксид (NaOH), терефталевый альдегид ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$), дистиллированная вода.

Первой стадией синтеза являлось приготовление 10 % раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 % раствора низкомолекулярного хитозана в 0,5 % водном растворе уксусной кислоты. Далее в раствор хитозана вносили 2,2 мл 7,5 % водного раствора бычьего сывороточного альбумина, после этот раствор через делительную воронку вводили в раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ медленно по каплям при постоянном перемешивании. После смешения готовый раствор доводили до $\text{pH} = 10$ водным раствором NaOH и размешивали 20 минут на магнитной мешалке.

Активацию и сшивание межмолекулярных участков хитозана проводили методом жесткой сшивки с помощью терефталевого альдегида. Так, готовили водный раствор терефталевого альдегида с концентрацией 2,5 мг/мл при нагревании и постоянном перемешивании, после чего вносили в подщелоченный раствор хитозана, и полученный раствор перемешивали в течение 1 часа при 50°C . Коллоидный раствор промывали 4 раза дистиллированной водой и фильтровали на вакуумной установке. Общая схема синтеза представлена на рисунке 1.

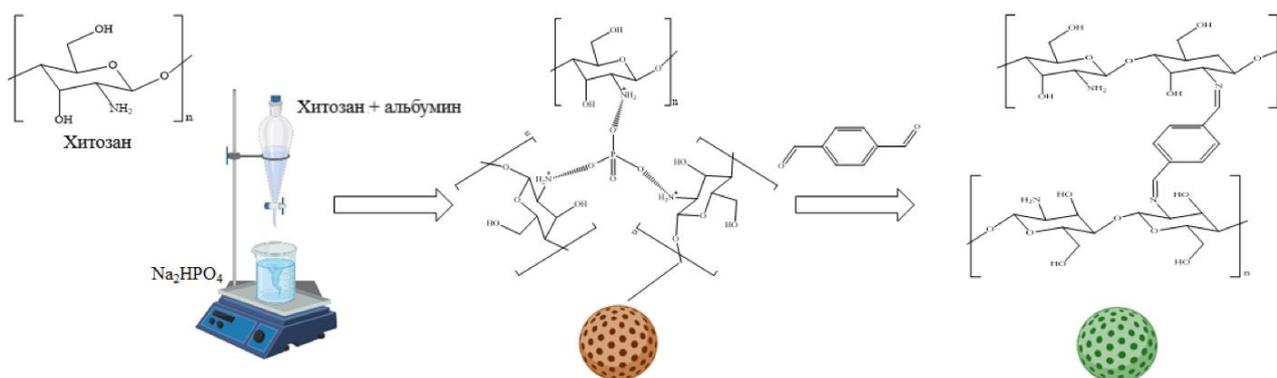


Рис. 1. Схема получения частиц хитозана с инкапсулированным бычьим сывороточным альбумином

Результаты

На рисунках 2 и 3 представлены результаты качественного определения внесенного бычьего сывороточного альбумина методом флуоресцентной микроскопии (LEICA DMI8, USA) с использованием красителя родамина В.

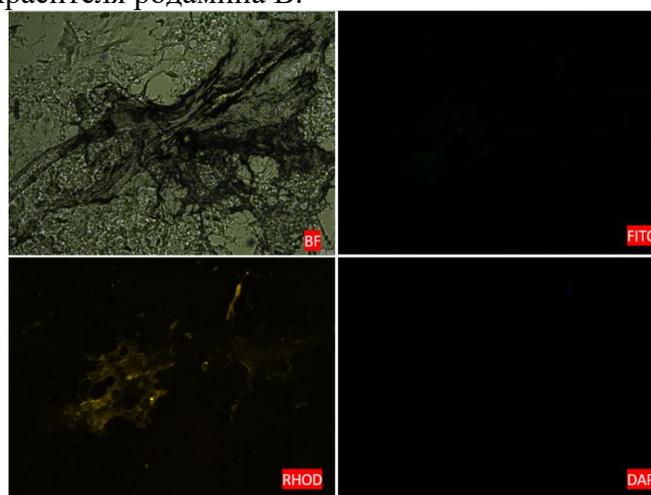


Рис. 2. Флуоресцентные снимки окрашенного хитозана при различных длинах волн

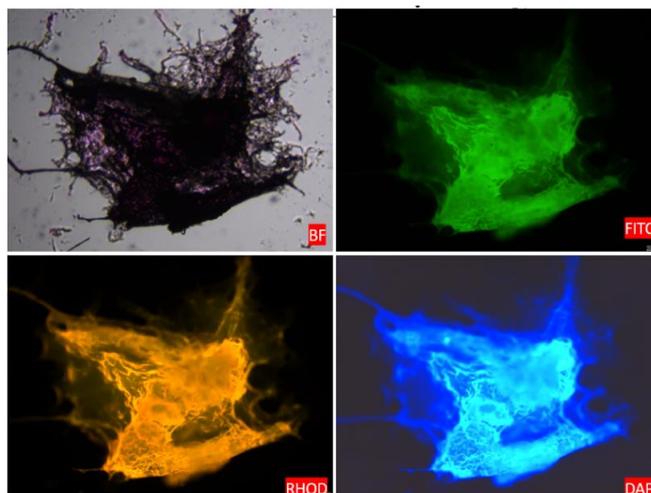


Рис. 3. Флуоресцентные снимки окрашенного хитозана с инкапсулированным бычьим сывороточным альбумином при различных длинах волн

Спектрофотометрическим методом анализа (Microvolume UV/Vis (Nano) spectrophotometer (SP-MUV1000, Bioevopeak Co. Ltd.)) были исследованы процент инкапсулирования бычьего сывороточного альбумина в межмолекулярные сегменты хитозана и процент высвобождения белковых фрагментов в среде фосфатных буферов при pH = 7,4 (имитация среды окружения нормальных клеток) и pH = 5,5 (имитация среды окружения раковых клеток) в течение суток. Так, процент загрузки оценивали по концентрации смывочных вод, который составил 98,3 %. Высвобождение бычьего сывороточного альбумина из частиц составило 40% в сутки. Порядок реакции высвобождения при pH 5,5 равен 0,6135 ($R^2 = 0,94$), для pH 7,4 равен 0,602 ($R^2 = 83$).

Заключение

В ходе исследования были получены частицы хитозана с инкапсулированным бычьим сывороточным альбумином. При сравнении флуоресцентных снимков частиц хитозана можно сделать вывод о том, что данный метод достоверен, а также прошел процесс инкапсуляции, так как концентрирование бычьего сывороточного альбумина произошло неравномерно в объеме хитозана. Исходя из данных о проценте инкапсуляции и высвобождения бычьего сывороточного альбумина можно сделать вывод, что данные материалы подходят для пролонгированного высвобождения белковых молекул; высвобождение в течение более длительного времени будет уточняться в следующих исследованиях.

Список литературы

1. Karimi M., Ghasemi A., Sahandi Zangabad P., Rahighi R. [et al]. Smart micro/nanoparticles in stimulus-responsive drug/gene delivery systems // Chem Soc Rev. – 2016. – V. 45. – P. 1457–1501.
2. Никитенко П.Г. Хитозан – полимер будущего / П.Г. Никитенко, Л.Б. Хрустицкая // Наука и инновации. – 2013. – Т. 127. – С. 14–17.

УДК 538.955

Формирование структуры и магнитных свойств коллоидных наночастиц феррита марганца в зависимости от длительности микроволнового гидротермального *in situ* синтеза**П.В. Чернозем, Р.В. Чернозем**Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050E-mail: polinachernozem@gmail.com**Formation of the structure and magnetic properties of colloidal manganese ferrite nanoparticles depending on the duration of *in situ* microwave hydrothermal synthesis****P.V. Chernozem, R.V. Chernozem**Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050E-mail: polinachernozem@gmail.com

Abstract. *This work reports a one-step ultrafast *in-situ* microwave hydrothermal (MAH) synthesis of soft magnetic colloidal nanoparticles using citric acid (CA). The chelation of CA with lattice metal ions led to the formation of a stable colloid based on 100 % pure MFO spinel NPs with a size of 32 ± 10 nm and very soft magnetic properties, formed as a result of the MAH synthesis at a temperature of 175 °C and a duration of 30 minutes. Observably, the increase in the MAH synthesis duration from 30 minutes to 3 hours resulted in a decrease in the phase purity of CA-functionalized MFO NPs from 100 % to 52 % and the saturation magnetization from 43.4 ± 0.7 to 33.9 ± 2.0 emu/g owing to the increased CA degradation.*

Keywords: *Magnetic nanoparticles, Manganese ferrite, Microwave processing, Colloid.*

Введение

Благодаря своим уникальным магнитным, электрическим и каталитическим свойствам наноразмерные магнитные оксиды получили широкое развитие в последние десятилетия от медицинских до промышленных областей. Большой интерес вызвали ферриты со структурой шпинели MFe_2O_4 ($M = Co, Mn, Mg, Zn$, и др.), как один из наиболее перспективных магнитных наноматериалов [1]. Среди ферритов $MnFe_2O_4$ (MFO) отличается лучшей биосовместимостью и контролируемыми физико-химическими свойствами [2], что делает его одним из самых многообещающим кандидатом для применения в таких биомедицинских приложениях, как доставка лекарств [3], гипертермическая терапия рака [4], и магнитно-резонансная томография (МРТ) [5]. Наночастицы (НЧ) MFO получают различными методами, как соосаждение, золь-гель, гидротермальный или с использованием сольвотермальных и биомиметических методов [6]. Благодаря возможности контролировать морфологию и размер НЧ гидротермальный метод является одним из перспективных. В то время как, микроволновый гидротермальный (МГТ) метод позволяет обеспечить более гомогенный рост НЧ и сократить время синтеза от часов до минут по сравнению с классическим гидротермальным методом. Тем не менее, потенциальная агломерация НЧ может происходить во время их формирования. Поэтому для получения коллоидных НЧ используется *in situ* синтез в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Таким ПАВ может служить биосовместимая гидрофильная лимонная кислота (СА), которая часто применяется для получения коллоидных НЧ [7]. Ранее в литературе не сообщалось о получении и исследовании коллоидных НЧ MFO, полученных *in situ* МГТ синтезом в присутствии СА.

Таким образом, цель работы заключается в синтезе коллоидных магнитных НЧ MFO с помощью *in situ* МГТ метода и исследовании их структуры и магнитных свойств.

Материалы и методы исследования

Магнитные НЧ МФО получены *in situ* МГТ синтезом при 175 °С в течение 30 минут (МФО-СА 30 м), 1 часа (МФО-СА 1h) и 3 часов (МФО-СА 3h). Для этого в раствор солей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (35 мМ) и $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17,5 мМ) добавлялась СА (6,3 мМ). После синтеза НЧ МФО промывались в деионизованной воде при помощи магнитной сепарации и центрифугирования для отделения немагнитной фазы. Изучение структуры и фазового состава разработанных НЧ было выполнено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКРС) и рентгенофазового анализа (РФА). Магнитные свойства НЧ МФО были изучены с помощью метода вибрационной магнитометрии.

Результаты

Анализ результатов СКРС (рис. 1а) и РФА (рис. 1б) выявил наличие типичной структуры шпинели феррита марганца всех образцов. Однако, увеличение продолжительности синтеза с 30 минут до 3 часов привело к повышению содержания примесей оксида железа (маггемит, гематит). Кроме того, установлено уменьшение удельной намагниченности насыщения НЧ МФО с $43,4 \pm 0,7$ до $33,9 \pm 2,0$ эме/г (таблица 1) при увеличении продолжительности синтеза с 30 до 180 минут, соответственно. Тем не менее, полученные значения намагниченности соответствуют потенциально токсичным аналогам, например, CoFe_2O_4 [2]. Также разработанные чистые по фазовому составу МФО НЧ продемонстрировали коллоидную стабильность в течение 24 часов хранения при 5 °С.

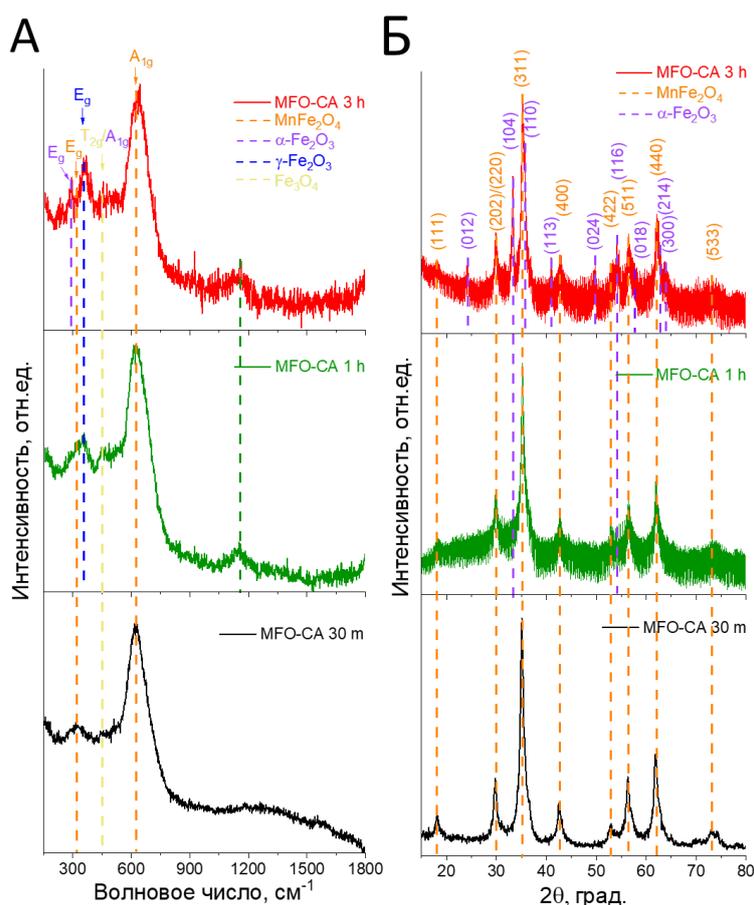


Рис. 1. (А) СКРС-спектры и (Б) дифрактограммы магнитных НЧ МФО

Намагниченность синтезированных магнитных НЧ МФО

Наночастицы	σ , эме/г
МФО-СА 30 м	43,4±0,7
МФО-СА 1 h	37,4±2,0
МФО-СА 3 h	33,9±2,0

Заключение

В результате исследования разработаны биосовместимые магнитные коллоидные МФО НЧ, являющиеся перспективными для применения в тераностике и адресной доставке лекарств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РФФИ № 23-23-00511. Выражается благодарность в обсуждении результатов А.Л. Холкину, М.А. Сурменевой, а также за помощь в измерениях Д.В. Вагнеру и А. Прядко.

Список литературы

1. Akhlaghi N., Najafpour-Darzi G. Manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) Nanoparticles: From synthesis to application-A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2021. – № 103. – P. 292–304.
2. Zhang L., et al. Structural, magnetic, and photoluminescence of $MnFe_2O_4$: xEu_3 -nanostructures // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – № 27. – P. 8138–8145.
3. Giannousi K., et al. Nanoplatforms of Manganese Ferrite Nanoparticles Functionalized with Anti-Inflammatory Drugs // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – № 14. – P. 1895–1903.
4. Manohar A., et al. Zn-doped $MnFe_2O_4$ nanoparticles for magnetic hyperthermia and their cytotoxicity study in normal and cancer cell lines // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2023. – № 675. – P. 132037.
5. Kavkhani R.R., Ismail U.N., et al. CTAB assisted synthesis of $MnFe_2O_4@SiO_2$ nanoparticles for magnetic hyperthermia and MRI application // Materials Today Communications. – 2022. – № 31. – P. 103412.
6. Kharisov B., et al. Microwaves: microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles // FL, USA: CRC Press, 2016. – P. 588–599.
7. Dheyab M.A., et al. Simple rapid stabilization method through citric acid modification for magnetite nanoparticles // Scientific reports. – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 10793.

УДК.54.057

Синтез и характеристика порошков иттрий-алюминиевого граната

Чжан Хунъюань

Научный руководитель: к.т.н., А.Э. Илела

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050E-mail: ch05@tpu.ru**Synthesis and characterization of yttrium-aluminum garnet powders**

Zhang Hongyuan

Scientific Supervisor: Ph.D., A.E. Ilela,

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ch05@tpu.ru

Abstract. *The hybrid method provides various advantages in producing products that match the required YAG characteristics. The nanopowder produced by filtration, microwave synthesis and spray drying method has different particle sizes and strong properties. The spray method has a large specific surface area (Ssa) to the filtration and microwave methods. The calculated coherent scattering area show that nanopowders obtained by nanospray drying have a crystallization size of about 16.36 nm and produce products with a high level of purity.*

Key words: *nanospray dryer, microwave synthesis, nanopowders, YAG.*

Введение

Иттрий-алюминиевый гранат (YAG) обладает превосходными физическими, химическими, термическими, механическими и оптическими свойствами. Он используется в качестве активных элементов твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов, сцинтилляторов и белых светоизлучающих диодов [1].

Важным аспектом процесса изготовления является синтез порошков с характеристиками, удовлетворяющими ряду требований: ограничение по размеру, сферическая форма частиц, монодисперсность, отсутствие жестких агломератов, однородность химического состава и чистота [2, 3]. Различными авторами разработаны влажные химические методы синтеза чистого YAG, например, с помощью традиционного метода Чохральского и твердотельной реакции из соответствующих порошкообразных оксидов. Однако они, как правило, технически сложны, дороги, требуют высоких температур обжига и продолжительной выдержки [4, 5].

Для решения этой проблемы в настоящее время разрабатывается несколько гибридных методов, а именно сочетание химических и физических методов, например, лазерное испарение, СВЧ-синтез, пиролиз и т.д. В настоящей работе мы использовали различные по аппаратному исполнению и стоимости методики выделения порошков иттрий-алюминиевого граната из суспензий.

Целью данной работы было изучить морфологию и фазовый состав композиционных порошков оксидов алюминия и иттрия, выделенных их суспензий различными способами. фильтрацией, нанораспылительной сушкой и СВЧ-сушкой.

Экспериментальная часть

В работе использовали 0,5 М растворы нитратов алюминия и иттрия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Растворы смешивали в соотношении $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Y}^{3+}] = 50:30$. Затем готовили из них суспензии методом обратного осаждения с использованием NH_4OH . Полученные частицы выделяли из суспензий методами фильтрации, нанораспылительной сушки (Nanospray Drying В-90) и СВЧ-сушки.

Измерение удельной поверхности проводили на специальной установке «БЭТ-анализатор МЕТА СОРБИ-М». Для анализа РФА был использован рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000. Для получения данных о морфологии порошков использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ) JEOL JSM-7500FA. Размер частиц определяли методом лазерной дифракции (Shimadzu SALD-7101).

Результаты

На рис. 1 приведено сравнение объемов порошков одинаковой массы, полученных разными методами: нанораспылительной сушкой (НРС), фильтрацией (Ф) и СВЧ-сушкой до термообработки. Видно, что больший объем занимает порошок, полученный методом НРС, а меньший – СВЧ-сушкой. Соответственно, в этой же последовательности следует ожидать изменения удельной поверхности и размера частиц.

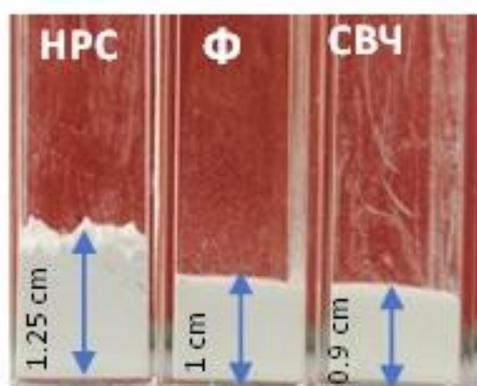


Рис. 1. Фото порошков $Al_2O_3-Y_2O_3$, выделенных различными способами, $m = 0,64$ г

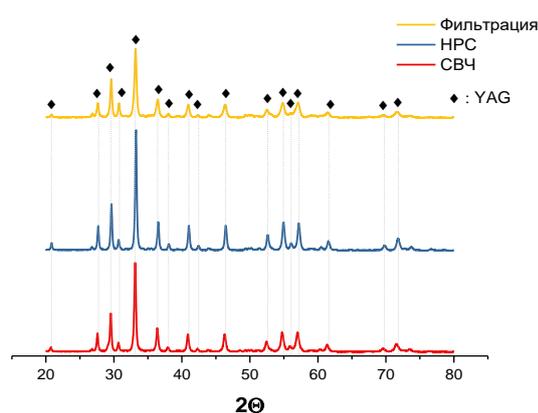


Рис. 2. Дифрактограммы порошков $Al_2O_3-Y_2O_3$, выделенных различными способами после обжига при 1100 °С

Однако данная последовательность меняется после обжига порошков исходя из значений измеренной удельной поверхности (табл.1). Видно, что порошок, полученный НРС, имеет наибольшую удельную поверхность, а порошки выделенные фильтрацией и СВЧ меняются местами. Максимальная удельная поверхность наблюдается для частиц, выделенных фильтрацией. Очевидно, это связано с тем, что при СВЧ-сушке обезвоживание продукта проходит более полно и уже на начальной стадии он имеет более плотную структуру. После обжига при 1100 °С этот эффект нивелируется, порошки кристаллизуются, практически не содержат молекул воды.

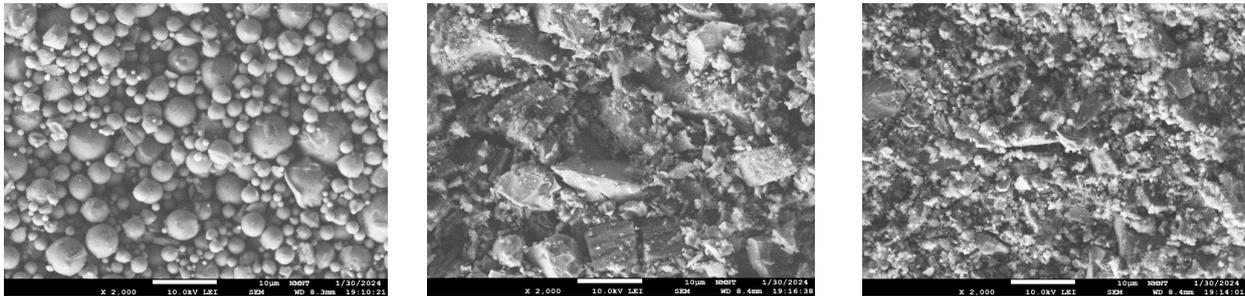
Таблица 1

Результаты БЭТ анализ $Al_2O_3-Y_2O_3$

Метод	$T, ^\circ\text{C}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	Фазовый состав, %	ОКР, нм
НРС	1100	12.52 ± 0.04	YAG – 100	16
Ф	1100	9.00 ± 0.02	YAG – 69,3 YAM – 30,7	51 15
СВЧ	1100	11.93 ± 0.03	YAG – 98,8 YAP – 1,2	42 13

При синтезе иттрий-алюминиевого граната в системе присутствуют три тройных соединения: YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), YAP ($YAlO_3$) и YAM ($Y_4Al_2O_3$). Две фазы, YAP и YAM возникают как промежуточные при синтезе основной фазы. Из рис. 2 видно, что дифрактограммы порошков, полученные тремя способами имеют отличия. При использовании НРС, порошки после обжига представлены только фазой YAG (табл.1), при выделении СВЧ-сушкой – содержат небольшое количество YAP, а при фильтрации,

помимо YAG, в продукте содержится около 30 % фазы YAM. Очевидно, что это связано с морфологией порошков. Частицы, полученные НРС, имеют меньший размер и все фазовые превращения происходят в данной системе быстрее. Этому же способствует равномерная морфология данных частиц (рис. 3).



НРС

Ф

СВЧ

Рис. 3. РЭМ-изображения порошков Al_2O_3 - Y_2O_3 после обжига при $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Из РЭМ-изображений видно, что частицы полученные НРС, имеют сферическую форму, характерную для данного метода и самый мелкий размер частиц. Частицы, полученные фильтрацией и СВЧ-сушкой, агломерированы, при этом имеют большие значения размеров областей когерентного рассеяния по сравнению с НРС (табл.1).

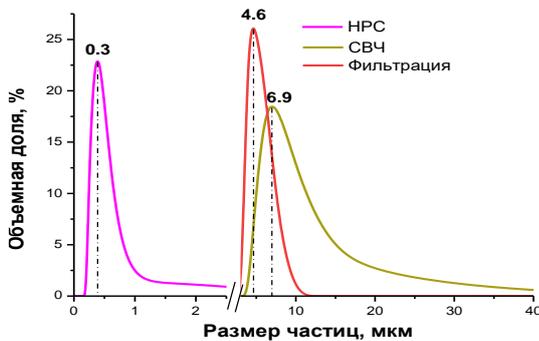


Рис. 4. Размер, частиц, выделенных различными способами, после обжига при $1100\text{ }^\circ\text{C}$

применение при получении оптических материалов. НРС обеспечивает меньший размер частиц и 100 %-е содержание фазы YAG в продукте. Порошки, синтезированные фильтрацией и СВЧ-сушкой требуют дополнительной термообработки.

Для оценки размеров частиц нами был использован метод лазерной дифракции (рис. 4). Все продукты имеют одномодальное распределение частиц по размерам. Видно, что средний размер частиц, полученных НРС составляет 0,3 мкм; для фильтрации он составляет 4,6 мкм, а для СВЧ – 6,9 мкм. При этом последний способ дает более широкое распределение частиц по размерам.

Заключение

В результате работы были получены частицы Al_2O_3 - Y_2O_3 , которые могут найти

Список литературы

1. Grabis J., Jankovica D., Steins I., Patmalnieks A. Preparation of YAG nanoparticles and their characteristic // Materials science forum. – 2010. – Vol. 636–637. – P. 697–702.
2. Пайгин В.Д., Илела А.Э., Валиев Д.Т., Степанов С.А. Синтез порошковых люминофоров Се: YAG методом распылительной сушки // XXII Международная конференция. ХХТ в XXI веке. – 2021. – Т. 2. – С.356–357.
3. Федоров П.П. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Приборостроение». – 2012. – С. 28–4.
4. Ikesue A., Aung Y.L. Ceramic laser materials // Nature photonics. – 2008. – Vol. 2, № 12. – P. 721–727.
5. Li, X. X., Zhen B., Odoom-Wubah T. Co-precipitation synthesis and two-step sintering of YAG powders for transparent ceramics // Ceramic International. – 2013. – Vol. 39, № 7. – P. 7983–7988.

УДК 67.017

Формирование пористой матрицы для остеозамещения на основе ZrO_2 Чжао Цзяхао¹, А.С. Буяков^{1,2}, Е.И. Сенькина²

Научный руководитель: к.ф.-м.н., А.С. Буяков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, Академический пр., 2/4, 634055E-mail: elena.senkina.1995@mail.ru**Formation of porous matrix for osteo-replacement based on ZrO_2** ¹Zhao Jiahao, ^{1,2}A.S. Buyakov. ²E.I. Senkina

Scientific Supervisor: Ph.D., A.S. Buyakov.

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055E-mail: elena.senkina.1995@mail.ru

Abstract. During the study porous ceramic scaffolds were obtained. The volumetric shrinkage after sintering amounted to about 50 %. The analysis of microstructural characteristics of the samples revealed a bimodal distribution of pores: macropores duplicate the morphology of pore-forming particles, and micropores are formed due to the fusion of interparticle voids and channels during the pressing process. The pore space is not through and has an isolated structure. According to the data of mechanical tests, the strength and modulus of elasticity of the investigated samples are in the range of values of strength and modulus of elasticity of bone tissue.

Key words: zirconium dioxide, strength, porous ceramics, osteo-replacement.

Введение

Оксид циркония, а также композиты на его основе, находят широкое применение в разных отраслях промышленности. Это объясняется уникальным сочетанием физико-механических и химических свойств этих материалов: высокая температура плавления, высокая прочность, износостойкость и биологическая инертность. Сочетание перечисленных характеристик позволяет циркониевой керамике занять свою нишу и в биомедицинской отрасли, в основном в дентальном и остеопротезировании [1]. При производстве пористой керамики, широко используемой в остеозамещении, возникают трудности с выбором порообразователя. Это связано с тем, что форма, размер, природа происхождения порообразующих частиц может напрямую влиять на физико-механические свойства материала. Целью данного исследования стало определение механизма управления структурно-зависимыми характеристиками керамик для остеозамещения путем контролируемого порообразования.

Для получения материала с необходимыми свойствами часто используют модифицирующие компоненты. Например, с помощью введения различных порообразователей возможно приближение не только механических свойств циркониевой керамики к свойствам кости, но и придание керамики структурного сродства с костным матриксом, благоприятно влияющим на осети интеграцию [2].

Материалы и методы исследования

Исходные порошковые составы исследуемых пористых керамик были подготовлены путем механического смешивания порошка $ZrO_2 + 3 \text{ mol. } \% Y_2O_3$ (Y-TZP) (Tosoh, Япония) с порообразующими частицами. В качестве порообразователей были выбраны частицы канифоли оскольчатой формы (*irr – irregular*) со средним размером 400 мкм и частицы

сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) сферической формы (*sph* – *spherical*) со средним размером 60, 150 и 300 мкм. Содержание частиц составляло 50 об. % от общего объема смеси. Прессование осуществлялось в стальной пресс-форме при давлении 130 МПа. Удаление порообразующих частиц происходило путем отжига компактов в воздушной печи при температуре 1100 °С с выдержкой 1 час, спекание - при температуре 1600 °С, скорости нагрева 160 °С/час и с выдержкой в 1 час. Прочностные характеристики были исследованы путем радиального сжатия цилиндрических образцов и трехточечного изгиба образцов в виде балок. Структура поверхности керамики и размер пор были исследованы с помощью растровой электронной микроскопии (далее РЭМ).

Результаты

Микроструктура используемых в исследовании порообразующих частиц представлена на рис. 1.

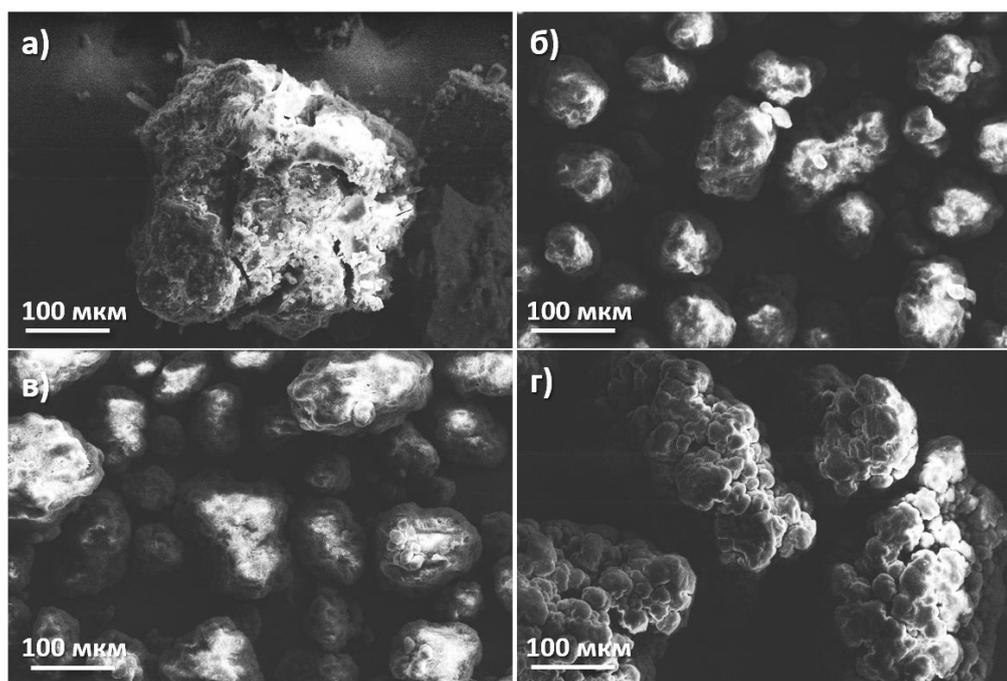


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры порообразующих частиц а) канифоли (*irr*) и СВМПЭ: б) *sph* 60, в) *sph* 150 и г) *sph* 300

Усадка образцов после спекания составила порядка 50 %, что привело к уменьшению размера пор относительно первоначального размера порообразующих частиц (таблица 1).

Таблица 1

Размеры пор и пористость образцов после спекания

Состав	Размеры пор, мкм	Пористость образцов после спекания, %
<i>irr</i>	156,8 ± 95,6	62
<i>sph</i> 60	57,85 ± 26,55	74
<i>sph</i> 150	97,71 ± 57,58	72
<i>sph</i> 300	190,21 ± 98,67	73

Полученные физико-механические характеристики указывают на соответствие значений прочности образцов с костной тканью согласно литературным данным (таблица 2) [3].

Физико-механические характеристики образцов

Радиальное сжатие		
Состав	Прочность на растяжение, σ , МПа	Модуль упругости, E, МПа
irr	28,07 ± 3,15	73,16 ± 3,38
sph 60	41,36 ± 0,86	75,97 ± 4,92
sph 150	25,62 ± 5,06	60,40 ± 4,56
sph 300	11,90 ± 1,72	32,38 ± 5,03
Трехточечный изгиб		
Состав	Предел прочности, σ , МПа	Модуль упругости, E, МПа
irr	116,71 ± 17,46	270,39 ± 23,52
sph 60	64,50 ± 11,18	298,3 ± 19,36
sph 150	67,99 ± 9,86	250,06 ± 59,58
sph 300	42,50 ± 6,54	151,74 ± 51,84
Костная ткань (кортикальная)	80-200	4000–22000
Костная ткань (трабекулярная)	1,2-80	20-4000

Для образцов со сферической формой пор характерно уменьшение прочности и модуля упругости с ростом размера пор. Поскольку поры в образцах *irr* характеризуются нерегулярной формой с множеством концентраторов напряжений, унаследованной от введенных в исходный порошок составов частиц канифоли, подверженной механической активации, следовало бы ожидать меньшие прочностные характеристики, по сравнению с керамиками, поры в которых получены путем введения сферических частиц СВМПЭ в исходные порошковые составы. Обнаруженный противоположный результат может быть обусловлен хрупкостью частиц канифоли, разрушающихся в процессе прессования порошковых масс, в отличие от СВМПЭ, деформируемого пластически. Вероятно, деформация частиц СВМПЭ могла стать причиной формирования микромеханически-нестабильной структуры керамик с множеством микротрещин, сформированных при релаксации напряжений в частицах порообразователя при одноосном прессовании порошковых масс.

Работы выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. Piconi, C., Porporati, A.A. Bioinert Ceramics: Zirconia and Alumina // Handbook of Bioceramics and Biocomposites. – 2016. – P. 59–89.
2. Soon G., Pingguan-Murphy B., Lai K.W., Akbar S.A. Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42, № 11. – P. 12543–12555.
3. Morgan E.F., Unnikrisnan G.U., Hussein A.I. Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States // Annual Review of Biomedical Engineering. – 2018. – Vol. 20, № 1. – P. 119–143.

УДК 543.42.062

Использование нанокompозита на основе наночастиц золота, иммобилизованных в полиметакрилатной матрице, для колориметрического определения ртути (II)**Д.А. Щербakov**

Научный руководитель: доцент, д.х.н., Н.А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский Государственный Университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: dmitri_sherbakov@mail.ru**Usage of a nanocomposite based on nanoparticles immobilized in a polymethacrylate matrix for the colorimetric determination of mercury (II)****D.A. Shcherbakov**

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr., N.A. Gavrilenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dmitri_sherbakov@mail.ru

Abstract. *The report presents an experiment consisting of the immobilization of gold nanoparticles with their subsequent use in the quantitative analysis of mercury (II) to study the dependence of changes in the absorption spectrum on the amount of mercury (II) in solution.*

Key words: *gold nanoparticles, polymethacrylate matrix, colorimetric detection, mercury ion.*

Введение

Ртуть – токсичный тяжёлый металл, представляющий опасность для организма человека. Поэтому крайне важно иметь возможность количественно определять ионы ртути (II). Существует множество методов контроля концентрации ртути и одним из самых простых можно назвать колориметрический метод, отличающийся своей оперативностью и относительной дешевизной [1]. Наибольший интерес в колориметрии представляет использование наночастиц золота в качестве аналитического реагента, так как их максимум поглощения поверхностного плазмонного резонанса приходится на видимую область спектра и в большинстве случаев это позволяет использовать для измерения аналитического сигнала как стандартное спектрофотометрическое оборудование, так и визуальную индикацию [2]. Есть множество разных подходов к стабилизации наночастиц золота, и одним из них является иммобилизация на твёрдую фазу, которая позволяет дольше сохранять свойства наночастиц, определяющие их пригодность для использования в анализе [3]. Целью данной работы является исследование возможности использования наночастиц золота, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу, для количественного определения ионов ртути (II) методом колориметрии.

Экспериментальная часть

Рабочие растворы ртути (II) были приготовлены из стандартного раствора концентрации 1 мг/мл (ГСО № 7343-96). В работе также был использован фосфатный буфер с pH = 6,86.

Синтез полиметакрилатных матриц. В работе в качестве твердофазного экстрагента применяли полиметакрилатную матрицу (ПММ), которую получали радикальной блочной полимеризацией с использованием метилметакрилата с добавлением полиэтиленгликоля (рис. 1). Для работы из исходного образца были получены пластины размером 0,4×0,4 см и толщиной 0,5–0,6 мм [4].

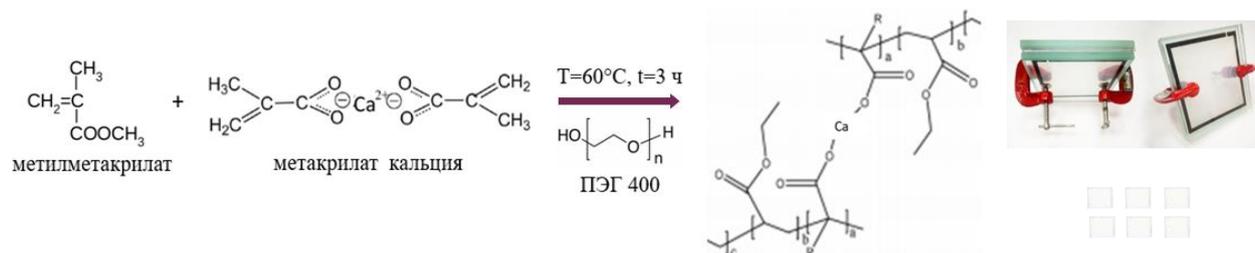


Рис. 1. Получение полиметакрилатной матрицы и образцы матрицы

Синтез НЧ Au в ПММ (ПММ-Au⁰). Для формирования стабильных наночастиц золота в прозрачной полиметакрилатной матрице восстанавливали Au (III), предварительно экстрагированного ПММ из раствора тетрахлораурат водорода (HAuCl₄) концентрации 0,1 г/л в течение 1–5 минут. По истечении времени они вынимаются и переносятся в химический стакан, в который также помещается раствор боргидрида натрия, который восстанавливает трёхвалентное золото до Au⁰. В это же время происходит процесс агрегации золота с образованием наночастиц (рис. 2).



Рис. 2. Схема иммобилизации наночастиц золота в ПММ

Измерение спектров поглощения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Для перемешивания растворов ртути (II) с ПММ-Au⁰ использовали мультиротатор MultiBioRS-24 и термошейкер МТН-100.

Результаты

Для определения содержания ртути был выбран метод амальгамирования наночастиц золота в ПММ, который проводили в 2 этапа: 1 этап - заранее подготовленные пластины полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными наночастицами золота помещаются в раствор катионов ртути (II) с добавлением фосфатного буфера для их извлечения в ПММ-Au⁰ в течении 30 минут; 2 этап - ПММ-Au⁰ вынимали из раствора ртути (II) и помещали в раствор боргидрида натрия для восстановления ртути. Схема амальгамирования наночастиц золота в ПММ ртутью показана на рисунке 3.

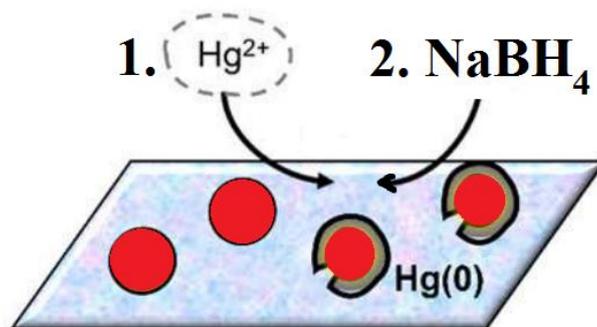


Рис. 3. Схема амальгамирования наночастиц золота в ПММ:
1 этап – Твёрдофазная экстракция ртути (II) в ПММ-Au⁰;
2 этап – Восстановление ртути в ПММ-Au⁰ боргидридом натрия

На рисунке 4 показаны спектры поглощения ПММ-Au⁰ после их амальгамирования ртутью. Как видно, восстановившаяся ртуть вступает с наночастицами золота в реакцию

амальгамирования, что приводит к изменению спектра поглощения в виде увеличения и сдвига полосы поверхностного плазмонного резонанса с 526 нм до 505–510 нм в зависимости от концентрации ртути в растворе.

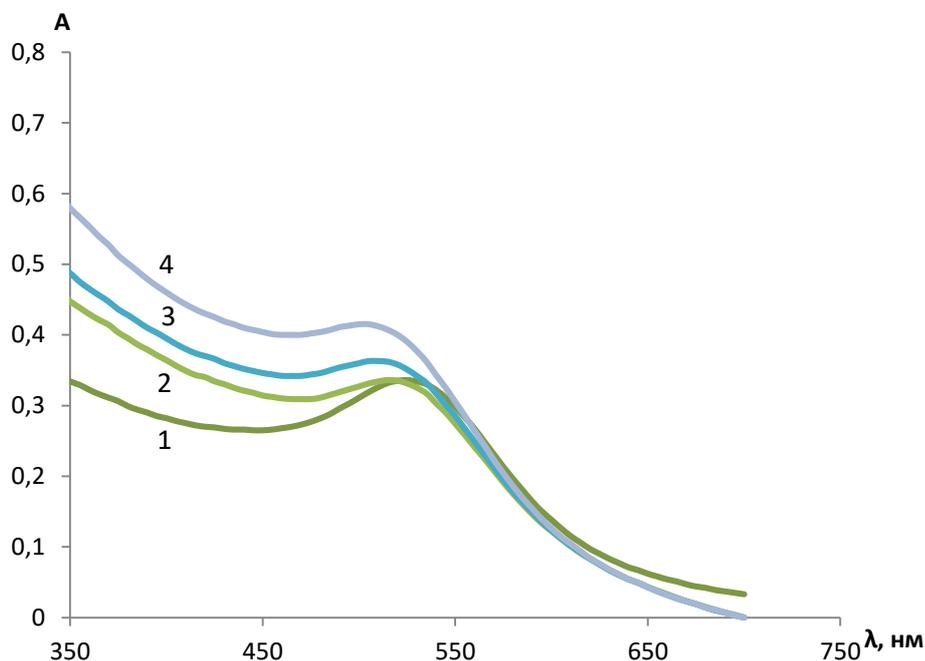


Рис. 4. Спектр поглощения ПММ- Au^0 после контакта с раствором ртути (II) концентрации (мг/л): 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,5; 4 – 1,0 и последующим восстановлением

Заключение

В результате проведённых исследований показано, что амальгамирование ртутью наночастиц золота в полиметакрилатной матрице приводит к изменению полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц золота, что может быть использовано в дальнейшем для разработки колориметрического сенсорного материала для определения ртути (II) на основе нанокompозита ПММ- Au^0

Список литературы

1. Lou T., Chen Z., Wang Y., and Chen L. Blue-to-Red Colorimetric Sensing Strategy for Hg^{2+} and Ag^+ via Redox-Regulated Surface Chemistry of Gold Nanoparticles // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2011 – Vol. 3, № 5. – P. 1568–1573.
2. Апяри В.В., Архипова В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Применение наночастиц золота в спектрофотометрии // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69, № 1. – С. 4–15.
3. Scroccarello A., Della Pelle F., Del Carlo M. and Compagnone D. Optical plasmonic sensing based on nanomaterials integrated in solid supports. A critical review // Analytica Chimica Acta. – 2023. – Vol. 1237. – P. 340594.
4. Mokrousov G.M., Gavrilenko N.A. Electroconductivity of poly(methylmethacrylate) modified with metal ions // Russian Journal Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 70, № 1. – P. 159–161.

УДК 546.057

**Влияние иона-активатора на фазообразование люминофоров
на основе твердых растворов замещения**А.Ю. Ягодина

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Л.Н. Мишенина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: yagodina.13@mail.ru**The effect of the activator ion on the phase formation
of phosphors based on solid substitution solutions**A.Yu. Yagodina

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D., L.N. Mishenina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: yagodina.13@mail.ru

Abstract. *The luminescent materials based on solid substitution solution of the composition $Y_xLa_{0,95-x}Eu_{0,05}AlO_3$, $x = 0; 0,225; 0,475; 0,725; 0,950$ have been synthesized by nitrate-citrate method in the present study. Trivalent europium ions were used as activator and its effect on the structure of material was studied. The obtained samples were qualitatively and quantitatively analyzed by X-ray phase analysis using the full-profile Rietveld method.*

Key words: *phase formation, phosphors, solid solution, activator*

Введение

В настоящее время в качестве оптических материалов особый интерес представляют соединения структурного типа перовскита. Главной особенностью таких соединений является их способность к изоморфным замещениям, что способствует улучшению функциональных свойств получаемых люминофоров [1]. Внедрение в структуру алюминатных перовскитов иона-активатора схожего радиуса приводит к изменениям параметров решетки и изменению кристаллической структуры.

В данной работе получены люминесцентные материалы на основе изоморфного ряда твердых растворов замещения состава $Y_xLa_{0,95-x}Eu_{0,05}AlO_3$, $x = 0; 0,225; 0,475; 0,725; 0,950$ и исследовано влияние иона-активатора на формирование структуры люминесцентных материалов.

Экспериментальная часть

Нитрат-цитратным золь-гель методом получены люминесцентные материалы на основе твердых растворов замещения с содержанием ионов трехвалентного европия в качестве активатора 5 мол. %. В качестве исходных вещества использовали нонагидрат нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$), гексагидрат нитрата лантана ($La(NO_3)_3 \times 6H_2O$), гексагидрат нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$), гексагидрат нитрата европия ($Eu(NO_3)_3 \times 6H_2O$), моногидрат лимонной кислоты ($H_4Cit \times H_2O$) и дистиллированную воду. Лимонную кислоту, выступающую в качестве комплексообразующего и полимеризующего агента, и гидраты нитратов редкоземельных элементов и алюминия растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Затем растворы сливали и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1,5 часов для завершения процессов комплексообразования (рис. 1) и получения золя. Далее проводили высушивание золя на песчаной бане до образования сиропобразного геля, а затем ксерогеля. Полученный прекурсор подвергался ступенчатой термической обработке в муфельной печи при температурах 700 °С, 1000 °С и 1300 °С в течение 3 часов.

Качественный и количественный состав образцов выполнен методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием полнопрофильного метода Ритвельда [2], достоверность

которого определяется R_{wp} -фактором. При $R_{wp} \leq 0,2$ количественный анализ считается достоверным до 1 масс. %, а рассчитанные параметры решетки — до 0,5 Å. Расшифровка рентгенограмм образцов проводилась с использованием базы данных кристаллических структур Crystallography Open Database (COD).

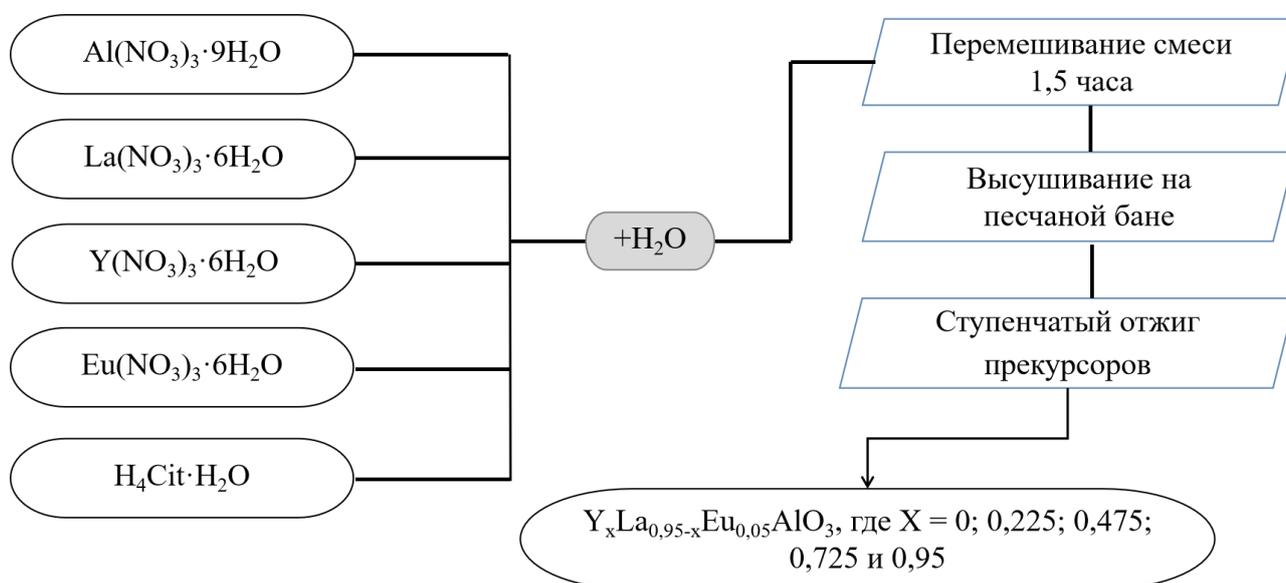


Рис. 1 Схема нитрат-цитратного синтеза

Результаты

Получены люминесцентные материалы, активированные ионами трехвалентного европия, нитрат-цитратным методом. Все образцы представляют собой белые порошки с розовым оттенком.

В образце на основе ортоалюмината лантана (табл. 1) обнаружена одна фаза кубического перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, наличие только фазы перовскита так же характерно для твердого раствора состава $La_{0,725}Y_{0,225}Eu_{0,05}AlO_3$. В твердом растворе состава $La_{0,425}Y_{0,425}Eu_{0,05}AlO_3$ обнаружено наличие фазы кубического перовскита и примесное содержание алюмината иттрия.

Таблица 1

Результаты уточнения структуры методом Ритвельда для люминофоров на основе твердых растворов ортоалюмината лантана

Образец	Фаза	Количественное содержание, масс. %	Параметр решетки $LaAlO_3$, Å	R_{wp}
			a	
$La_{0,95}Eu_{0,05}AlO_3$	$LaAlO_3$	100	3,77	0,17
$La_{0,725}Y_{0,225}Eu_{0,05}AlO_3$	$LaAlO_3$	100	3,75	0,16
$La_{0,425}Y_{0,425}Eu_{0,05}AlO_3$	$LaAlO_3$	97,5	3,72	0,24
	$Y_4Al_2O_9$	2,5		
COD/cif/8/10/36/8103607	$LaAlO_3$	-	3,81	-

Образец, содержащий ортоалюминат иттрия, является многофазным (таб. 2), при этом целевая фаза ортоалюмината иттрия обладает структурой псевдоперовскита с пространственной группой $Pbnm$ и является основной фазой составляет 87 масс. %, Твердый раствор на основе ортоалюмината иттрия однофазности не показал. В образце найдены три алюмината иттрия, при этом ортоалюминат иттрия с пространственной группой $Pbnm$

является основной фазой, количественное содержание которого составляет 94 масс. %, что выше содержания ортоалюмината иттрия при аналогичном синтезе чистого вещества [3].

Таблица 2

Результаты уточнения структуры методом Ритвельда для люминофоров на основе твердых растворов ортоалюмината иттрия

Образец	Фаза	Количественное содержание, масс. %	Параметры решетки $YAlO_3$, Å			R_{wp}
			a	b	c	
$Y_{0,95}Eu_{0,05}AlO_3$	$YAlO_3$	87	5,18	5,32	7,37	0,20
	$Y_4Al_2O_9$	8,5				
	$Y_3Al_5O_{12}$	4,5				
$Y_{0,725}La_{0,225}Eu_{0,05}AlO_3$	$YAlO_3$	94	5,22	5,29	7,40	0,18
	$Y_4Al_2O_9$	3				
	$Y_3Al_5O_{12}$	3				
COD/cif/1/53/30/1533069	$YAlO_3$	100	5,16	5,30	7,34	-

Заключение

В результате проведенных исследований установлено влияние иона-активатора на структуру матрицы люминофора посредством образования твердого раствора замещения. Показано существенное влияние на структуру ортоалюмината, образованного ионом меньшего радиуса, чем у иона-активатора ($r(Eu^{3+}) = 1,087 \text{ Å}$, $r(Y^{3+}) = 1,040 \text{ Å}$ [4]).

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. Меркушкин А.О., Зо Е Мо У, Получение и свойства керамики из алюминатов лантана и гадолиния // Научные исследования и их практическое применение. – 2012. – Т. 32, № 3. – С. 8–9.
2. Дмитриенко А.О. Разработка и апробация критерия достоверности и точности геометрических параметров, полученных по данным порошковой дифракции : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 : защищена 08.12.15. – Москва, 2015. – 131 с.
3. Мишенина Л.Н., Ягодина А.Ю., Селюнина Л.А. Нитрат-цитратный синтез и исследование свойств люминофоров на основе ортоалюмината иттрия // Цветные металлы. – 2022. – № 960. – С. 32–38.
4. Тамм М.Е., Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3 : Химия переходных элементов. Кн. 2. – Москва. : Издательский центр «Академия», 2007. – С. 304.

**Colorimetric determination of tartrazine (E102)
in foodstuffs using solid phase extraction into polymethacrylate matrix**

D.A. Yalandayeva, Z. Shi

Scientific Supervisor: Asst. Prof., Ph.D., N.V. Saranchina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: dariya-2004.13@mail.ru

Abstract. *Tartrazine (E102) is a widely used synthetic yellow azo dye in various food items. Its frequent usage necessitates precise analytical methods for its detection and quantification. This research project presents a solid phase extraction (SPE) technique utilizing a polymethacrylate matrix for the determination of tartrazine from food samples. Following solid phase extraction of tartrazine into a polymethacrylate matrix, the spectrophotometric measurement records the change in absorbance (ΔA) at 420 nm. The method was successfully applied to the determination of tartrazine in foodstuffs.*

Key words: *tartrazine, synthetic color, solid phase extraction, food samples.*

Introduction

Synthetic organic dyes are an integral part of the food industry. They are used to impart color to food, beverages and sweets. Over time, the task of replacing natural dyes with synthetic alternatives is becoming increasingly important. This is due to the fact that natural dyes, unlike synthetic ones, are often subject to instability and easily degrade under unfavorable storage conditions or sunlight exposure. Thus, the use of synthetic organic dyes is considered as a reliable and economical way of coloring foodstuffs. Tartrazine (E102) is an azo dye, orange-colored, water-soluble powder commonly used in foodstuffs, drugs, cosmetics and pharmaceuticals [1]. The presence and content of this dye must be controlled due to its potential harmfulness to human beings. For example, high concentration of tartrazine in food may cause health complication such as hyperactivities in children. Therefore, the analysis of tartrazine in foods is important. Numerous analytical methods have been developed for the identification and quantification of tartrazine (E102) such as high-performance liquid chromatography, thin-layer chromatography, spectrophotometry, capillary electrophoresis and electrochemical techniques. Spectrophotometric techniques are simple, highly sensitive, selective and less subject to the interference from the other dyes present in the foodstuffs. Extraction method requires the detection step to remove all the impurities that may cause erroneous results. Most common methods are liquid-liquid extraction, solid phase extraction, membrane filtration and cloud point extraction. Solid phase extraction method is simple and capable of extracting the dyes without contaminants. However, most of the proposed methods require elution of the dye via toxic organics for its subsequent determination. Solid phase spectrophotometry is a promising method that makes it possible to combine solid phase extraction and further spectrophotometric determination directly in the solid phase of the extractant without elution.

Therefore, this research is focused on investigating the effectiveness of solid phase extraction of tartrazine using polymethacrylate matrix for the accurate quantification of tartrazine in foodstuffs.

Research methods

Polymethyl methacrylate matrix was prepared by radical polymerization of methyl methacrylic acid monomer in the form of a transparent plate at 60 °C for 4 h. 4 % polyethylene glycol PEG-400 additive was used as a plasticizer. 0.03 g plates were cut from the obtained block and were 4.0×4.0 mm in size and 0.60±0.04 mm in thickness [2]. These particular plates were utilized as a solid phase extractant.

The tartrazine stock solution was prepared by dissolving 0.05 g in 50 ml of distilled water. Working solutions were prepared by diluting standard solutions in the proportion of 1:10 in a 10 ml calibrated flask. HCl and NaOH were used to study the effect of the solution acidity on the extraction of tartrazine into polymethacrylate matrix.

The absorbance measurements were performed by UV-1800 spectrophotometer (Shimadzu, Japan). The solutions containing the matrix were stirred using MultiBioRS-24 multi-rotator (Biosan, Latvia) at 50 rev/min.

The procedure of solid phase extraction of tartrazine from its solution into polymethacrylate matrix is shown on Fig. 1.

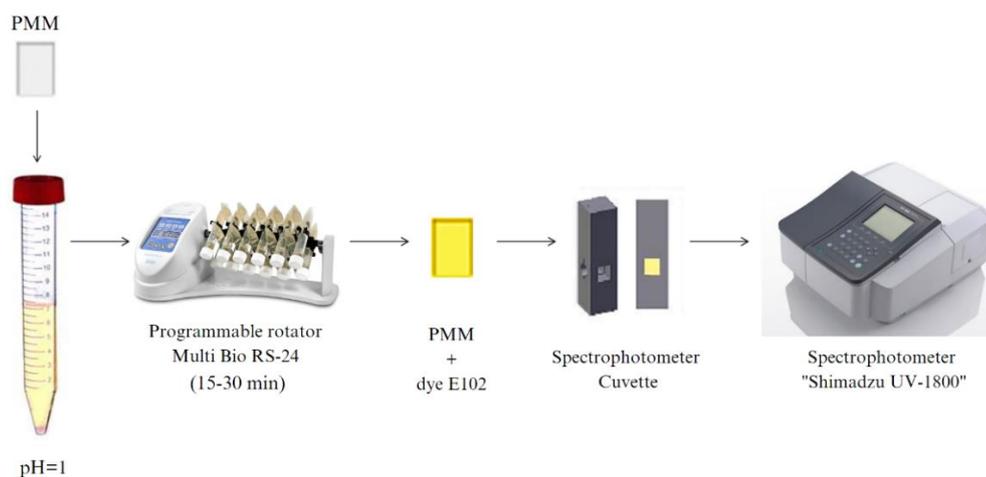


Fig.1. Solid phase extraction of tartrazine E102 into polymethacrylate matrix (PMM)

Results

One of the most important factors affecting the dye extraction into polymethacrylate matrix is the acidity of the medium. Depending on the pH of the medium, tartrazine dye can exist in solution in several charged ion forms (Fig.2) [3]. The tartrazine salt (HL^{3-}) yields four acid-base forms in solution of pH from 0.86 to 12.4: H_5L^+ , H_2L^{2-} , HL^{3-} and L^{4-} exhibiting the absorption maxima at 440, 430, 420 and 400 nm. The protonated acid form H_5L^+ at azo-nitrogen ($\lambda_{max} = 440$ nm) predominates in strongly acidic medium ($pH < 3$). The solution spectra of food dye display a symmetrical and highly intense band ($\lambda_{max} = 430$ nm) at pH from 3.2 to 4.3 correlating with the protonated form of the dye salt (H_2L^{2-}). On decreasing the acidity of the medium from 4.2 to 6.5, a blue shift of the latter band at 420 nm is obtained resulting from the dissociation of protonated nitrogen azo group (HL^{3-}). The absorbance spectra of tartrazine in aqueous medium within pH 7.2–10.4 exhibit a broad band at 400 nm with a shoulder at 425 nm correlating with tautomeric equilibria of monoanionic form of tartrazine salt (L^{4-}).

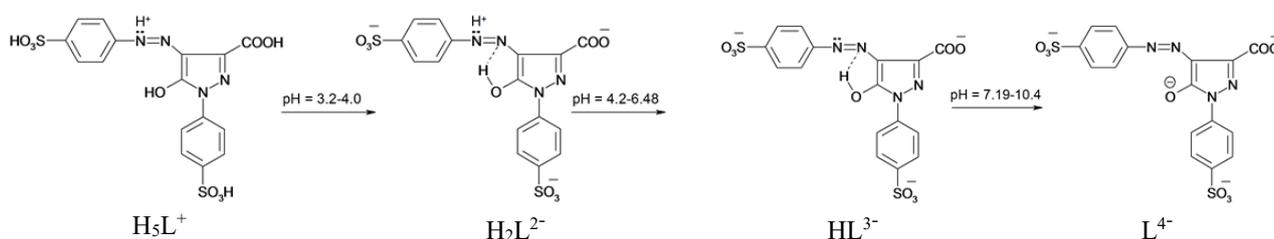


Fig. 2. Protonation process of tartrazine [3]

Absorption maxima for tartrazine dye (H_2L^{2-}) in the solution and in the polymer matrix are identical (Fig. 3). As we studied the effect of acidity levels on the extraction of the tartrazine into polymethacrylate matrix, we found that solid phase extraction of the dye occurs in an acidic

medium because of the interaction of the protonated carbonyl groups of the matrix with the protonated form of the dye salt (H_2L^2-).

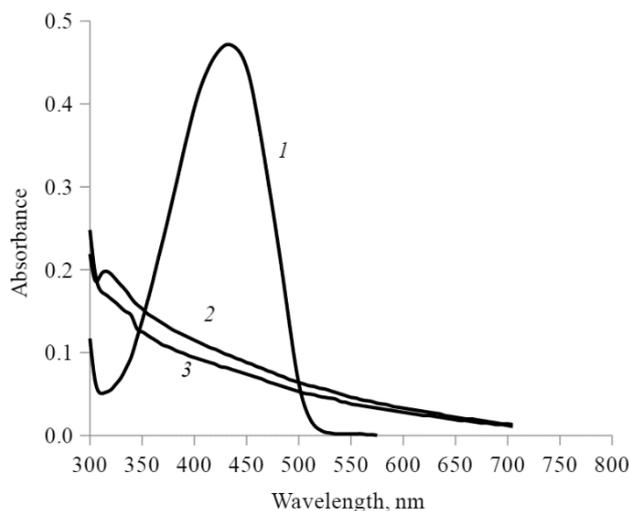


Fig. 3. Absorption spectra of tartrazine into polymethacrylate matrix after solid phase extraction of dye from solution with different pH: 1 – acidic medium, 2 – neutral medium, 3 – alkaline medium

Conclusion

In summary, we demonstrated the potential use of polymethacrylate matrix as a solid phase extraction agent for solid phase spectrophotometric determination of E102 synthetic food colorant. The use of monolithic polymethacrylate matrix as a solid phase extraction agent makes it possible to considerably simplify the separation of the extraction agent from the solution and also to make the measurements using the standard spectrophotometric equipment. The method we propose is remarkable thanks to its simplicity, rapidity, the minimal amount of reagents and samples required for the analysis. Notably, the simplicity and cost-effectiveness of this method make it a viable option for the routine analysis of tartrazine in food samples.

References

1. Rovina K., Siddiquee S., Shaarani S.M. A review of extraction and analytical methods for the determination of tartrazine (E102) in foodstuffs // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 47, № 4. – P. 309–324.
2. Mokrousov G.M., Gavrilenko N.A. Electroconductivity of poly(methylmethacrylate) modified with metal ions // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 70, № 1. – P. 159–161.
3. Saleh M.M.S., Hashem E.Y., Al-Salahi N.O.A. Oxidation and complexation-based spectrophotometric methods for sensitive determination of tartrazine E102 in some commercial food samples // *Computational Chemistry*. – 2016. – Vol. 4, № 2. – P. 51–64.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XXI Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Компьютерная верстка *С.А. Поробова*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
