TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕРИАЛЫ

XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ТОМ 1

XXT-2022

16 – 19 мая 2022 года, г. Томск

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

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Том 1

Материалы
XXIII Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера

16–19 мая 2022 г.

Томск 2022

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

Химия и химическая технология в XXI веке : материалы
Х46 XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 1 (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.). / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 472 с.

ISBN 978-5-4387-1071-4 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-1070-7

В сборнике представлены материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В материалах сборника обсуждаются вопросы исследования современных материалов, синтеза органических и неорганических соединений широкого круга применения и воздействия химической промышленности на окружающую среду. Большое внимание уделено исследованию свойств специальных материалов и покрытий. Рассмотрены современные подходы к моделированию каталитических процессов получения топлив на основе биоразлагаемого сырья. Многие работы, посвященные синтезу химико-технологических систем и исследованию свойств молекул, выполнены с использованием моделирующих программ. Среди материалов конференции представлены научные работы школьников Российской Федерации, а также работы, докладываемые на английском языке.

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0

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

ISBN 978-5-4387-1071-4 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-1070-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 22

Органические радикалы – компоненты магнетиков на молекулярной основе и молекулярных спиновых устройств 22
Е. В. Третьяков, П. А. Федюшин, И. А. Заякин, М. В. Михайлова

СЕКЦИЯ 1 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ 24

Strategies for polyoxometalate based coordination polymers preparation 24
P. A. Abramov

Сульфидные кластеры молибдена как катализаторы мультифункционального значения 25
А. Л. Гущин

Исследование транспортных свойств композиционных твердых электролитов типа «Ионная соль – наноалмазы» 26
Д. В. Алексеев

Сорбционная способность химически модифицированного каменного угля по отношению к ионам щелочноземельных металлов 27
И. Д. Андреев

Особенности определения физико-химических характеристик монокальцийфосфата в технологии получения фосфатов обесфторенных кормовых 29
А. А. Архипова

Влияние модифицирующих добавок на свойства гипсоцементного – пуццланового вяжущего 30
Аунг Чжо Ньейн, Чжо Тху Сое

Накопление щелочноземельных металлов в дикорастущих растениях Забайкалья в условиях техногенеза 31
А. Б. Бальжиров, М. Е. Единархов, В. Д. Селезнёв

Сверхбыстрое получение ***in situ*** керамики $SrTiO_3$ методом реакционного искрового плазменного спекания 33
А. А. Белов, О. О. Шичалин, А. Н. Федорец, И. Ю. Буравлев, Е. К. Папынов

Эффективность использования технологии анодного электролитно-плазменного азотирования для повышения твердости и износостойкости стали 12Х18Н10Т 34
Р. Д. Белов, Е. В. Сокова, А. К. Мухина, К. И. Бесчетникова, И. М. Наумов, Е. К. Пская, В. С. Авакян

Разработка состава жидкостекольной композиции для противопожарного стекла 35
А. В. Беляева

Плазмохимический синтез и исследование оксидных композиций для уранового толерантного ядерного топлива 37
Д. М. Беляков, А. А. Каренгин, Н. И. Головков

Синтез комплексного соединения иона кальция (II) с глутаминовой кислотой 38
Д. В. Беспалов

Методы синтеза оксидных и сульфидных наноструктурных материалов для альтернативных источников энергии. Аналитический обзор 39
А. А. Блинова

Иодзамещённые ароматические карбоксилаты Cu (II) и Zn (II): разнообразие структурных типов 40
М. А. Бондаренко

Получение наночастиц и нанопластин серебра восстановлением полиолами его солей с оксиэтилированной карбоновой кислотой 41
Т. А. Борисенко

Применение фторида аммония для комплексной переработки отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти 43
В. А. Борисов, А. О. Пужель

Обескремнивание плазмоактивированного цирконового концентрата 44
Д. В. Брянкин, А. А. Смороков

Технология получения металлического скандия чистотой не менее 99,99 % из оксида 45
С. А. Василенко, Т. В. Добрынина, А. М. Чапыгин, Д. В. Коротаев, В. В. Апанасенко, А. А. Сорокина, Д. А. Самиева, А. А. Семенов, Е. С. Кошель

Эффективный способ активации процесса восстановления Sm (III) → Sm (II) при совместном действии химического восстановителя и УФ-облучения 46
К. С. Василюк, С. М. Якупова

Получение тонкодисперсного гидрофильного материала на основе органомодифицированной бентонитовой глины месторождения Республики Хакасия 48
Е. П. Ворожцов

Влияние параметров состояния на фазообразование в системе неорганических отложений в процессе добычи нефти 49
Ю. С. Ворожцова

Влияние активной минеральной добавки на свойства ангидритовой матрицы 50
А. А. Враницына, Д. В. Кропотина, А. Э. Хамдеева

Плазмохимический синтез тонких пленок халькогенидов кадмия для создания высокоэффективных тандемных солнечных элементов 52
М. А. Вшивцев, Л. А. Мочалов, М. А. Кудряшов, А. А. Логунов, И. О. Прохоров

Получение и исследование свойств белитсульфоалюминатных цементов на основе металлургических шлаков 53
Д. М. Гаврилова, П. И. Бурлов, Е. А. Турушева

Роль характеристических температур при формировании пористой структуры пеностекла 55
Б. М. Гольцман

Проблемы получения высокодисперсного гидроксиапатита 56
М. Э. Гребнев, П. А. Самойлов, А. О. Сыченко, Н. А. Шевякова, А. В. Мостовщиков

Получение порошков ферромагнитных материалов термолизом 57
М. Э. Гребнев, П. А. Самойлов, А. О. Сыченко, Н. А. Шевякова, А. В. Мостовщиков

Фазовые трансформации $La_2Ni_{(1-x)}Fe_xMnO_{6\pm\delta}$ со структурой двойного перовскита при термообработке продуктов глицин-нитратного горения 58
П. В. Грекова, Д. Д. Аверкиев

Разработка способа восстановления гексафторида вольфрама-186 до вольфрама-186 в виде порошка 60
Н. В. Гусев

О микроморфологии смешанного сульфида ZnIn 61
М. А. Дауренбек

Свойства геополимерного цемента 62
Е. А. Дмитриева

Получение безводного хлорида иттрия методом двухступенчатого хлорирования 64
Т. В. Добрынина, А. А. Курбаков, А. А. Пономарчук, Н. А. Короткова, А. А. Сорокина

Исследование фотолиза водных растворов тиосульфата натрия 66
И. В. Дудихина, Е. А. Исаева

Изучение гальванического элемента на основе комплексов железа (II) с N-гетероциклами 67
К. П. Духовников

Исследование процесса царсководочного растворения платинородиевого сплава 68
А. В. Егошина

Физико-механические характеристики композиционного вяжущего 69
Д. С. Жаворонков, И. А. Марченко

Синтез и свойства алюмооксидных Ni- и полиоксомолибдат- содержащих каталитических систем 71
Н. Жиров

Металлорганические координационные полимеры на основе иодзамещённых тере- и изофталевой кислот: синтез, строение и свойства 72
А. С. Загузин

Стойкость сульфатостойких цементов в агрессивных средах 73
Д. А. Затяева, И. Ю. Бурлов, Е. Н. Потапова

Запатентованная технология производства жидкого диоксида серы. Описание лабораторной установки 76
М. А. Зеленова-Гюльалиева

Исследование фотолюминесцентных комплексов редкоземельных металлов с производными 1,2,3- и 1,2,4-триазолов 77
Е. А. Иванова, К. С. Смирнова

Влияние способа получения нитрида алюминия на свойства оксинитрида алюминия 78
О. О. Ивахив

Исследование состава гептасульфида рения, полученного различными способами, методом РФЭС 80
Е. А. Исаева

Гидрохимическая переработка золы лигнитов с целью выделения редкоземельных элементов 81
Я. В. Казанцев, О. В. Буйко, С. И. Метелица

Комплексная переработка лигнитов Серчанского месторождения с получением концентратов германия и редкоземельных элементов 82
Я. В. Казанцев, Р. Г. Еромасов, А. В. Кукушкин

Композиционные керамические материалы медицинского назначения на основе неорганических полимеров с кальцийфосфатным наполнителем 83
М. Р. Каймонов

Осаждение радия 226 электрохимическим способом 84
А. Б. Капитонов

Кинетика образования карбонатных комплексов редкоземельных металлов 85
Р. Р. Кашурин

Улучшение качества плавленого глинозема термообработкой в смеси с минерализаторами 87
А. Д. Киселёв, Л. Н. Малютин

Химическая постобработка поверхности стержневых конструкций, полученных послойным электронно-лучевым плавлением из титанового сплава 88
М. П. Козадаева, А. А. Павельева, Д. А. Храпов

Определение pH в растворах с высокой концентрацией фтор-ионов 90
А. А. Колесникова, В. Э. Бембеева

Синтез, структура и свойства полигалогенидных соединений ***p***-элементов 91
Н. А. Коробейников

Исследование сорбции хрома (VI) на модифицированном рутиле 92
А. Д. Коробицына, Н. В. Печищева, А. А. Сушникова, А. А. Валеева, А. В. Вараксин, К. Ю. Шуняев, А. А. Ремпель

Синтез гексафторникелата калия 93
Е. А. Кузьмин, Ф. А. Ворошилов

Исследование возможности использования кварцевого песка месторождения Анбар (Ирак) в производстве стеклянных изделий 95
А. А. Кунгурова, С. Г. Власова

Газовые сенсоры на основе химически обработанных углеродных наноматериалов 96
Н. И. Лапекин, Н. С. Лазаренко, А. А. Шестаков, В. В. Головахин

Исследование влияния условий синтеза гидроксиапатита на фазовый состав и свойства 97
А. В. Липеев, А. В. Лысова

Формирование и оптические свойства композитов на основе фазы пирохлора в системе Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3–(H_2O) 99
М. С. Ломакин, О. В. Проскурина

Синтез и исследование люминесцентных комплексов Pt (II) с N^C^N-циклометаллирующим лигандом 100
Е. Е. Лунёва

Исследование электрохимических свойств гексавольфрамата (VI) тетрабутиламмония методом циклической вольтамперометрии 101
Е. В. Львова, Д. Ю. Амшеев

Использование добавки стекла Li_2O–B_2O_3–SiO_2, как способ снижения сопротивления на границе $LiCoO_2$ / $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 103
Е. Д. Лялин, Е. А. Ильина, Л. С. Першина, Т. А. Кузнецова

Механохимический синтез железо-кремний-замещенного гидроксиапатита 104
С. В. Макарова

Синтез и фотолюминесцентные свойства комплексов Cu (I) с новыми замещенными пиразоло[1,5-***α***][1,10]фенантролинами 105
Ю. А. Малахова, А. С. Березин, В. А. Санникова

Переработка отходов литийтермического восстановления хлорида скандия с получением хлорида лития чистотой 99,99 % 107
С. И. Малеева, Т. В. Добрынина, В. В. Апанасенко, Е. С. Кошель, С. В. Чижевская

3D-печать композитного анода NiO/YSZ для ТОТЭ 108
И. А. Мальбахова, А. С. Багишев, А. М. Воробьев

Влияние термической обработки на прочность зерна плавленого глинозема 109
Л. Н. Малютин, А. Д. Киселев

Термодинамические характеристики твердофазной экстракции редкоземельных металлов из фосфорнокислых растворов 110
Ю. А. Машукова, М. А. Пономарева, С. А. Матвеева

Синтез кобальтсодержащих пигментов на основе кремнегеля, полученного из ХММС 112
И. С. Медянкина

Синтез протоэнстатитовой керамики на основе активированного гидродифторидом аммония прекурсора 113
А. В. Меженин

Влияние режима термосинтеза на характеристики катодного материала NMC с повышенным содержанием никеля 114
Д. С. Меняйлов

Свойства сульфатированных цементов на основе промышленных отходов 115
Мин Хейн Хтет, Тхет Наинг Мьинт, Чжо Мьо Манн

Исследование быстрых процессов в фотохимии ксантогенатного комплекса $Ni(S_2COEt)_2$ в CCl_4 117
А. В. Михейлис, В. П. Гривин, В. Ф. Плюснин

Влияния минеральных добавок на свойства водно-дисперсионных лакокрасочных покрытий 118
Е. М. Мощенко

Повышение твердости и износостойкости стали 20 нитроцементацией в карбамидо-хлоридном электролите и полированием в растворе сульфата аммония 119
И. М. Наумов, Е. К. Пская, В. С. Авакян, Р. Д. Белов, Е. В. Сокова, А. К. Мухина, К. И. Бесчетникова

Изучение влияния комплексных добавок на свойства цемента 121
Нгуен Зоан Тунг Лам

Влияние методов формования на свойства керамического материала на основе гидроксиапатита 122
О. О. Николаева, Н. М. Балтабаева

Дегидратация фторида калия 123
Д. А. Никонов

Изучение совместного влияния порообразователя и тонкомолотой барийсодержащей добавки на свойства цементной матрицы 124
Н. В. Новиков

Исследование возможности получения волластонитовой керамики на основе волластонита с использованием метода шликерного литья под давлением в полимерные формы 126
Ю. А. Перкин, Р. А. Пимкин

Исследование проводимости литий – проводящих твердых электролитов $Li_{7-3y}Al_yLa_3Zr_2O_{12}$ 127
Л. С. Першина, Е. Д. Лялин, Е. А. Ильина

Исследование возможности получения изделий из литий-алюмосиликатной керамики методом горячего литья с парафиновой связкой 128
Р. А. Пимкин, Ю. А. Перкин

Зола-унос от сгорания твердого топлива на Северской ТЭЦ – сырье для получения керамических материалов 130
Е. А. Платошина, Д. Д. Захарова, Н. П. Сергеев

Низкотемпературная керамика $Li_2MgTi_3O_8$ со спекающей добавкой эвтектического состава $3Li_2O \bullet MgO \bullet 6B_2O_3$ 131
Ю. А. Пономарёва, Д. И. Вершинин

Исследование электрохимического поведения тетрабутиламмония гексамолибдата (VI) методом циклической вольтамперометрии 133
И. А. Пономаренко, S. Kamakura

Закономерности изменения физико-химических свойств нанопорошков Al и Fe при воздействии электромагнитного поля 134
Ю. С. Приходько, А. В. Мостовщиков

Повышение твердости и износостойкости стали 20 электролитно-плазменными катодной бороцементацией и анодным полированием 135
Е. К. Пская, И. М. Наумов, В. С. Авакян, Р. Д. Белов, Е. В. Сокова, А. К. Мухина, К. И. Бесчетникова

Синтез композиционного материала на основе β-сиалона из ферросиликоалюминия и каолина в режиме горения 137
А. А. Регер, К. А. Болгару

Комплексы на основе CuI и 3,6-бис(дифенилфосфино)пиридазина: синтез, структура и люминесцентные характеристики 138
М. И. Роговой, А. В. Артемьев

Влияние прекурсора на прочность носителя катализатора гидрирования 139
Ю. Е. Романенко, М. М. Климушина

Влияние способа подготовки поверхности подложки на закономерности формирования SEI при электрохимическом выделении лития 140
М. А. Рябичева

Разработка составов износостойкой корундовой керамики 142
А. И. Сагун

Золь-гель синтез оксидов титана 143
П. А. Самойлов, М. Э. Гребнев, А. О. Сыченко, Н. А. Шевякова, А. В. Мостовщиков

Отходы производства фторида алюминия в качестве сырья для синтеза цеолитов структурного типа NaA 144
Я. А. Свахина, М. Е. Титова

Синтез керамического материала на основе ZrB_2 146
В. И. Свистун, А. В. Жуков, С. В. Чижевская

Влияние пластифицирующих добавок на сроки схватывания гипсовых вяжущих 147
В. В. Северенкова

Исследование возможности использования золы-уноса от сгорания твердого топлива на Павлодарской ТЭЦ (Республика Казахстан) в керамических технологиях 148
Н. П. Сергеев, В. Е. Максимова, Д. Т. Толегенов

Перспективы использования красных шламов в керамических технологиях 149
Н. П. Сергеев, В. В. Максимова, Д. Т. Толегенов

Структурно-фазовые изменения при нагревании техногенных отходов химико-металлургического комплекса – стальных шлаков с АКП «KSP Steel» (Республика Казахстан) 151
Н. П. Сергеев, Д. Т. Толегенов, Д. М. Прохорова

Использование техногенных отходов при получении белитсульфоалюминатного цемента 152
А. С. Серпичев

Синтез, строение и свойства комплексов Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pd (II) с производным α-аминооксима, содержащим фрагмент природного (+)-лимонена 153
К. Д. Сизинцева, Т. Е. Кокина, А. М. Агафонцев, В. Ю. Комаров, М. И. Рахманова, А. В. Ткачев

Влияние Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+} на электроосаждение гадолиния из водно-органического электролита 155
М. Н. Смирнов, В. Е. Шаландин, Р. Г. Абдуллов

Эффективность комплексной электролитно-плазменной обработки материалов для повышения их эксплуатационных характеристик на примере среднеуглеродистой стали 156
Е. В. Сокова, Р. Д. Белов, А. К. Мухина, К. И. Бесчетникова, И. М. Наумов, Е. К. Пская, В. С. Авакян

Исследование газофазной реакции взаимодействия диоксида углерода с аммиаком 157
А. В. Старкова

Получение сплава уран-алюминия для производства изделия «мишень» 159
В. Д. Супруненко, В. П. Бахарев

Разработка аллитирующего состава для фехрального нагревателя 160
А. О. Сыченко, П. А. Самойлов, М. Э. Гребнев, Н. А. Шевякова, А. В. Мостовщиков

Синтез и исследование люминесцентных свойств координационных полимеров тербия (III) и европия (III) с поликарбоксилатными лигандами 161
Сяолинь Юй

Оценка агрохимической эффективности различных форм цинксодержащих удобрений 163
Е. В. Терещенко, Е. А. Пестрякова, И. М. Кочетова

Получение композиционных порошков вольфрамовых тяжелых сплавов 164
Д. А. Ткачев, Я. Ю. Верхошанский, И. А. Жуков

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических порошков на основе $AlMgB_{14}$ 165
Д. А. Ткачев, И. А. Жуков, П. Ю. Никитин, А. Е. Матвеев, И. А. Бельчиков

Синтез и свойства кальций-фосфатных тонких пленок из растворов на основе тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, нитратов кальция и цинка 167
В. А. Ткачук

Эффективность применения активированного СВЧ-излучением алюминия для изготовления радиационно-защитных материалов 168
Д. С. Токарев, Ю. А. Мировой, С. В. Матренин, А. В. Мостовщиков

Строительная керамика на основе природного и техногенного сырья Республики Казахстан 169
Д. Т. Толегенов, М. А. Елубай, А. В. Богомолов, Д. Ж. Толегенова

Использование металлургического ковшового шлака в качестве добавки в цемент 171
Е. В. Турушева

Коррозионная стойкость цементного камня на основе сульфоалюминатного клинкера 172
Тхет Наинг Мьинт, И. Ю. Бурлов, Мин Хеин Хтет, Хан Тао Ко

Исследование влияния изменения производительности на процесс экстракционного аффинажа 174
А. О. Ушаков, М. Д. Носков, А. В. Муслимова, А. Д. Истомин

Низкотемпературное обескремнивание пиритных огарков 175
Т. Е. Фролова, А. А. Смороков

Автоклавный способ получения металл-оксидных каталитических фаз 176
Д. С. Хабарова

Определение термодинамических величин $(NH_4)_2SiF_6$ и $(NH_4)_2TiF_6$ методом ДСК 177
А. А. Хрусталева

Использование активирующих добавок при синтезе медьсодержащего катализатора для процесса синтеза метанола 179
И. Н. Цымбалист

Изменение строения и цвета покрытий, сформированных на сплаве Д16 способом ПЭО в щелочно-силикатном электролите, с увеличением их толщины 180
Чан Ван Туан

Интенсификация процесса выщелачивания редкоземельных металлов из фосфогипса 181
О. В. Черемисина, А. Т. Федоров

Сравнительный анализ методов получения фосфатов кальция 182
А. О. Чернышов

Синтез и структурные особенности наноразмерного $Ti_{1-x}Fe_xO_2$ 183
Ю. Д. Чувило

Исследования скорости коррозии стали Ст3 в кислотных составах для обработки призабойной зоны добывающих нефтяных скважин 185
Е. А. Шалева

Синтез новых октаэдрических кластеров ниобия и тантала 186
М. В. Шамшурин

Разработка состава бактерицидной силикатной эмали 187
К. А. Шаркевич, В. Ю. Боровой

Материалы для иммобилизации агрессивных отходов химических производств 188
Ю. И. Шашмурина, Н. А. Митина

СЕКЦИЯ 2 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ 190

Нано- и мезоразмерное структурирование в растворах: возможности для тонкого регулирования результатов химических процессов 190
Л. О. Кононов

Донорно-акцепторные циклопропаны – маленькие бриллианты органического синтеза 191
И. В. Трушков, О. А. Иванова

Введение ацетилфосфониевых группировок к атомам азота N,O-макроциклических соединений 192
Е. А. Александрова, А. Н. Богданова, К. С. Рыкова

Синтез бис-α-гидроксифосфиноксидов на платформе салицилового альдегида 193
Е. А. Александрова, Н. А. Пономарева, А. С. Рудаков

Биосовместимые супрамолекулярные материалы на основе перзамещенных тиапроизводных пиллар[5]арена для решения биомедицинских задач 195
Ю. И. Александрова, В. А. Назмутдинова, Д. Н. Шурпик

Галогенные связи с золотом (III) 196
И. С. Алиярова, Н. С. Солдатова, Д. М. Иванов

Селективность образования β-против γ- или δ-лактамов в реакции Кастаньоли-Кушмана и родственных процессах 197
А. А. Ананьева

Тиоцианат-содержащие протонные ионные жидкости тройного назначения как суррогаты (изо)тиоциановой кислоты 198
И. А. Андреев, Н. К. Ратманова, О. А. Иванова

Карбены как акцепторы галогенных связей 199
Н. С. Антонкин, Ю. А. Власенко

Противодиабетическая и противотуберкулезная активность арилсульфонатов 2-амино-1,5-диазаспиро[4.5]дец-1-ен-5-аммония и О-арилсульфо-β-(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксимов 201
Г. П. Байтурсынова, Л. А. Каюкова, Э. М. Ергалиева, А. Б. Курмангалиева, З. Т. Шульгау, Ш. Д. Сергазы, В. Л. Бисмилда, А. Ш. Ауезов

Нитроксил-содержащие мономеры для синтеза проводящих полимеров 202
О. Ю. Бакулина, Л. Г. Рубичева, Д. А. Лукьянов

ИК-спектроскопическое исследование новых координационных соединений меди (I, II) с N-гетероциклами 203
Д. В. Бей

Исследование реакции элиминирования гликозидов иодониевых солей 205
Г. В. Беккер, Е. В. Степанова

Ацилирование галодифа ангидридом О,О'-диацетилвинной кислоты 206
Н. А. Беляева, В. Ю. Куксёнок

Синтез и свойства бензотиазолилзамещенных нитрозопиразолов 207
П. С. Бобров, Я. И. Агеев, Д. К. Нижибовская

Алкилирование и ацилирование 4-нитрозо-1Н-пиразолов 208
А. В. Боброва, А. Н. Поздеева, Э. Ш. Кулиева, Е. В. Роот

Фотодеградация токсичных синтетических соединений 210
Е. Н. Бочарникова

Применение пиразол-карбоновых кислот в качестве строительных блоков в синтезе металл-органических координационных полимеров 211
Н. П. Бурлуцкий

Эпоксидирование растительных масел в присутствии УФ-излучения 212
С. Ю. Васильева, О. Е. Насакин

Исследование влияния температуры синтеза на активность катализатора в процессе эпоксидирования МЭЖК 214
К. А. Ветшев, А. Д. Рубцова, С. А. Юдаев

Иодиды и полииодиды диарилиодония 215
В. В. Гак, Т. Ю. Кисслер

Синтез полностью замещенных N-ариламино-1,2,3-триазолов в условиях «зеленой» химии 216
П. С. Грибанов, А. Н. Филиппова, М. А. Топчий, А. Ф. Асаченко, С. Н. Осипов

Синтез новых 1,2,3-триазолсодержащих макроциклов на основе изопимаровой кислоты 217
М. А. Громова, Ю. В. Харитонов

Первый метод синтеза природного гликозида Куркулигозида А 219
И. А. Дорошенко

Синтез уреида галодифа с янтарной кислотой 220
А. Г. Дрозд, В. Ю. Куксёнок

Реакционная способность 3,4-диарилбутадиен сульфонов в реакции Дильса-Альдера 221
Е. А. Дрокин, О. В. Шурупова, С. А. Ржевский, Л. И. Минаева, М. А. Топчий, А. Ф. Асаченко

Разработка новых способов получения динитробензофуроксана 222
А. Р. Дюгурова, Л. В. Спатлова

Кинетическое расщепление эпоксидов под действием углекислого газа, катализируемое хиральным комплексом Ni (II) 223
М. А. Емельянов, А. Р. Сташнева, А. В. Бачинский, Л. В. Яшкина, В. И. Малеев, В. А. Ларионов

Цитотоксичные комплексы меди (II) с 1Н-тетразол-5-уксусной кислотой и олигопиридинами 224
Е. А. Ермакова, Ю. А. Голубева

Динамические полимерные щетки на основе реакции Дильса-Альдера 226
М. А. Еськова, Е. О. Платонова, А. В. Полежаев, С. М. Морозова

Синтез димерных производных алкалоида хинина 227
А. Р. Жасымбекова, А. С. Олжабаева, О. А. Нуркенов, Ж. С. Нурмаганбетов, Т. М. Сейлханов, Ж. Кадирсизова

Фосфорилирование производных гликолурила пентахлоридом фосфора 228
А. А. Жортарова, Е. М. Крайнова, С. Е. Петров, Ж. Б. Тукпанова, И. С. Толепбек

Сульфониевые соли – доноры халькогенной связи как эффективные органокатализаторы 229
М. В. Ильин, Д. С. Болотин

Исследование реакции гидрирования CO и CO_2 на композитных системах на основе никеля и поливинилового спирта (ПВС) 230
М. В. Иовина

Синтез флуоресцентных 1-арил-3-арилэтенил-1***H***-пиразолов 231
Р. Н. Итахунов, И. С. Один, Г. И. Сивцов

Зависимость конфигурации дикарболлид-иона, входящего в состав рутенакарборанов, от лигандного окружения атома металла 233
А. А. Кальтенберг, А. Д. Башилова

Комплексы металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами для создания светоизлучающих материалов 234
М. А. Кинжалов

Синтез гетероциклических производных гидразонов камфоры и фенхона, активных в отношении широкого ряда вирусов 236
К. С. Ковалева, В. В. Орешко, В. С. Абдрахманова, О. И. Яровая, Н. Ф. Салахутдинов

Синтез водорастворимого алкилированного вердазильного радикала как нового и эффективного агента для фотодинамической терапии 237
Е. С. Ковальская, Д. Е. Воткина

4-Цианохиназолины: синтез и фотофизические свойства 239
А. Е. Копотилова, Т. Н. Мошкина

Синтез и получение тонких пленок комплексов триизоиндодиметена 240
А. И. Коптяев

Пленки региоизомеров этиопорфирина полученные методом термовакуумного осаждения 241
А. И. Коптяев, И. А. Никитин

Функционализированные порфирины для новых гибридных материалов 243
С. М. Коробков

Синтез производных фенотиазина и их антиокислительная способность 244
М. С. Королев

N-Сульфониламидины в синтезе производных 6-метил-1,3-диоксо-1***H***-пирроло[3,4-***c***]-пиридина с потенциальной антидиабетической активностью 245
Я. А. Красовская

Эффективный способ получения моногалоген-***o***-ксилолов 246
А. И. Крижановская, М. М. Антонова, В. А. Яковлева, Н. А. Костикова, О. Т. Морозова

Синтез фоторасщепляемых противоопухолевых конъюгатов на основе металлокомплекса синтетического порфирина и ***транс***-комбретастатина А-4 248
Н. С. Кузьмина, А. В. Нючев, В. Ф. Отвагин

Люминесцентные комплексы Au (I), Ag (I) и Au (I)-Ag (I) на основе трис(2-пиридилметил)фосфинов 249
У. А. Лаптева, А. Ю. Баранов

Синтез производных 6-оксо-4-замещенных-1,2,5,6-тетрагидропиридин-3-карбоновых кислот по реакции Кастаньоли-Кушмана 251
Е. Ю. Левашова

Синтез и кристаллический дизайн новых доноров галогенных связей на основе фторированных арилиодидов 252
А. И. Леднева

Окисление бензола воздухом при различной температуре в плазме барьерного разряда 253
А. В. Лещик, А. Ю. Рябов, А. Н. Очередько, Т. В. Петренко

Влияние композиции на свойства фильтровальных бумаг 255
А. С. Лыжина, И. С. Содиков

Карбеновые комплексы золота (I) с расширенным циклом. Необычная региоселективность гидратации алкинов 256
А. Н. Лысенко, С. А. Ржевский, Л. И. Минаева, М. А. Топчий, А. Ф. Асаченко

Получение цвиттер-ионных форм новых фенил(2- и 3-гидрокси-фенил)иодониевых солей и исследование их свойств 257
А. В. Люляев

Комплексы Ru (II) и Os (II) с 1,1-бис(4-иолопиразол-1-ил)метаном: синтез и структурные особенности 258
В. В. Матвеевская

Синтез и исследование некоторых свойств пиридинтриазенов 259
Н. В. Молдованова, Ю. Н. Никитина, А. Н. Санжиев

Дизайн монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих амидную и карбоксильную функции 261
А. А. Назарова, Д. А. Филимонова, Л. С. Якимова

Окислительная трехкомпонентная реакция между 3,3-дифторциклопропенами, пиридинами и анилинами 262
И. В. Нечаев, Г. В. Черкаев, А. Б. Шереметев

Альтернативный метод получения изопрена из изобутилена и формальдегида 263
А. А. Никишов

Получение нового илида иодония из 2-иодозилбензолсульфокислоты 264
Д. М. Носков

Синтез новых биологически активных соединений в ряду производных динитробензофуроксана 265
И. Л. Нуруллин, Л. В. Спатлова

Селективное жидкофазное восстановление карвона до карвакрола на Pd / Al_2O_3 267
Т. Ю. Осадчая, А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, К. А. Никитин, А. Ю. Меледин

Координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов как люминесцентные сенсоры 268
Д. И. Павлов

Синтез новых серосодержащих производных дегидроабиетанового ряда 269
Д. В. Петухов, С. В. Пестова

Арилирование оксазолидинонов с использованием диарилиодониевых солей 270
Е. В. Подрезова, Н. С. Солдатова, П. С. Постников

Разработка нового подхода к синтезу эфиров молочной кислоты на примере метиллактата 272
Е. Я. Полетыкина, А. Л. Зиновьев

Новые перспективные фотокатализаторы окисления на основе функционализированных пиразинопорфиринов 273
Д. А. Поливановская, И. А. Абдулаева, К. П. Бирин, Ю. Г. Горбунова, А. Ю. Цивадзе

Иодониевые соли как инструмент синтеза диарилселенидов 274
А. Д. Раджабов, Н. С. Солдатова

Координирование N-монометилгликолурила нитратами редкоземельных элементов 275
Ю. Д. Разгуляева, А. Н. Гусляков

Каталитическая активность комплексов (NHC)Pd(R-allyl)Cl в теломеризации изопрена 276
М. А. Рассказова, С. А. Ржевский, О. В. Шурупова, Л. И. Минаева, М. А. Топчий, А. Ф. Асаченко

Отработка методологии виртуальной деформации кристаллов на примере дихлорфенола 278
Р. В. Решетникова, Ю. В. Матвейчук, Е. В. Барташевич

Синтез новых азинов – производных инденохиноксалина 279
Е. И. Самородова, А. Р. Коврижина

Основно-каталитическая димеризация арил(гетарил)циклопропилкарбонилацетиленов: новый путь к функционализированным ауроноподобным соединениям 280
С. О. Самульцева

Получение азиридинов на основе 5-алкенил-1,2,4-оксадиазолов и введение их в реакции термолиза и гидразинолиза 281
В. В. Сиднева, Е. О. Щелкунова, Н. С. Сухоносик

Асимметрическое двойное присоединение по Михаэлю производных койевой кислоты к 2-нитроаллильным карбонатам в условиях органокатализа 283
М. В. Смирнов

Синтез и биологическая активность бромированных лактамсодержащих производных фенолов 284
А. А. Старостин

Синтез 5,6,7,8-тетрагидро[1',2':1,2]пирроло[3,4-d]пиридазинов на основе домино-реакции 2-имидазолинов и ацетилацетилена 286
А. В. Степанищев

Синтез 3,3’-биизоксазолов из ацетиленидов меди (I) и дихлорглиоксима 287
Г. К. Стерлигов, М. А. Топчий, С. А. Ржевский, Л. И. Минаева, А. Ф. Асаченко

Комплексные соединения на основе семикарбазида, карбоновых кислот и их производных 288
Г. Р. Тажиева

Синтез хлоридов (1-арил-3-циклоалкил-имидазол-2-илиден)(2,4-пентандионато-O,O`)палладия (II) 289
М. А. Топчий, Д. Д. Ломаев, Л. И. Минаева, С. А. Ржевский, А. Б. Куликов, А. Ф. Асаченко

Синтез и исследование физико-химических свойств оксимов на основе производных изатина 290
А. В. Уваров

Цитотоксичность синтетических гликозилфосфонатов на основе N-ацетил-D-глюкозамина с 1,2,3-триазоловым фрагментом 291
Л. Р. Хабибулина, Р. Ф. Азнагулов, Б. Ф. Гарифуллин, А. Д. Волошина, В. Е. Катаев

Получение α-глицерилфосфорилхолина переэтерификацией фосфатидилхолина с использованием анионитов в качестве межфазного катализатора 293
В. А. Харламов, К. В. Дементьев

Экспериментальное и теоретическое исследование механизма реакции бензила с мочевинами в синтезах биологически активных соединений 294
Е. В. Ховренко, В. В. Штрыкова

Дивергентные реакции ацилпировиноградных кислот и их производных 295
Е. Е. Храмцова

Использование N-триметилсилиламидов карбоновых кислот для синтеза перфторированных нитрилов 297
Р. А. Чеботарь

Магнитно-структурные корреляции в пиридил-замещенных нитронилнитроксильных радикалах 298
П. А. Чернавин, А. С. Богомяков, С. Е. Толстиков, Г. В. Романенко, Г. А. Летягин

Реакции донорно-акцепторных циклопропанов, катализируемые диарилиодониевыми солями 299
Г. Н. Чернов

Синтез бициклических структур на основе кислотно-катализируемых превращений производных 1,2,3,6-тетрагидропиридина 300
В. А. Шадрикова, А. А. Шумкова

Пиразолил диазонийсульфонаты: синтез и исследование химических свойств 301
Б. М. Шакенов, Д. К. Кунакова

Исследование электронного строения и фотохимических свойств производных 1-гидрокси-1***H***-имидазола современными квантовохимическими методами 303
Н. А. Шеховцов

Новые гетероцикл-аннелированные порфирины для органического фотокатализа 304
Е. С. Шремзер

Галогенная связь как основа самособирающихся магнитных материалов на основе стабильных радикалов 306
М. К. Шуриков

Диарилиодониевые соли в качестве органокатализаторов в реакции получения ацилпиразолов 307
С. Н. Юнусова

Исследование расходования фуллерена в реакции циклоприсоединения галогенметилкетонов на основе N-малеопимаримида лейцина к фуллерену в условиях Бингеля 309
А. Д. Языкбаева, А. Ф. Саттарова

СЕКЦИЯ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ 311

Применение методов хроматомасс-спектрометрии в целях неинвазивной диагностики онкологических и социально-значимых заболеваний 311
А. З. Темердашев

Пробоотбор и пробоподготовка. Их роль в химическом анализе 312
А. Р. Цыганкова

Принципы плазмонных фотокаталитических систем 312
А. А. Аверкиев, Р. Д. Родригес, Е. С. Шеремет

Исследование закономерностей окисления-восстановления производных 1,4-нафтохинона на графитовом электроде 314
Н. В. Асеева

Синтез и исследование свойств наночастиц серебра в полиметакрилатной матрице 315
О. А. Баженова

Сравнительная характеристика физико-химических показателей качества торговых марок шампуней 317
Ю. С. Басова, А. В. Головин, Ю. В. Маврова, Т. Савина, М. А. Смага

Применение метода рентгеновской дифракции в исследовании [4,5-e]бензо[1,2-c;3,4-c']дифуроксана и C-нитроимидазо[4,5-e]бензо[1,2-c;3,4-c']дифуроксана 318
С. Ю. Белоусов, М. Е. Кобякова

Вольтамперометрический иммуносенсор для оценки качества вакцины 319
Е. А. Бескровных

Новые подходы к разработке электрохимического сенсора на основе композитных токопроводящих материалов 320
В. Богословский

Колориметрическое определение глюкозы с использованием наночастиц серебра, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу 321
С. К. Брагина

Сорбционное концентрирование галлия (III) полимерными анионообменниками 322
О. В. Буйко, Е. Д. Самойлова

Изучение элементного состава неорганических микрочастиц пыли угольных шахт 324
Е. С. Бухарова, А. Р. Цыганкова, Т. Я. Гусельникова, Е. Б. Логашенко

Новая сонохемилюминесценция при восстановлении ионов европия (III) сольватированным электроном 325
К. С. Василюк, Б. М. Гареев, С. М. Якупова

Протолитические свойства кислотно-основных индикаторов в полиметакрилатной матрице 326
Ю. М. Водова

Применение ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС для изучения состава полиоксометаллатов в растворе 327
В. В. Волчек

Гомолиз алкоксиаминов как модельная реакция для исследования влияния химической структуры молекул в плазмонном катализе 328
Д. Е. Воткина, П. В. Петунин, О. А. Гусельникова

Подбор условий сорбционного концентрирования ионов платины, палладия и родия на углеродном сорбенте 330
А. Е. Высотина

Импедиметрический сенсор для определения гидроксильных радикалов в биологических системах 331
А. В. Гераскевич

Окисление глицерина на гетерогенных золотосодержащих катализаторах: эффект носителя 332
Д. Ю. Герман, Е. Н. Колобова, Е. Г. Пакриева, S. A. C. Carabineiro, A. Villa, L. Prati

Электрод на основе наночастиц оксидов металлов для вольтамперометрического определения липоевой кислоты 333
Л. Т. Гимадутдинова

Глубокие эвтектические растворители. Новый подход разделения и очистки веществ для внедрения в технологические схемы пищевой и косметической промышленности РФ 335
А. Д. Голикова, А. А. Смирнов, М. А. Тойкка

Жидкофазное окисление бетулина на катализаторе $Ag/\gamma\text{-}Al_2O_3$: Причины дезактивации и пути реактивации катализатора 336
А. Р. Григорьева, Е. Н. Колобова, P. Mäki-Arvela, D. Yu. Murzin

Интервальные оценки суммарного содержания антиоксидантов с использованием системы Cu (II)-неокупроин (Nc), иммобилизованной в ПММ 337
А. А. Дамзина

Определение количественного содержания полифенольных соединений в экстрактах виноградного сырья 338
С. А. Жаналинова, А. М.Тажибай

Электроды, модифицированные электрополимеризованными красителями, и их применение в анализе пищевых продуктов 340
А. С. Жупанова

Термодинамические свойства хлорида Sm_3Cl_7 при 298,15 K. Сообщение 2: Расчёт свойств хлорида Sm_3Cl_7 по термодинамическим характеристикам ЭДС-образующих реакций при 298, 15 K 341
Н. С. Зайцев, Ю. В. Бендре

Разработка методики потенциометрического определения серебра в медицинском изделии «Нолтрекс» 343
А. М. Захаркива, Ю. М. Страшко

Влияние термообработки на фотокаталитическую активность широкозонных полупроводников 344
Е. А. Кандагура, М. Д. Изнаирова, Е. А. Веселова, А. А. Партыка

Вольтамперометрическое определение 4-(4-аминофенил)морфолин-3-она 345
М. Карташов, Е. И. Короткова, J. Barek

Оптимизация оптических параметров плазмы для повышения качества анализа серебра и меди в свинцовой матрице на приборе ЛАЭС 346
Н. К. Келесбек, М. А. Туровец, Д. М. Саулебеков, О. И. Земский

Определение стехиометрии функциональных кристаллов халькогенидов редкоземельных элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой 347
П. В. Ким

Определение химического состава вод, омывающих Дальний Восток 348
М. С. Кирьяков, Я. Ю. Пушнина, Н. А. Безхмильницин

Подбор растворяющей композиции на основе органических кислот и комплексонов для удаления отложений сульфатов кальция и бария 349
А. Е. Киселёва, К. К. Мерзляков

Пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов дегидрирования 351
А. А. Кондратьева, Е. Ю. Лезина

Эффективные Pd-P нанокатализаторы гидрирования ацетиленовых спиртов, нанесенные на цеолитные носители 352
Т. А. Корнаухова, Т. П. Стеренчук, Е. А. Миленькая

Pd-Au катализаторы жидкофазного окисления этиленгликоля: Влияние природы носителя/модификатора 354
С. Н. Кузнецова, Е. Н. Колобова, Д. Ю. Герман, К. Б. Ларионов

Концентрирование и определение палладия (II) с использованием кремнеземов с серосодержащими группами арочной структуры 355
М. Д. Курочкина

Количественное определение гуминовых кислот в водных растворах методом электронной спектроскопии 356
Е. А. Курцевич[1], К. А. Братишко[1,2]

Идентификация гуминовых веществ в растворах 357
Е. С. Кутищева, И. О. Усольцева, Ю. В. Передерин

Влияние режима термической обработки на групповой состав углеродных материалов, получаемых из отходов агропромышленного комплекса 359
Н. С. Лазаренко, Н. И. Лапекин, А. А. Шестаков, В. В. Головахин

Разработка многоканальных биосенсорных электрохимических ячеек на основе полистиролового планшета для иммунобиологических исследований 360
Д. В. Логунова

Вольтамперометрическое определение некоторых нитрозо-соединений 361
Л. Н. Лоскутова, Е. И. Короткова, J. Barek

УФ-спектрофотометрическое определение суммарного содержания ароматических углеводородов в неразделенных смесях 363
Ю. Д. Лужбина, О. А. Казакова

Сравнение фазового состава и текстурных характеристик продуктов терморазложения и гидролиза изопропилата алюминия 364
А. Е. Мазанов, М. И. Ф. Ахмед, А. В. Борецкая

Экстракция Au (III), Pt (IV), Pd (II), Rh (III), Ir (IV) и Ru (IV) глубокими эвтектическими растворителями 365
В. В. Максимова

Исследование электрохимических свойств антрахинонового красителя Reactive Blue 4 366
А. Р. Мальцева, М. В. Липских

Оценка антиоксидантной активности производных фенотиазина: 10-трифторацетил фенотиазина и 3-трифторэтил-10-метилфенотиазина 368
А. К. Маношкина, М. С. Королев, Ю. О. Шишко

Исследование равновесия жидкость-пар в околокритической области системы уксусная кислота – бутилацетат – бутанол – вода при 323,15 К 369
Г. Х. Мисиков, А. А. Самаров

Исследование оптимальных условий карбонизации растительного сырья с целью его дальнейшего модифицирования окислителями и получения окисленных углеродсодержащих адсорбентов 370
Н. В. Моисеенко

Оценка неоднородности химического состава древней керамики с использованием различных вариантов рентгенофлуоресцентных спектрометров 372
М. М. Мухамедова, Г. В. Пашкова, В. М. Чубаров

Изучение условий вскрытия диоксида титана для проведения фотометрического определения 373
Ф. М. Назмутдинова

Разработка и валидация методики определения на основе ВЭЖХ-МС/МС и изучение фармакокинетики нового агента-ингибитора вируса RSV 375
А. Г. Немолочнова, А. Д. Рогачев, О. П. Сальникова, Т. М. Хоменко, К. П. Волчо, А. В. Фатьянова, А. Г. Покровский, Н. Ф. Салахутдинов

Аналитический контроль процесса переработки теллурида меди 376
Д. В. Нефедьев

Влияние модифицирующих добавок на активность механохимически синтезированных никелевых катализаторов гидрирования 377
К. А. Никитин, А. В. Афинеевский, А. Ю. Меледин

Определение метионинатов кобальта, меди, цинка и марганца в кормовых добавках методом инфракрасной Фурье-спектроскопии 379
З. Н. Никифорова, Ю. С. Орлова, А. Д. Прийма, А. Ю. Хрущев, К. А. Диас Хименес, Е. А. Небера, К. А. Бакай, О. Н. Точиева, В. А. Грицюк

Влияние ультразвукового воздействия на кинетику процесса щелочной переработки алюминиевых отходов 380
А. С. Новиков

Выявление закономерностей накопления и миграции химических элементов в биологических объектах 381
А. В. Обухова

Сравнительная оценка методик определения группового углеводородного состава по схеме SARA 383
Д. И. Панюкова, К. Осипов

Определение состава и свойств комплекса металла и синтетического пищевого красителя в рамках создания химической маркерной тест-системы содержания синтетических пищевых красителей в продуктах питания 384
Я. А. Песенкова

Исследование условий извлечения анионов органических кислот из нефти с целью определения методом ионной хроматографии 385
М. А. Полосухина

Термодинамическое описание сорбционного поглощения сероводорода марганцевыми материалами 387
М. А. Пономарева

Нейросетевые методы предсказания липофильности малых органических соединений 388
Б. И. Пякилля

Фазовое состояние системы диоксид углерода – н-бутанол при повышенных температурах 389
В. И. Репина

Применение микроэмульсий для синтеза наноструктур CdSe – оптических маркеров 390
Н. В. Саутина, А. И. Рыбакова, Р. Р. Шамилов, Ю. Г. Галяметдинов

Исследование фазового равновесия в системе этанол – этилформиат – DES на основе хлорида холина и глицерина 391
А. А. Смирнов, А. Д. Голикова

Вольтамперометрическое определение карбофурана в почве на модифицированных хроматографическим сорбентом электродах 392
А. Н. Соломоненко

Квантово-химическое исследование электрохимических свойств новых прекурсоров для метатезисной полимеризации 394
А. Х. Тактаева, А. Ф. Саттарова

Применение органических солей с азотсодержащими гетероциклическими катионами для разделения двойных азеотропных смесей 395
А. А. Таразанов, С. О. Шорникова, Ю. И. Софронова

Сорбенты на основе оксида алюминия с функциональными группами ализаринового красного С 396
А. А. Тимофеева, В. А. Турченко

Спектрально-люминесцентные свойства хлорамфеникола 398
В. С. Чайдонова

Разделение синтетических и натуральных пищевых красителей с использованием кремнезема, модифицированным полиаминами 399
Н. Н. Чаш-оол, О. В. Буйко, Д. В. Меркулова

Сорбционное концентрирование индигокармина неорганическими оксидами, модифицированными полиаминами 400
Н. Н. Чаш-оол, О. В. Буйко

Твердофазно-спектрофотометрическое определение тетрациклина 402
Е. М. Чиркова

Исследование антиокислительной способности пищевых добавок синтетического происхождения Е 310 и Е 319 403
Ю. О. Шишко, А. К. Маношкина

Экстракционные возможности глубоких эвтектических растворителей для решения широкого круга задач аналитической химии 404
А. Ю. Шишов

Кислотная нефтевытесняющая композиция на основе глубоких эвтектических растворителей для увеличения нефтеотдачи пластов 406
М. Р. Шолидодов, В. В. Козлов

Определение содержания парафинов в нефтях и конденсатах с использованием данных имитированной дистилляции по ГОСТ 54291 407
И. В. Эфтор, И. В. Гончаров, Н. В. Обласов

Изучение механизма растворения карбонатной породы хелатными реагентами и органическими кислотами 409
Т. И. Юнусов, В. А. Микулов

Термодинамика разупорядочения сложного оксида $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 410
Р. Е. Яговитин

Вольтамперометрическое определение нарингина на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками и поверхностно-активными веществами 411
Э. Н. Якупова

ПОДСЕКЦИЯ 3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ 413

Хромато-масс-спектрометрическое определение метаболитов эндогенных веществ организма и ксенобиотиков 413
К. А. Леонов, Д. А. Вишенкова, И. В. Золкина

Исследование оптимальных условий солюбилизации гибридного белка гларгин-инсулина из культуры *Escherichia coli* 414
В. Д. Аликова, Т. С. Герасимова, Д. А. Гусаров, А. П. Чернова

Изучение влияния бактерий *Micrococcus luteus 1-и* на ёмкость двойного электрического слоя межфазной границы «электрод-электролит» методом спектроскопии электрохимического импеданса 415
Д. Ю. Амшеев, И. А. Топчий

Исследование влияния урсоловой кислоты, выделенной из водяники черной, на сократительную активность гладкомышечных клеток 416
Е. А. Безверхняя, С. В. Гусакова, В. С. Гусакова, М. В. Белоусов

Оценка цитотоксичности производного вердазильного радикала при облучении разными длинами волн 417
Е. С. Бердинская

Контроль специфичности связывания конъюгата аффибоди ZHER2-$(G_3S)_3$-ABD-DM1 с HER-2 экспрессирующей клеточной линией SCOV3 *in vitro* 419
В. В. Боденко

Оценка цитотоксической активности ряда гомеопатических препаратов в отношении опухолевых клеток человека 420
О. Ю. Боткина

Аморфная фаза помогает находить новые твердые формы лекарственных веществ 421
Н. А. Васильев

Получение лекарственной пленки для наружного применения на основе Грамицидин С 422
И. С. Ватлин, А. А. Дранников

Определение макроэлементов и общей зольности в плодах растений рода *Rubus L.* 423
А. В. Головин

Количественное определение уроновых кислот и общих углеводов в полисахаридных комплексах, выделенных из *Saussurea salicifolia L.* 424
Е. И. Гулина, Ю. В. Шабанова, А. Н. Савельева

Определение содержания БАВ гидрофильного характера в коре и побегах облепихи крушиновидной 426
А. А. Гуренкова, А. П. Чернова

Выделение и оценка антиоксидантной активности каротиноидов галобактерий *Halobacterium salinarium* 427
М. Ю. Егоренко, М. А. Киселева, Г. Ф. Байгужин

Разработка подхода к получению новых производных нуклеиновых кислот в виде триазиниламидофосфатных олигонуклеотидов и изучение их свойств 428
Т. Д. Жарков

Изучение сорбционной активности сорбента на основе с-18 по отношению к гроссгемину 429
З. В. Зыкова, В. Э. Мамедова, Е. А. Безверхняя

Синтез новых аналогов метиленового синего и их взаимодействие с ДНК 431
В. И. Калинин, А. И. Хадиева

Использование электрической импедансной томографии в фармации и биотехнологии 432
Е. С. Королюк, А. В. Конев

Влияние свойств буферного раствора на аналитический сигнал альгината натрия в методе капиллярного электрофореза 433
А. Д. Кучерявый, Е. И. Сметанина

Влияние нативных и фосфорилированных пектинов на рост и развитие семян огурцов *Cucumis sativus L.* 434
Э. И. Мамедов, А. А. Архипова

Аэробная и анаэробная ферментация подсолнечного шрота 435
А. Е. Мышова

Методика количественного определения и исследование фармакокинетики нового производного агента, обладающего активностью против вируса желтой лихорадки 436
А. А. Охина, А. Д. Рогачев, И. В. Ильина, К. П. Волчо, А. Г. Покровский, Н. Ф. Салахутдинов

Сравнительное изолирование 2-амино-4,6-динитрофенола из биологического материала 437
Н. Г. Погосян

Разработка методики скринингового определения канамицина в молоке методом ИФА 439
А. Д. Прийма, И. С. Нестеренко, К. А. Бакай

Исследование влияния солей лития на биохимические процессы бактериальной культуры *Escherichia coli* 440
Д. С. Пухнярская, А. П. Чернова

Разработка технологии извлечения флавоноидного комплекса из сырья *Laurus Nobilis* 441
В. И. Радюкова, Е. Т. Жилякова, Н. Н. Бойко, А. В. Таран

Поиск новых антагонистов хемокинового рецептора CXCR4 442
Н. К. Ратманова, И. А. Андреев, М. Д. Моллаев, О. А. Иванова

Изучение влияния экстрактов каучуков на клетки *Escherichia coli* 444
Е. Н. Ригер

Антимикробный эффект нового противоракового тераностического агента на бифидобактерии 445
Т. В. Рожникова

Исследование влияния аминокислотных добавок на стимуляцию активности дрожжей рода *Saccharomyces* в процессе брожения 446
Е. А. Рябова

Апробация метода определения антигепариновой активности протамина сульфата 448
Ю. С. Самейщева

Разработка опытно-промышленной технологии получения антибактериального соединения-лидера на основе пиридоксина 449
С. В. Сапожников

Синтез производных мультикиназного ингибитора кабозантиниба и молекул PROTACs на его основе 450
А. А. Сачкова, Е. С. Щегравина, Д. В. Андреева, А. С. Тихомиров, А. Е. Щекотихин

Оценка специфичности связывания [^{177}Lu] Lu-BQ7876 с PSMA-экспрессирующей клеточной линией PC3-pip *in vitro* 452
К. Сейтова

Фитохимическое исследование осины методом ГХ-МС и особенности масс-фрагментации фенолгликозидов 453
М. С. Тарасенко

Спектрофотометрический метод определения содержания суммы флавоноидов в плодах дерезы обыкновенной 454
Б. Тупа

Исследование коррозионных характеристик сплава никелида титана для медицины 456
Е. Д. Хабибова, А. П. Чернова, В. О. Семин

Изучение влияния 12-сульфодегидроабиетиновой кислоты и ее калиевой соли по отношению к пробиотическим штаммам дрожжей 457
А. С. Цырульникова, А. М. Никитина

Прогноз противомикробной активности и целенаправленный синтез производных тетрагидробензо[4,5]тиено[2,3-d]пиримидин-4(3***H***)-она 458
А. С. Чиряпкин

Влияние водорастворимых полисахаридов, выделенных из *Saussureae frolovii Lebeb.*, на пролиферацию макрофагов 460
Ю. В. Шабанова, Е. И. Гулина

Молекулярный европийсодержащий конъюгат как перспективный агент для фотодинамической терапии 461
О. В. Шевченко, К. А. Паричук

Изучение влияние аскорбата лития на пролиферативную активность опухолевых клеток 462
Ф. Ш. Юлдашева, М. С. Третьякова

Создание новой таргетной системы доставки фотосенсибилизатора хлорина-e_6 в опухолевые клетки посредством биоортогональной электронно-обращенной реакции Дильса-Альдера 463
П. Янкович, В. Ф. Отвагин, А. В. Нючев, А. Ю. Федоров

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 466

Пленарные доклады

ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ – КОМПОНЕНТЫ МАГНЕТИКОВ НА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОСНОВЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПИНОВЫХ УСТРОЙСТВ

Е. В. Третьяков, П. А. Федюшин, И. А. Заякин, М. В. Михайлова

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

Исследования последних лет открыли новые возможности, которые дает использование свободных радикалов в химии, биологии, медицине и материаловедении. Существенную роль в этом сыграло развитие синтетической химии стабильных органических радикалов, обеспечившей доступ к соединениям различного функционального назначения: разнообразным реагентам радикальной природы, инициаторам контролируемой радикальной полимеризации, эффективным редокс-катализаторам, спиновым меткам, высокочувствительным средствам аналитики, медицинской диагностики и тераностики, строительным блокам магнитных и редокс-активных систем, ключевым компонентам органической электроники, спинтроники и электрических аккумуляторов [1].

Доклад посвящен синтезу магнитно-активных систем разнообразного функционального назначения с использованием стабильных органических радикалов. Во-первых, речь пойдет о свойствах комплексов Mn (II) с нитронилнитроксильными радикалами состава $\{[Mn^{II}_2L^n_3]X\}_n$ ($X = ClO_4^-$, BF_4^-, PF_6^-), способных претерпевать магнитный фазовый переход при температурах до 50 K. Особенностью данных комплексов служит то, что в области магнитного упорядочения присущие им температурные зависимости магнитной восприимчивости в области магнитного упорядочения заметно различаются при проведении экспериментов под давлением, а также в разных магнитных полях [1].

Втора часть доклада будет посвящена чисто органическому подходу к высокоспиновым системам: термически стабильным би- и триradикалам с топологией триметиленметана, состоящим из носителей спинов разной природы; сериям диад фуллерен-стабильный радикал (нитроксильный и тритильный радикалы) с линкерами различной длины и геометрии; стабильным спин-меченым графеновым наноразмерным структурам, содержащим краевые делокализованные спины и обменно-связанные спины радикальных группировок [2–6].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-73-20079).

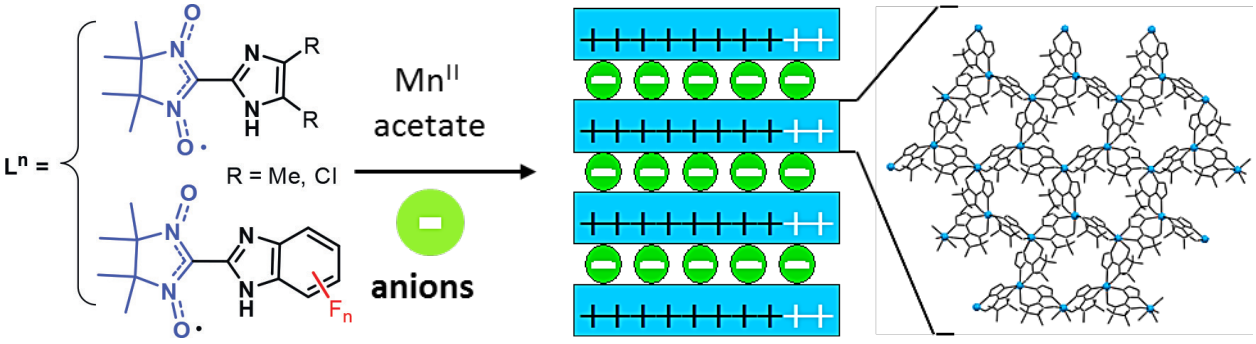


Рис. 1.

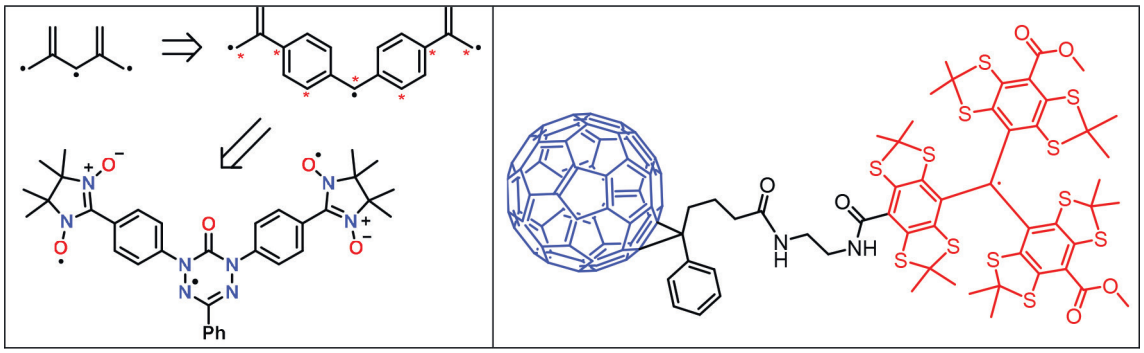


Рис. 2.

Список литературы

1. *Третьяков Е. В., Овчаренко В. И., Терентьев А. О., Крылов И. Б., Магдесиева Т. В., Мажукин Д. Г., Грицан Н. П. // Успехи химии, 2022. – Т. 91. – RCR5025.*
2. *Misochko E. Ya., Korchagin D. V., Akimov A. V., Masitov A. A., Tolstikov S. E., Tretyakov E. V., Ovcharenko V. I. // J. Phys. Chem. A., 2013. – V. 117. ю P. 8065–8072.*
3. *Tretyakov E. V., Zhivetyeva S. I., Petunin P. V., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Bagryanskaya I. Yu., Bogomyakov A. S., Postnikov P. S., Kazantsev M. S., Trusova M. E., Shundrina I. K., Zaytseva E. V., Parkhomenko D. A., Bagryanskaya E. G., Ovcharenko V. I. // Angew. Chem. Int. Ed., 2020. – V. 59. – P. 20704–20710.*
4. *Tretyakov E. V., Petunin P. V., Zhivetyeva S. I., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Fedin M. V., Stass D. V., Samoilova R. I., Bagryanskaya I. Yu., Shundrina I. K., Bogomyakov A. S., Kazantsev M. S., Postnikov P. S., Trusova M. E., Ovcharenko V. I. // J. Am. Chem. Soc., 2021. – V. 143. – P. 8164–8176.*
5. *Krumkacheva O. A., Timofeev I. O., Politanskaya L. V., Polienko Y. F., Tretyakov E. V., Rogozhnikova O. Yu., Trukhin D. V., Tormyshev V. M., Chubarov A. S., Bagryanskaya E. G., Fedin M. V. // Angew. Chem., Intern. Ed., 2019. – V. 58. – P. 13271–13275.*
6. *Slota M., Keerthi A., Myers W. K., Tretyakov E., Baumgarten M., Ardavan A., Sadeghi H., Lambert C. J., Narita A., Müllen K., Bogani L. // Nature, 2018. – V. 557. – P. 691–695.*

Секция 1 Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов

STRATEGIES FOR POLYOXOMETALATE BASED COORDINATION POLYMERS PREPARATION

P. A. Abramov

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
630090, Russia, 3 Akad. Lavrentiev Ave.

Polyoxometalates (POM) form a unique field of research at the edge of inorganic, coordination and supramolecular chemistry. The main feature of this class of compounds is structural versatility producing an infinite possibilities for the synthesis and modification. This aspect gives an opportunities to tune the structure in order to get an applications in catalysis, material science, biology or spintronics. Preparation of fully inorganic or hybrid organic/inorganic polyoxometalate based coordination polymers attracts a lot of attention in the field. Such polymers are stable enough in different media to access numerous catalytic applications. This research focuses on the original strategies aiming coordination polymers based on polyoxometalates and noble metals as building blocks.

The first approach utilizes $[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]^{4-}$ octamolybdate units, silver atoms and organic ligands to assemble into frameworks of different topologies

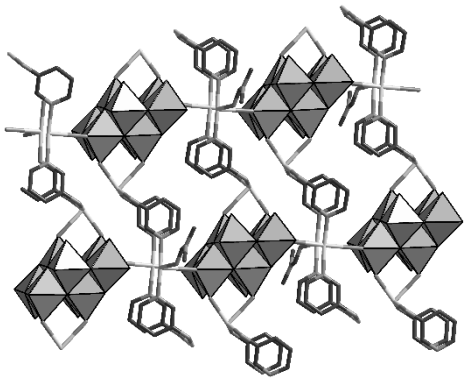


Fig. 1. *Layered structure combining octamolybdate, silver and 3-aminoethylpyridine*

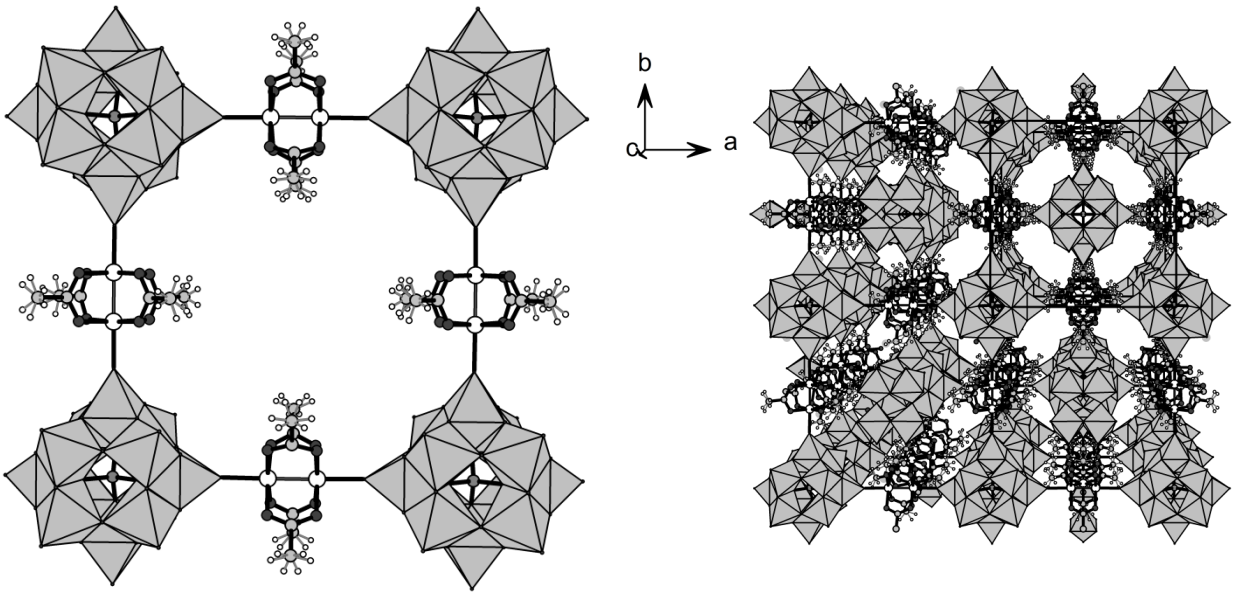


Fig. 2. *Structure of the layer (left) and crystal packing (right) of* $Li_3[Rh_2(CH_3COO)_4]_2[PW_{12}O_{40}] \cdot 12.5H_2O$

(Fig. 1). The second methodology uses binuclear noble metals acetates and plenary polyoxometalates as building blocks to produce 3D networks of different nature (Fig. 2).

This work was supported by RSF (grant number 19-73-10027).

СУЛЬФИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ

А. Л. Гущин

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
г. Новосибирск, проспект Лаврентьева, дом 3

Трехъядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама и их гетерометаллические кубановые производные составляют наиболее обширное и хорошо изученное семейство кластерных соединений ранних переходных металлов [1]. Они содержат устойчивую группу из трех или четырех атомов металла, связанных мостиковыми атомами халькогена (рис. 1). Наиболее распространены следующие структурные типы: «халькоген-насыщенные» кластеры $\{M_3Q_7\}^{4+}$ (рис. 1a) с тремя дихалькогенидными мостиковыми лигандами, и «халькоген-ненасыщенные» кластеры $\{M_3Q_4\}^{4+}$ (рис. 1b) с монохалькогенидыми лигандами. В обоих случаях реализуется прямое связывание металл-металл, атомы металла образуют треугольник. Гетерометаллические кубановые кластеры $\{M_3Q_4M'\}^{n+}$ (рис. 1c) можно рассматривать как продукт координации халькофильного переходного или постпереходного металла M' (в низкой степени окисления) к треугольному остову $\{M_3Q_4\}^{4+}$.

На сегодняшний день семейство трехъядерных сульфидных кластерных комплексов молибдена демонстрирует огромный потенциал для реализации разнообразных каталитических реакций как в гомогенных, так и гетерогенных условиях [1]. В первую очередь, это реакции гидрирования (восстановления) органических соединений и процессы восстановления воды с образованием молекулярного водорода. Каталитическая активность гетерометаллических производных, как правило, обусловлена присутствием гетерометалла (Fe, Ru, Ni, Pd, Pt, Cu и др.). В этом случае реализуется широкий спектр химических превращений, протекающих на этих активных металлоцентрах. В качестве недавнего примера можно привести гидролиз белового фосфора в фосфористую кислоту, который протекает в присутствии комплексов с кластерным ядром $\{Mo_3PdS_4\}$ [2]. Более того, сульфидные кластеры рассматриваются как молекулярные предшественники дисульфидов молибдена и вольфрама. В одной из последних работ продемонстрирована возможность их использования для получения гибридных двумерных материалов WS_2/MoS_2 [3].

Примечательно, что кластеры $\{Mo_3S_4\}$, функционализированные различными бидентатными лигандами (дифосфины, диамины, диимины), эффективно катализируют восстановление нитро- и азо-соединений в гомогенных сравнительно мягких условиях [1, 4, 5]. При этом достигается высокая селективность по отношению к субстратам, содержащим несколько потенциально активных функциональных групп, что позволяет получать труднодоступные, но важные с синтетической и практической точек зрения функционализированные анилины. Можно повысить атомную эффективность этих каталитических систем, используя более дешевый и экологически чистый диводород. В этих условиях хорошо работают дииминовые и диаминовые

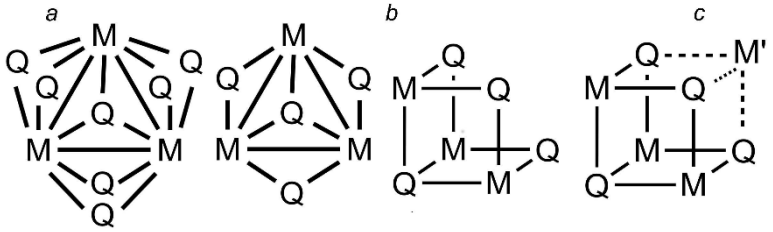


Рис. 1. *Основные структурные типы трехъядерных халькогенидных кластеров Mo и W и их гетерометаллических кубановых производных*

комплексы $\{Mo_3S_4\}$. Кроме того, использование хемилабильных фосфино-халькоэфирных лигандов позволяет увеличить каталитическую активность кластеров $\{Mo_3S_4\}$ в процессах гидросилилирования нитроаренов [6].

Некоторые кластерные комплексы выступают в качестве сокатализаторов в фото- и электрокаталитических процессах окисления и восстановления воды. Среди них, к примеру, комплексы $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ и $[Mo_3S_{13}]^{2-}$, нанесенные на графитовые или кремниевые подложки. Продемонстрирована также возможность модификации наночастиц TiO_2 с помощью дииминовых комплексов $\{Mo_3S_7\}$. Обнаружена высокая электрокаталитическая активность полученных материалов в процессе восстановления воды с образованием водорода, сравнимая с демонстрируемой материалами на основе дисульфида молибдена [7].

Список литературы

1. *Gushchin A. L., Laricheva Y. A., Sokolov M. N., Llusar R. // Russ. Chem. Rev., 2018. – V. 87. – P. 670.*
2. *Kuchkaev A. M., Shmelev N. Y., Kuchkaev A. M., et al. // Molecules, 2021. – V. 26. – P. 538.*
3. *Morant-Giner M., Brotons-Alcázar I., Shmelev N. Y., et al. // Chem. Eur. J., 2020. – V. 26. – P. 6670.*
4. *Pedrajas E., Sorribes I., Gushchin A. L., et al. // ChemCatChem, 2017. – V. 9. – P. 1128.*
5. *Guillamon E., Oliva M., Andres J., et al. // ACS Catal., 2021. – V. 11. – P. 608.*
6. *Gushchin A. L., Shmelev N. Y., Malysheva S. F., et al. // New J. Chem., 2018. – V. 42. – P. 17708.*
7. *Recatalá D., Llusar R., Gushchin A. L., et al. // ChemSusChem, 2015. – V. 8. – P. 148.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТИПА «ИОННАЯ СОЛЬ – НАНОАЛМАЗЫ»

Д. В. Алексеев

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

Новосибирский национальный исследовательский государственный Университет (НГУ)
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
г. Новосибирск, d.alekseev1@list.ru

В настоящее время вопросы экологии и защиты окружающей среды являются приоритетными для всего мирового сообщества. Отсюда, одной из главной целей мировой науки является переход на экологически чистую энергетику и энергоэффективные технологии. Любое электрохимическое устройство состоит из электродов и электролита. В свою очередь электролиты можно разделить на следующие группы: жидкие (водные, органические, ионные жидкости), полимерные и твердые. К жидким относят растворы кислот, щелочей, солей (например, H_2SO_4, KOH, Na_2SO_4). Существенный недостаток устройств с такими электролитами – узкое окно электрохимической стабильности (до 1,2 В) и узкий диапазон рабочих температур. По сравнению с водными, органические электролиты могут обеспечить напряжение до 3,5 В, основной проблемой ячеек, собранных на основе органического электролита, является их пожаро- и взрывоопасность, проблемы экологичной утилизации. Многообещающие свойства ионных жидкостей (высокая проводимость, термическая и химическая стабильность, широкий рабочий диапазон электрохимической стабильности (2–6 В)) позволяют надеяться на активное применение таких электролитов, которое не получило достаточного распространения в связи с высокой стоимостью. Переход от классических жидких электролитов к твёрдым позволит получить более ёмкие, лёгкие, компактные, пожаробезопасные и экологичные устройства, а также существенно упростить технологию их производства. Главным недостатком твердых электролитов является их низкая проводимость по сравнению с жидкостями, что существенно может сказаться на энергоэффективности конечного устройства. Переход к композиционным твердым электролитам типа «ионная соль – инертная добавка» (MX– A) хорошо зарекомендовал себя, так как позволяет снять часть проблем индивидуальных твердых электролитов [1]. В таких системах на

границе контакта двух компонентов создается третья неавтономная фаза (межфазный аморфный слой), проводимость которой на несколько порядков выше, чем у соли и сопоставима с проводимостью жидких электролитов.

Выбор инертной добавки является ключевым моментом, основанным на поиске материала с высокой площадью удельной поверхности, химической инертностью по отношению к соли, термической стабильностью. Наноалмазы в качестве инертной добавки – это новаторское решение, прекрасно зарекомендовавшее себя. Будучи уникальным инновационным материалом, наноалмазы с высокой удельной поверхностью, с возможностью контролируемой функционализации поверхности в качестве добавки [2] в композиционных твердых электролитах приводят к увеличению значений проводимости ($0{,}1AgI-0{,}9CHA$ $\sigma = 5 \cdot 10^{-3}$ См/см при $T = 200$ °C, $0{,}1LiClO_4-0{,}9CHA$ $\sigma = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ при $T = 200$ °C, $0{,}3AgI-0{,}7CHA$ $\sigma = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$ См/см при $T = 100$ °C [3]). Полученные результаты являются многообещающими, впервые в мире полученными, и позволяют начать работы по созданию электрохимических твердотельных устройств.

Список литературы

1. *Uvarov N. F., Composite Solid Electrolytes, Novosibirsk: Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, 2008.*
2. *Dolmatov V. Yu., Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications. Russian Chemical Reviews, 2001. – V. 70. – P. 607–626.*
3. *Mateyshina Y. G., Alekseev D. V., Uvarov N. F., The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide, Materials Today: Proceedings, 2020. – V. 25. – P. 373.*

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАМЕННОГО УГЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. Д. Андреев
Научный руководитель – к.х.н., заведующий кафедрой химии и геоэкологии С. В. Бортников
Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова
655017, herris2014@icloud.com

Одним из возможных и перспективных направлений обработки природного угля, является использование его в технологиях получения углеродных сорбентов [1, 2]. Это объясняется большой потребностью в различных отраслях хозяйственной деятельности в сорбционных материалах, значительной ресурсной базой для их получения, относительно дешевым сырьём. Немаловажным достоинством сорбента на основе каменного угля является его высокая механическая прочность по сравнению с другими известными материалами, что открывает перспективы его более широкого применения.

Природный каменный уголь, ввиду особенностей химического состава и строения, как потенциальный сорбент не отличается особой активностью. Для превращения его в эффективный сорбционный материал он должен быть подвергнут дополнительному воздействию.

Используя химическое воздействие на органическую угольную массу, можно получать продукты, сохраняющие в своей структуре исходные природные компоненты, и, при этом, дополнительно обогащать материал разнообразными функциональными группами. Большая функциональность подобных материалов значительно расширяет спектр практически значимых характеристик как самого углеводородного сырья, так и продуктов, полученных из него.

Цель работы – изучение способности модифицированного каменного угля снижать общую жесткость природной воды.

Химическая модификация угля заключалась в реакции нитрования органической каменноу-

Таблица 1. Результаты определения жёсткости воды в модельных системах

Жесткость исходной воды, мг•экв/л	Жесткость воды (мг•экв/л) после контакта с			
	исходным углем	углём, модифицированным азотной кислотой	модифицированным углём после экстракции хлороформом	активированным древесным углём
9,2	8,9	8,3	7,6	8,7

гольной массы с последующей экстракцией битумных гидрофобных продуктов органическим растворителем [3].

Эксперимент заключался в моделировании системы взаимодействия природной воды, содержащей ионы кальция (II) и магния (II) с химически модифицированным каменноугольным порошком. Жесткость воды определялась методом комплексонометрии.

Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Результаты эксперимента показывают, что все модельные системы в той или иной степени связывают ионы кальция (II) и магния (II). Порошок исходного угля в условиях лабораторного эксперимента уменьшает жесткость воды на 3 %, модифицированный азотной кислотой уголь способствует снижению общей жесткости на 10 %. Использование угольного порошка после экстракции битумных продуктов из модифицированной угольной массы позволяет снизить содержание подвижных форм ионов кальция (II) и магния (II) в воде на 17 % по сравнению с контрольным опытом. Следует отметить, что известный своими сорбционными свойствами активированный древесный уголь для умягчения воды в условиях эксперимента показал худший результат.

Таким образом, технология последовательной модификации каменноугольной органической массы, включающая процесс нитрования и последующего удаления из неё гидрофобных продуктов приводит к получению материала с выраженными сорбционными свойствами по отношению к ионам щелочноземельных металлов из водной среды.

Список литературы

1. *Мухин В. М. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе (Номенклатурный каталог) / Мухин В. М., Чебыкин В. В., Галкин Е. А., Васильев Н. П., Медяник В. С., Тамамьян А. Н. Под общ. ред. В. М. Мухина // М: Руда и металлы, 2003. – 208 с.*
2. *Козлов А. П. и др. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающей среды и повышения качества жизни // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2018. – № 3 (127). – С. 93–101.*
3. *Голубков В. А., Ворожцов Е. П., Бортников С. В. Экстракционное извлечение битумных продуктов из химически модифицированных каменных углей // Международный журнал гуманитарных и естественных наук, 2019. – № 12-2. – С. 206–209.*

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТОВ ОБЕСФТОРЕННЫХ КОРМОВЫХ

А. А. Архипова
Научный руководитель – к.т.н., доцент В. В. Соколов

Череповецкий государственный университет
162600, г. Череповец, пр. Луначарского, д. 5, AArkhipova@phosagro.ru

Монокальцийфосфат (МКФ) – кормовая добавка для обогащения и балансирования рационов сельскохозяйственных животных. МКФ содержит около 17,6 % кальция и 24 % фосфора [1].

Целевым процессом является нейтрализация фосфорной кислоты по первому иону водорода [2]:

$$CaCO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO_2 + 61{,}5\ \text{кДж}. \quad (1)$$

С целью улучшения потребительских свойств в работе исследованы физико-химические характеристики ряда образцов кормового МКФ (массовая доля воды, массовая доля свободной фосфорной кислоты, пористость, морфология поверхности и др).

Установлено, что подготовка проб и выбор метода контроля показателей качества МКФ могут оказывать существенное влияние на достоверность результатов.

Так, при определении массовой доли воды и массовой доли свободной фосфорной кислоты образец МКФ подвергается предварительной подготовке: квартованию и измельчению. Показано, что во время процесса квартования происходит сорбция образцом влаги из окружающего воздуха, так как активность паров воды над продуктом на порядок ниже активности паров воды в окружающем воздухе. Это свидетельствует о наличии на поверхности гранул значительного количества макропор и микропор, которые образуются за счет выделения углекислого газа и воды в процессе нейтрализации мела фосфорной кислотой в смесителе и барабане – грануляторе.

Для оценки пористости были проведены измерения удельной поверхности образцов МКФ на анализаторе удельной поверхности и пористости «ASAP 2020» методом низкотемпературной адсорбции азота. Результаты представлены для образцов МКФ с фракционным составом 1–2 мм в табл. 1

Изотерма сорбции представлена на рис. 1.

На этапе процесса измельчения образца МКФ за счёт механоактивации непрореагировавший мел начинает реагировать со свободной фосфорной кислотой. Установлено, что интенсивное измельчение образца приводит к значительному занижению количества определяемой свободной фосфорной кислоты.

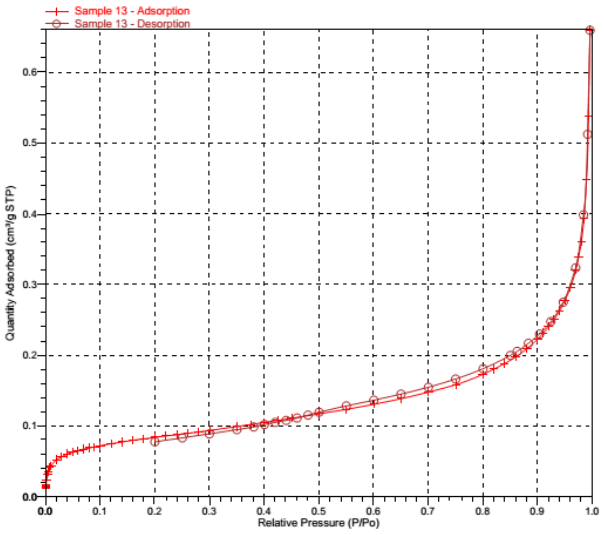


Рис. 1. *Изотерма сорбции МКФ*

Таблица 1. Результаты определения удельной поверхности образцов МКФ по уравнению БЭТ, расчетные значения удельной поверхности микропор и удельного объема микропор

Наименование образца	Удельная поверхность по уравнению БЭТ $S_{уд.}$, м²/г	Удельная поверхность, приходящаяся на микропоры $S_{уд.микро.}$, м²/г	Удельный объем микропор $V_{уд.микро.}$, см³/г
МКФ	1,1564 ± 0,0062	0,0957	0,000035
	0,9689 ± 0,0050	0,0676	0,000022

Также установлено, что при определении массовой доли воды гравиметрическим методом в МКФ при температуре 100–105 °С помимо гигроскопической влаги происходит удаление углекислого газа, который образуется в результате реакции нейтрализации свободной фосфорной кислоты с непрореагировавшим мелом.

По результатам проведённых исследований разработаны рекомендации по совершенствованию методов контроля качества, выпускаемого МКФ, подобраны оптимальные условия определения массовой доли влаги и массовой доли свободной фосфорной кислоты.

Список литературы

1. *Фаритов Т. А. Корма и кормовые добавки для животных: Учебное пособие. СПб.: Издательство «Лань», 2010. – 304 с.*
2. *Литусова Н. М. Технология получения кормовых фосфатов кальция в гранулированном виде на основе мела и экстракционной фосфорной кислоты. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва: Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова, 2004. – 97 с.*

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНОГО – ПУЦЦЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Аунг Чжо Ньейн, Чжо Тху Сое

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

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

Композиционные вяжущие изделия представляют собой большую группу материалов, широко применяемых в самых разнообразных областях строительства [1].

Гипсовые вяжущие перспективно применяются в качестве материалов для ограждающих строительства благодаря обилию месторождений гипсового камня, отходов, содержащих гипс, которые производят простотое технологии и низкое потребление энергии. Еще одно преимущество гипсового вяжущего – быстро твердеют в условиях сухого воздуха по сравнению с портландцементом. Но недостатком является плохая влагостойкость [2].

Один из способов повышения водостойкости является создание смешанных гипсовых вяжущих, примером которых может служить гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ).

Для получения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего использовали портландцемент ЦЕМ1 42,5 Н ООО Хайдельберг Цемент Рус (ПЦ), гипсовое вяжущее Г-5 Б(2) ООО Русгипс (ГП) и активную минеральную добавку – метакаолин ООО Пласт-Рифей (МК). В качестве функциональных добавки применяли гиперпластификатор Sika ViscoCrete-510, редиспергируемые полимерные порошки Vinnapas LL 5111 L, эфиры целлюлозы WALOCEL MKX 20000 PF 40, хорошо «работающий» как в гипсовых, так и в цементных системах.

Необходимое количество активной минеральной добавки подбирают по графикам при условии, чтобы концентрация оксида кальция на 5 сут не превышала 1,1 г/л, а на 7 сут была менее 0,85 г/л [3]. Выполненные исследования позволили определить состав ГЦПВ: гипсовое вяжущее – 51,6 %, портландцемент – 32,3 %, метакаолин – 16,1 %.

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее имеет водопотребность (нормальная густота, НГ) – 55,6 %. Начало схватывания составляет начало – 1,6 мин, конец – 2,8 мин (табл. 1).

Далее для определения оптимального содержания модифицирующих добавок в составе ГЦПВ было проведено симплекс-планирование эксперимента, в которые вводился комплекс добавок ГП (0,05–0,5 %), ЭЦ (0,1–0,5 %) и РПП (1–5 %).

Далее были определены прочности семь различных составов ГЦПВ на 1, 3, 7, 14 и 28 сут твердения (табл. 2).

Выполненные исследования позволили определить содержание добавок в комплексе: 0,25 % гиперпластификатора, 3,25 % редиспергируемого полимерного порошка и 0,10 % эфира целлюлозы. При введении данного комплекса добавок прочность на 28 сут составила 13,3 МПа при изгибе и 29,8 МПа при сжатии.

Таблица 1. Свойства ГЦПВ

Составы	НГ, %	Сроки схватывания (мин)		Пористость, %	Коэффициент водостойкости
		начало	конец		
Без добавок	55,6	1,6	2,8	41,4	0,73
1	47,2	2,1	3,7	31,1	0,79
2	46,4	1,8	3,0	30,9	0,87
3	52,8	1,4	2,6	26,2	0,91
4	46,4	1,8	3,0	30,9	0,87
5	52,8	1,4	2,6	26,2	0,91
6	48,0	1,6	3,3	33,5	0,86
7	51,2	2,0	3,4	32,7	0,82

Таблица 2. Прочностные показатели ГЦПВ при изгибе и сжатии

Составы	Прочность, МПа, в возрасте, сут									
	при изгибе					при сжатии				
	1	3	7	14	28	1	3	7	14	28
Без добавок	3,4	5,6	8,2	10,7	10,8	3,7	10,8	13,9	18,7	21,9
1	2,9	6,7	10,9	11,2	11,9	3,1	14,6	19,9	21,8	23,8
2	3,4	7,6	12,2	12,4	13,3	3,3	8,9	28,4	29,2	29,8
3	3,1	5,7	9,6	11,5	13,1	3,4	6,5	18,4	20,2	27,1
4	3,4	7,6	12,2	12,4	13,3	3,3	8,9	28,4	29,2	29,8
5	3,1	5,7	9,6	11,5	13,1	3,4	6,5	18,4	20,2	27,1
6	3,7	5,2	10,7	10,9	11,7	3,9	7,5	21,4	23,2	24,3
7	2,8	6,1	9,8	10,1	11,4	2,7	8,6	15,3	18,4	22,8

Список литературы

1. *Потапова Е. Н. Технология сухих строительных смесей. Материалы для производства сухих строительных смесей. М. : РХТУ, 2020. – 156 с.*
2. *Ферронская А. В. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ // Сб. «Развитие теории и технологий в области силикатных и гипсовых материалов». Ч. 1. М., МГСУ, 2000. – С. 47–56.*
3. *ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее. Технические условия. М.: Изд-во стандартов. – 19 с.*

НАКОПЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЯХ ЗАБАЙКАЛЬЯ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА

А. Б. Бальжиров, М. Е. Единархов, В. Д. Селезнёв
Научный руководитель – к.б.н., доцент Е. А. Бондаревич

ФГБОУВо «Читинская государственная медицинская академия» Минздрава России
672000, Россия, Забайкальский край, г. Чита, ул. Горького, д. 39а, seleznew.vladislav2016@yandex.ru

Щелочноземельные металлы в ионнизированной форме широко представлены в минералах и растворах в геосредах планеты. В травянистых растениях средние концентрации кальция варьирует от 5,56 до 17,84 г/кг сухого вещества [1]. В отличие от кальция, стронций и барий являются микроэлементами сопутствуют ему в биогеохимических процессах. Содержание стронция в травянистых растениях варьируют от 37,0 до 53,0 мг/кг сухого вещества [1],

а бария в травянистых растениях Забайкалья 11,6–138,0 мг/кг [2].

Материалы и методы. Объектами исследования были 5 видов многолетних травянистых растений: *Oxytropis myriophylla* (Pall.) DC. (Fabaceae), *Artemisia mongolica* (Besser) Fisch. ex Nakai, *Artemisia gmelinii* Weber ex Stechm. (Asteraceae), *Poa sibirica* Roshev. (Poaceae), *Allium senescens* L. (Alliaceae). Сбор образцов растений проводился в июне 2020 года в окрестностях пгт. Орловский (Агинский район) – техногенно нарушенная территория и с. Черново (Читинский район) – условно экологически чистая территория.

Определение содержания элементов проводили рентгено-флуоресцентным методом полного внешнего отражения на спектрометре S2 Picofox (Bruker Nano GmbH, Германия). Пробы предварительно подвергались мокрому озолению, растворялись в деионизированной воде; в качестве внутреннего стандарта использовался стандартный раствор соли Ge, с концентрацией 0,207 мг/л.

Математико-статистический анализ данных проводился методами описательной статистики в пакете MS Excel 2010.

Результаты и их обсуждение. В результате исследования образцов из пгт. Орловск наибольшее среднее количество кальция отмечено у *A. senescens* (26,9 г/кг) наименьшее у *O. myriophylla* (12,9 г/кг). Пределы варьирования концентрации кальция составило 12,9–26,9 г/кг. В условиях экологически благоприятных условий максимум накопления отмечен у *A. gmelinii* (7,0 г/кг) однако для всех видов отмечено, что накопление макроэлемента было существенно меньшим (пределы варьирования 3,9–7,0 г/кг). При оценке распределения кальция между частями растений выявлены противоположные тенденции у видов разных семейств: у *P. sibirica* элемент в значительном количестве накапливался в корнях (52,1 г/кг), а в листьях содержание было в 3 раза ниже (17,9 г/кг), для *A. senescens* напротив в корнях кальция было в 6,8 раза ниже (8,3 г/кг), чем в листьях (57,1 г/кг) в условиях техногенеза. В окрестностях с. Черново таких существенных отличий не обнаружено.

Среднее содержание стронция в окрестностях пгт. Орловск имело максимальные цифры для *A. senescens* (27,5 мг/кг), а в экологически благоприятных условиях у *A. gmelinii* (7,1 мг/кг), при этом для всех изученных видов техногенез усиливал поступление микроэлемента в органы и ткани дикорастущих растений (пределы варьирования 13,7–27,5 мг/кг). Стронций в наибольшем количестве накапливался в корнях *P. sibirica* – 67,5 мг/кг (пгт. Орловский), на экологически чистой территории его количество у вида было в 20 раз ниже (3,3 мг/кг). В с. Черново наибольшим содержанием стронция характеризовались стебли *A. gmelinii* (10,4 мг/кг), однако у вида в условиях техногенного загрязнения концентрация не была существенно большей (11,4 мг/кг).

Среднее количество бария имело наибольшее значение для *A. mongolica* (0,75 мг/кг) с пределами варьирования 0,28–0,75 мг/кг, в с. Черново от 0,09 до 0,35 мг/кг. Больше всего бария накапливали корни P. sibirica (1,82 мг/кг) в пгт. Орловск, что было в 20 раз выше, чем в с. Черново (0,09 мг/кг). При этом в пробах *P. sibirica* в условиях техногенеза перемещение бария в листья из корней было заторможено, и характеризовалось низкими показателями (0,19 мг/кг). Также барий интенсивно накаливался в стеблях (0,92 мг/кг), корневищах (0,88 мг/кг) и корнях (0,89 мг/кг) *A. mongolica*.

Таким образом, в условиях техногенного воздействия все щелочноземельные металлы существенно увеличивали свое содержание в биомассе дикорастущих растений Забайкалья. Пределы варьирования содержания элементов при экологическом благополучии имели существенно меньшие значения. По уровню накопления выделялся злак *P. sibirica*, у которого щелочноземельные металлы активно накапливались в корнях, но скорость их перемещения в надземную фитомассу была низкая.

Список литературы

1. *Ермаков В. В. и др. // Геохимия, 2015. – № 12. – С. 1115–1127.*
2. *Кашин В. К. // Агрохимия, 2011. – № 1. – С. 56–66.*

СВЕРХБЫСТРОЕ ПОЛУЧЕНИЕ *in situ* КЕРАМИКИ $SrTiO_3$ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

А. А. Белов[1], О. О. Шичалин[1], А. Н. Федорец[1], И. Ю. Буравлев[1], Е. К. Папынов[1]
Научный руководитель – член кор. РАН И. Г. Тананаев[1,2]

[1]Дальневосточный федеральный университет
690922, Россия, бухта Аякс, 10, остров Русский, Владивосток

[2]Озерский технологический институт, филиал НИЯУ МИФИ
456780, Россия, Озерск, nefryty@gmail.com

В настоящей работе для синтеза $SrTiO_3$ керамики была использована одна из эффективных технологий на основе электрофизический процессов, происходящий при пропускании через порошковый материал импульсного тока высокой мощности (искровое плазменного спекания) [3], а точнее ее модификация – реакционное искровое плазменное спекание [2].

Обычно строний-90 содержится в ИИ в виде титаната стронция ($SrTiO_3$ – перовскит), используемого в следствие его высокой термической и химической устойчивости [1, 4, 5]. В чистом виде $SrTiO_3$ рассматривается как негорючий с высокой температурой плавления (2000 °C) [6].

Синтез реакционной смеси на основе компонентов $SrCO_3$ и TiO_2 в мольном соотношении 1 : 1 происходил методом механического измельчения в планетарной мельнице со скоростью 870 об/мин., время цикла 10 минут. Количество шаров: 10 шт. – ∅10 мм и 20 шт. – ∅5 мм.

Синтез матрицы проводили методом ИПС на установке SPS-515S фирмы «Dr.Sinter·LABTM» при температурах 900, 1000, 1100, 1200, 1300 °C, скорость разогрева регулировали стадиями: 300 °C/мин в диапазоне температур от 0 до 650 °C, затем от 650 °C и выше (рабочая область пирометра) – 50 °C/мин. Образец выдерживали при максимальной температуре 5 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования при консолидации составляло 21,5 МПа.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма полученных при указанных температурах образцов. По данным РФА первичное инициирование реакции образования перовскита начинается уже при 900 °C, однако все еще находится большое количество исходных компонентов. При увеличении температуры наблюдается закономерное увеличение доли образованного $SrTiO_3$ по сравнению с исходными компонентами, образуется монофазная керамика, наблюдаемая при максимальной температуре 1300 °C.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006 а также проекта РНФ № 21-73-00304.

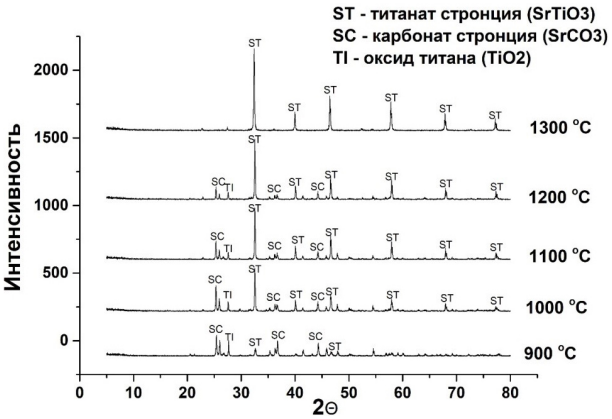


Рис. 1. *Рентгенограмма полученных $SrTiO_3$ образцов*

Список литературы

1. *Carter M. L. [и др.]. HIPed Tailored Hollandite Waste Forms for the Immobilization of Radioactive Cs and Sr // Journal of the American Ceramic Society, 2009. – № 5 (92). – P. 1112–1117.*
2. *Morsi K. Combustion synthesis and the electric field: A review // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2017. – № 3 (26). – P. 199–209.*
3. *Olevsky E. A., Froyen L. Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS // Journal of the American Ceramic Society, 2009. – № SUPPL. 1 (92). – P. S122–S132.*
4. *Orlova A. I., Ojovan M. I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials 2019. – V. 12. – P. 2638. – 2019. – № 16 (12). – P. 2638.*
5. *Sabathier C., Chaumont J., Krupa J. C. Dose rate and temperature effects in radiation disor-*

der creation in $SrTiO_3$ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. – № 3–4 (196). – P. 308–314.

6. *Standring W. J. F. [u др.]. Environmental, health and safety assessment of decommissioning radioisotopethermoelectric generators (RTGs) in northwest Russia // Journal of Radiological Protection, 2007. – № 3 (27). – P. 321.*

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 12Х18Н10Т

Р. Д. Белов, Е. В. Сокова, А. К. Мухина, К. И. Бесчетникова,
И. М. Наумов, Е. К. Пская, В. С. Авакян
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. В. Тамбовский

ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет»
156005, Россия, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17, info@kstu.edu.ru

Данная работа посвящена изучению возможности использования технологии анодного электролитно-плазменного насыщения на примере азотирования для повышения твердости и износостойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Анодное электролитно-плазменное азотирование цилиндрических образцов из стали 12Х18Н10Т высотой 15 мм и диаметром 10 мм проводилось в водном растворе электролита, содержащем 5 % хлорида аммония и 5 % аммиака, при температурах 650–850 °С в течение 5 минут с закалкой в конце обработки. Температура электролита поддерживалась равной 20±2 °С, а скорость его циркуляции составляла 2,5 л/мин.

Распределение микротвердости в поперечном сечении образца изучалось методом Викерса с помощью тестера микротвердости Falcon 503 при нагрузке 0,1 Н. Шероховатость поверхности образцов до и после азотирования измерялась с помощью профилометра TR200. Исходная шероховатость образцов задавалась абразивной бумагой до необходимых значений R_a и R_z. Износостойкость образцов была изучена с помощью лабораторной машины трения в условиях сухого трения с использованием в качестве контртела закаленной стали ХВГ при нагрузке 10 Н, скорости скольжения образца по контртелу 1,555 м/с на пути трения 1000 м.

Температуры азотирования 650–850 °С достигаются при напряжении 190–270 В соответственно. При наиболее высоких температурах нагрева интесифицируется окисление поверхности, которое с одной стороны благоприятно

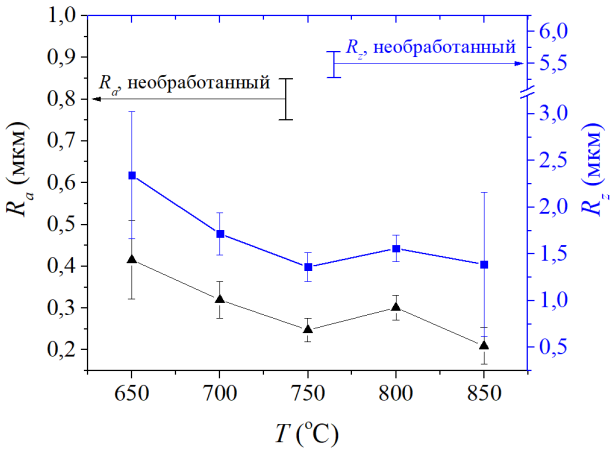


Рис. 1. *Шероховатость R_a и R_z образцов из стали 12Х18Н10Т до и после анодного азотирования при различных температурах*

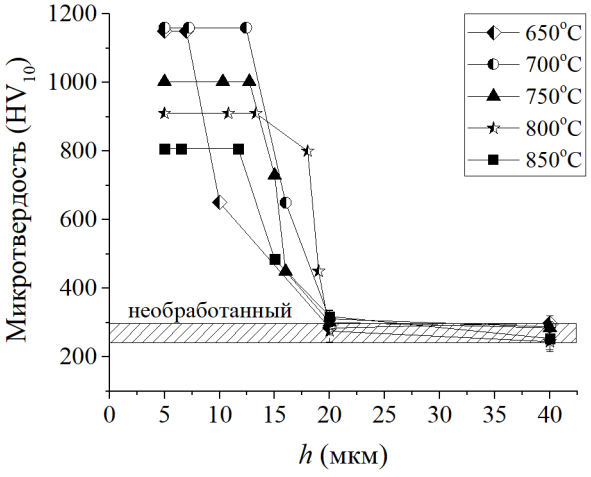


Рис. 2. *Распределение микротвердости в поверхностном слое образцов из стали 12Х18Н10Т до и после анодного азотирования при различных температурах*

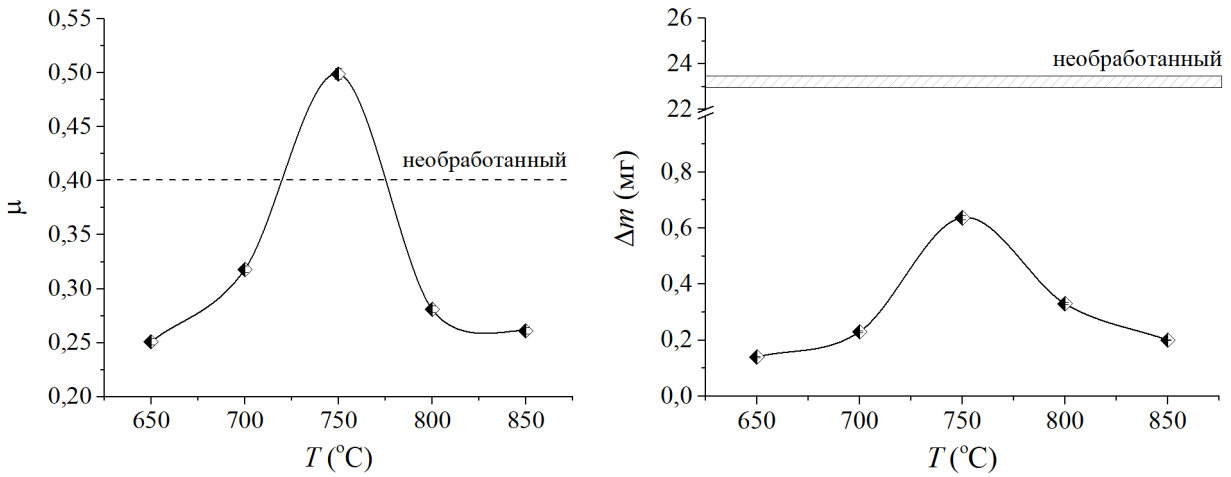


Рис. 3. *Коэффициент трения и убыль массы при трении образцов из стали 12Х18Н10Т до и после анодного азотирования при различных температурах*

влияет на морфологию поверхности образцов и приводит к снижению шероховатости R_a и R_z (рис. 1) по сравнению с необработанным образцом, а с другой тормозит диффузию азота в структуру стали. В этих условиях с повышением температуры обработки от 700 до 850 °С уменьшается микротвердость модифицированного слоя от 1160 до 800 HV (рис. 2).

Трибологические испытания образцов до и после азотирования показали, что интенсивность изнашивания стали 12Х18Н10Т может быть снижена в 166 раз по сравнению с необработанной нержавеющей сталью. Минимальный коэффициент трения 0,251 ± 0,003 и интенсивность изнашивания образцов 0,14 ± 0,002 мг (рис. 3) наблюдаются после азотирования при 650 °С.

Таким образом анодное электролитно-плазменное азотирование в растворе хлорида аммония и аммиака при 650–700 °С в течение 5 минут позволяет в 2 раза уменьшить шероховатость поверхности R_a и R_z, в 3,8 раза повысить твердость, в 1,6 раза снизить коэффициент трения и 166 раз увеличить износостойкость образцов из стали 12Х18Н10Т.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЖИДКОСТЕКОЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРОТИВОПОЖАРНОГО СТЕКЛА

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

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

В современной архитектуре все чаще используют стеклянные светопрозрачные конструкции крупных размеров не только для наружного остекления, но и внутри помещений, например стеклянные перегородки и двери. В случае пожара под действием огня стекло растрескивается от перепада температур, что способствует быстрому распространению пламени и дыма по помещению. Это делает вопрос пожарной безопасности особенно актуальным. Одним из способов решения данной проблемы является применение противопожарных стекол с прослойкой из прозрачных гелей, способных под воздействием высоких температур вспениваться и образовывать твердый барьер, препятствующий распространению огня и дыма [1].

Цель работы – разработать состав геля на основе композиции из жидкого стекла, который обладает высокими значениями прозрачности и вспенивания.

Ранее установлен базовый состав композиции, включающий жидкое стекло, аэросил, глицерин [2, 3]. Выбор жидкого стекла в качестве основы терморазбухающего геля обуслов-

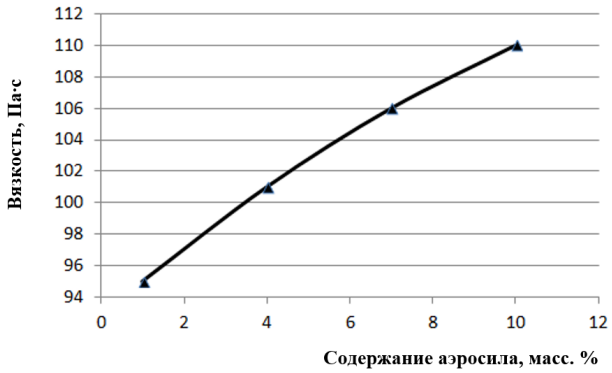


Рис. 1. *Зависимость вязкости композиции от количества аэросила*

лен его способностью активно вспениваться за счет выделения паров воды из гидросиликатов щелочных металлов при нагревании. Дополнительное введение в состав композиции наноразмерного аморфного кремнезема в виде аэросила позволяет увеличить модуль жидкого стекла, его вязкость и способность к гелеобразованию. Установлено, что при количестве аэросила в пределах 7–10 масс. %, композиция не теряет прозрачность. Содержание аэросила более 10 масс. % приводит к увеличению вязкости композиции и последующему твердению (рисунок 1).

Результаты лабораторных испытаний образцов с полученной гелевой прослойкой на огнестойкость, показали, что стеклянные четырехслойные образцы листового стекла с гелем выдерживают температуры в 450 °С без разрушения. В таблице 1 описано поведение геля при воздействии огня, согласно которым уже на второй минуте происходит вспенивание. При температуре 450 °С наблюдается интенсивное обугливание и образование устойчивой пены, которая и будет препятствовать распространению огня в случае пожара.

Таблица 1. Результаты проведения испытаний на огнестойкость

Условия испытаний		Процесс, протекающий в гелевой прослойке испытуемого образца
Температура, °С	Время, с	
118	50	Кипение и помутнение геля
148	110	Начало образования пены
250	140	Частичное обугливание пены
346	340	Уплотнение пены, появление трещин на второй пластине стекла
450	900	Интенсивное обугливание пены

Таким образом, состав жидкостекольной композиции, включающий промышленное жидкое стекло с добавлением 10 % аэросила и 10 % глицерина, можно рассматривать в качестве потенциального противопожарного геля для стеклянных конструкций.

Список литературы

1. *Противопожарные конструкции [Электронный ресурс]/ карта сайта ООО «Гласс-Стор», 2003–2014. URL: http://www.glass-store.ru/Servises/Ogneupory/, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус., англ.*
2. *Мартынова А. В., Буймов Я. Е. Прозрачный терморазбухающий гель для противопожарного остекления. Перспективные материалы в строительстве и технике: материалы Международной научной конференции молодых ученых, Томск: ТГАСУ, 2014. – С. 279–286.*
3. *Епифанцева А. В. Разработка состава композиции на основе жидкого стекла для противопожарного остекления. «Наука. Технологии. Инновации»: материалы всероссийской научной конференции молодых ученых, Новосибирск: НГТУ, 2012. – С. 182–184.*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ УРАНОВОГО ТОЛЕРАНТНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Д. М. Беляков[1], А. А. Каренгин[2], Н. И. Головков[1]
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИЯТШ А. Г. Каренгин

*[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30*

[2]АО «СХК», 636039, Северск Томской области, ул. Курчатова, 1, karengin@tpu.ru

Основу ядерной энергетики России в XXI в. будут составлять АЭС с реакторами на «тепловых» нейтронах, использующих ядерное топливо в виде керамики из диоксида урана, обогащенного по изотопу уран-235, которое имеет низкую теплопроводность [1]. В аварийных ситуациях без охлаждения это приводит к повышению температуры топлива, развитию паро-циркониевой реакции и разрушению циркониевых оболочек твэлов. Решением этой проблемы является создание устойчивого к аварийным ситуациям толерантного топлива (Accident tolerant fuel), содержащего включения из делящегося материала (диоксида урана), равномерно распределенного в матрице из оксидов металлов, имеющих высокую теплопроводность и малое поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов.

Традиционные методы изготовления оксидных композиций (золь-гель, раздельное получение и механическое смешение) многостадийны, продолжительны, не обеспечивают требуемый состав и равномерное распределение фаз, имеют высокие энергозатраты. Предлагается плазмохимический синтез оксидных композиций в воздушно-плазменном потоке из диспергированных водно-органических нитратных растворов (ВОНР), включающих органический компонент (спирты, кетоны) и имеющих адиабатическую температуру горения около 1200 °С, что обеспечит одностадийность, высокую скорость, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, равномерное распределение и требуемый состав фаз без дополнительного водородного восстановления, низкие энергозатраты [2].

Экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза оксидных композиций, имитирующих урановое ATF-топливо, проводили на растворах ВОНР, включающих органический компонент (ацетон), водные нитратные растворы неодима (вместо урана) и магния (металл матрицы). Подготовленные растворы ВОНР поступали с расходом 300 л/ч в диспергатор и далее в реактор, где в воздушно-плазменном потоке осуществлялся плазмохимический синтез простых оксидов и оксидных композиций «оксид неодима–оксид магния» при температуре $T_р = (1100 \pm 50)$ °С. Контроль температуры осуществлялся высокоточным цифровым инфракрасным пирометром (IPE 140/45) по линии поглощения диоксида углерода. После реактора пыле-парогазовая смесь поступала для «закалки» в узел «мокрой» очистки отходящих газов с получением водных суспензий, которые отстаивали, полученные осадки отделяли, фильтровали, прокаливали в течение 30 минут при температуре 150 °С и передавали на исследование их физико-химических свойств.

Показано, что плазменная переработка диспергированных растворов ВОНР-1,2,3 с содержанием нитрата неодима 300, 500 и 1500 г/л приводит (при частоте вращения ротора диспергатора $f_д = 50$ Гц и расходе охлаждающей воды на «закалку» $Q_{ов} = 2{,}3$ кг/с) к увеличению размера образующихся частиц оксида неодима (Nd_2O_3) в водной суспензии с 8,7 до 10,2 мкм. При этом удельная поверхность порошков уменьшается с 6,9 до 5,9 м^2/г, а размер кристаллитов в их составе увеличивается со 106 до 117 нм. Повышение $Q_{ов}$ с 2,3 до 2,8 кг/с и $f_д = 50$ Гц приводит при плазменной переработке растворов ВОНР-4,5,6 с содержанием нитрата неодима 300, 500 и 1500 г/л к увеличению размера частиц Nd_2O_3 в водной суспензии с 7,8 до 8,7 мкм, снижению удельной поверхности порошков с 8,9 до 7,8 м^2/г и увеличению размера кристаллитов в их составе с 92 до 103 нм.

Плазменная переработка диспергированных растворов ВОНР-7,8,9 приводит (при $f_д = 50$ Гц и $Q_{ов} = 2{,}8$ кг/с) к образованию оксидных композиций «Nd_2O_3–MgO», в которых увеличение массовой доли матрицы (MgO) с 5 до 50 % ведет к снижению размера частиц оксидных композиций в водных суспензиях с 13,2 до 4,7 мкм, увеличению удельной поверхности порошков с 7,9

до 16,2 м^2/г и снижению размера кристаллитов в их составе с 94 до 52 нм.

Результаты исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноструктурных оксидных композиций для уранового ATF-топлива.

Список литературы

1. *Алексеев С. В., Зайцев В. А., Толстоухов С. С. Дисперсионное ядерное топливо. М.: Техносфера, 2015. – 248 с.*
2. *Karengin A. G., Karengin A. A., Novoselov I. Y., Tikhonov A. E. // Investigation of plasmachemical synthesis of oxide compositions for plutonium-thorium dispersion nuclear fuel // Journal of Physics: Conference Series, 2021. – V. 1989, Article number 012005. – P. 1–5.*

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИОНА КАЛЬЦИЯ (II) С ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Д. В. Беспалов

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

Кафедра неорганической химии, Химический факультет
Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского
644077, Россия, г. Омск, пр-т Мира, 55а, Dankovskiu@yandex.ru

Аннотация

Синтезирован комплекс кальция (II) с глутаминовой кислотой из водных растворов соли хлорид кальция и Glu. Получены данные спектроскопических характеристик синтезированных соединений с помощью ИК спектроскопии, диапазон регистрации спектров от 500 до 4000 см$^{-1}$. Доказано образование комплексного соединения по типу «Ca^{2+} – Glu» в мольном соотношении аминокислота – ион-металла – 1 : 1.

Экспериментальная часть

Синтез комплексов осуществлялся при соотношении катион метала АК 1 : 1. В основе получение данный соединений использовались методы рассмотренные в работах [1, 2].

В качестве комплексообразователя выступал ион кальция, входящий в состав безводного хлорида кальция. Лигандам выступала глутаминовая кислота (Glu).

В химическом стакане с дистиллированной водой, проводился электролиз на графитовых электродах, для доведения pH до ~ 10 единиц в присутствии малого количества $CaCl_2$ для увеличение электропроводимости раствора. После этого растворяли навеску Glu (0,441 г) в 2 мл водного раствора (pH ~ 10). Затем вносили навеску $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,441 г). Использовали медленное выпаривание раствора при комнатной температуре, в процессе которого происходит химическая реакция АК с Ca^{2+} и кристаллизация полученного соединения. Через определённое время образовался кристаллический осадок комплекса, который уже отфильтровали обычным способом, промыли дистелированной водой и высушили при температуре около 60 градусов для удаление лишней воды.

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных ИК спектры комплекса состава Glu : Ca^{2+} показывает:

1. Две выраженные полосы $\nu_{as}(NH_2) = 3392$ см$^{-1}$ и $\nu_s(NH_2) = 3137$, которые отсутствуют в спектре аминокислоты из-за биполярного строени, но присутствует в спектре синтезированного комплекса, что подтверждает высказанное ранее нами предположение о донорно-акцепторном механизме образование связи между комплексообразователем и лигандом.

2. Интенсивная полосы $\nu_{as}(COO^-) = 1643$ спектра АК Glu и $\nu_{as}(COO^-) = 1627$ для полученного комплекса Glu : Ca^{2+}. Смешение $\Delta\nu \approx 16$ см$^{-1}$ как раз свидетельствует о взаимодействии данной группы с комплексообразователем.

3. Выдвинуто предположение о том, что в комплексном соединении в области ~ 2006 см$^{-1}$ происходит сильное взаимодействие N–H$^+$ … O.

4. Рассмотрение полос в области «отпечатков пальцев» 500–1500 см$^{-1}$ – нет необходимости, но по положению пиков в этой области возможно индефицировать соединения. Исходя из рис. 1, видно, что большинство полос спек-

тра Glu : Ca^{2+} соотношение 1 : 1 не совпадают с полосами спектра Glu, что может служить косвенным доказательством того, что полученное соединение является комплексом Glu : Ca^{2+}.

Исходя из совокупности факторов, мы предполагаем, что синтезированное соединение является комплексом Ca^{2+} с глутаминовой кислотой, в состав которого входит xH_2O.

На рис. 1 приведены ИК спектры АК Glu и полученного осадка Glu : Ca^{2+} в соотношении 1 : 1.

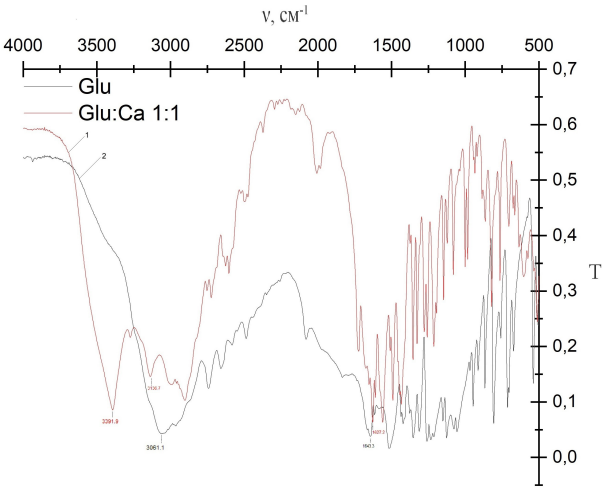


Рис. 1. *ИК спектр: 1 – Glu : Ca2+ соотношение 1 : 1; 2 – $Glu_{(АК)}$*

Заключение

Полученные комплексные соединения Ca^{2+} – аминокислота в соотношении 1 : 1.

С помощью данных ИК спектроскопии, доказано наличие ковалентной связи, образованной по донорно-акцепторному механизму с неподелённой электронной парой атома азота аминогруппы аминокислоты и комплексообразователя Ca^{2+}, а так же взаимодействие комплексообразователя Ca^{2+} с COO^- группой аминокислот.

Список литературы

1. *Голованова О. А., Томашевский И. А. Установление характера взаимодействия ионов кальция с аминокислотами с помощью потенциометрического титрования. Бутлеровские сообщения, 2017. – Т. 49. – № 2. – С. 59–68.*
2. *Беспалов Д. В., Голованова О. А. Синтез комплексных соединений ионов кальция (II) с аминокислотами. Бутлеровские сообщения, 2021. – Т. 65. – № 1. – С. 15–22.*

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

А. А. Блинова
Научный руководитель – д.х.н., профессор научно-образовательного центра Н. М. Кижнера В. В. Ан
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, tpu@tpu.ru.

Развитие и распространение прорывных технологий, основанных на водородной энергетике, произведет множество открытий как в направлениях химических производств, так и в возобновляемых источников питания. Это поспособствует увеличению количества инновационных углеродных технологий, благодаря чему станет возможна коллаборация наших специалистов с зарубежными партнерами и крупными компаниями.

Для получения наноструктурных материалов на основе оксидов и сульфидов используются различные технологии, такие как гидротермальный синтез, электрический взрыв проводников (ЭВП), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и другие.

Различные способы синтеза ZnO позволяют получать данный материал при создании фотовольтаических элементов, например, получение электроискровым синтезом оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсно-

го ZnS в присутствии пероксида водорода нанокомпозиционные гетероструктуры ZnS/ZnO [1].

Гидротермальный синтез в автоклаве широко используется для получения гетероструктур MoS_2@ZnO. Синтез дисульфида молибдена с дальнейшим приготовлением ZnO в растворе соли цинка, включающем диспергированный порошок MoS_2, ультразвук или интенсивное перемешивание способствуют гомогенизации MoS_2 и получению гетероструктуры MoS_2/ZnO [1].

Один из способов получения $Mo(W)S_2$-ZnO – метод электроискровой эрозии. Необходимые вещества: 38%-ный водный раствор перекиси водорода, гранулы цинка и наноструктурированный порошок MoS_2. Сама реакция протекает в реакторе – фарфоровом сосуде. В реактор помещали гранулы цинка, а затем заливали раствор перекиси водорода. Два цинковых электрода погружали в раствор H_2O_2 до полного электрического контакта с гранулами цинка. После этой процедуры импульсы электрического тока подавали на электроды от источника питания в течение 30 секунд для каждого эксперимента. После эксперимента приготовленную суспензию разделили на фракции путем декантации и выдерживали в сушильном шкафу.

Существует интенсивная широкая полоса излучения в диапазоне от 425 до 625 нм для образцов с различными фракциями MoS_2.

Полученный образец проявляет фотокаталитическую активность со скоростью выделения H_2 906,6 и 114,9 мкмоль$\cdot$г$^{-1}\cdot$ч$^{-1}$ при облучении ксеноновой или дейтериевой лампой соответственно [2–3].

Гетеропереход играет значительную роль в материалах для фотовольтаических устройств. Разные величины ширины запрещенной зоны, возможность снижения скорости рекомбинации и, вследствие этого, облегчения передачи заряда на границах материалов – преимущества, которые может предоставить гетеропереход.

Список литературы

1. *Ан В. В. Дисс. Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалы на их основе для триботехники и фотовольтаики док. хим. наук. Томск: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 2019. – 303 с.*
2. *Vladimir An, Herman Potgieter, Natalia Usoltseva, Damir Valiev, Sergei Stepanov, Alexey Pustovalov, Arsenii Baryshnikov, Maksim Titov and Alesya Dolinina. MoS_2@ZnO Nanoheterostructures Prepared by Electrospark Erosion for Photocatalytic Applications, 2021*
3. *Rahimi K., Moradi M., Dehghan R., Yazdani A. Enhancement of sunlight-induced photocatalytic activity of ZnO nanorods by few-layer MoS_2 nanosheets. Mater. Lett., 2019. – 234. – 134–137.*

ИОДЗАМЕЩЁННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ Cu (II) И Zn (II): РАЗНООБРАЗИЕ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ

М. А. Бондаренко[1,2]

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. С. А. Адонин[1,2]

[1]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

[2]Южно-Уральский государственный университет
454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, info@susu.ru

Карбоксилатные комплексы составляют один из наиболее изученных классов координационных соединений, отличающийся разнообразием структурных типов. Часто в качестве лигандов используются ароматические карбоксилаты, среди которых можно выделить производные галогензамещенных кислот. Можно предположить, что они могут выступать как строительные блоки, способные к супрамолекулярной ассоциации за счет галогенной связи (ГС), что представляет особый интерес, поскольку это открывает дополнительные возможности для направленного дизайна функциональных материалов, особенно сенсорных.

В данной работе нами получена серия комплексов меди и цинка с анионами 2-иодбензойной (2-IBA) [1–2], 3,5-дииодсалициловой (DISA) [3–5] и пентаиодбензойной (PIBA) [6–7] кислот. Показано, что, в зависимости от прекурсора и условий синтеза, в случае DISA могут образовываться моно-, ди-, три- (пример показан на рис. 1 – $[Cu_3(4\text{-EtPy})_6DISA_2Cl_4]$) или тетраядерные комплексы, а также одномерные координационные полимеры. В случае PIBA комплексы образуют сильные ГС в твердом теле. Все полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА и ТГА, а также для образцов с ГС проведены квантово-химические расчёты.

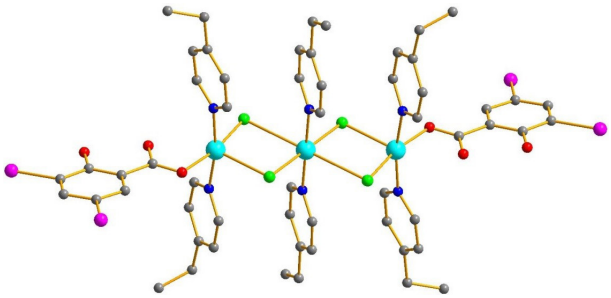


Рис. 1. *Структура полученного $[Cu_3(4\text{-EtPy})_6DISA_2Cl_4]$*

Благодарности – Данная работа была поддержана грантом РНФ 21-73-20019.

Список литературы

1. *Bondarenko M. A., Adonin S. A. // Journal of structural chemistry, 2021. – V. 62. – № 8. – P. 1251–1256.*
2. *Bondarenko M. A., Novikov A. S., Korolkov I. V., Sokolov M. N., Adonin S. A. // Inorganica chimica acta, 2021. – V. 524. – article № 120436.*
3. *Bondarenko M. A., Rakhmanova M. I., Plyusnin P. E., Abramov P. A., Novikov, A. S., Rajakumar K., Sokolov M. N., Adonin S. A. // Polyhedron, 2020. – article № 114895.*
4. *Bondarenko M. A., Novikov A. S., Adonin S. A. // Russian journal of inorganic chemistry, 2021. – V. 66. – № 6. – P. 814–819.*
5. *Bondarenko M. A., Novikov A. S., Sukhikh T. S., Korolkov I. V., Sokolov M. N., Adonin S. A. // Journal of molecular structure, 2021. – V. 1244. – article № 130942.*
6. *Bondarenko M. A., Novikov A. S., Chernova K. V., Sokolov M. N., Adonin S. A. // Journal of structural chemistry, 2021. – V. 62. – № 8. – P. 1237–1242.*
7. *Bondarenko M. A., Abramov P. A., Novikov A. S., Sokolov M. N., Adonin S. A. // Polyhedron, 2022. – V. 214. – article №115644.*

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОПЛАСТИН СЕРЕБРА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ПОЛИОЛАМИ ЕГО СОЛЕЙ С ОКСИЭТИЛИРОВАННОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Т. А. Борисенко

Научный руководитель – к.х.н., заместитель директора по науке А. И. Титков, к.х.н., с.н.с. О. А. Логутенко

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

630090, Россия, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, tanya.borisenko.97@mail.ru

В последние годы наночастицы серебра активно изучаются из-за своих уникальных свойств, которые зависят от их размера и формы, что открывает множество возможностей для технологических применений, таких как антибактериальные, антистатические, криогенные сверхпроводящие или биосенсорные материалы [1–2]. Среди всех известных методов синтеза полиольный метод широко используется для получения наноразмерных металлических или оксидных частиц различных типов.

Цель настоящей работы состояла в разработке метода получения нанопластин серебра, стабилизированных оксиэтилированной карбоновой кислотой, которые могут представлять интерес для создания новых композиций электропроводящих чернил и паст для 2D- и 3D-печати. Исследовано влияние различных факторов, таких как температура, время, концентрации реагентов на морфологию и размер частиц серебра. В результате проведенных исследований, восстановлением 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси] ацетата серебра в этиленгликоле в присутствии

и в отсутствии глюкозы получены нанопластины серебра треугольной и шестиугольной формы. Полученные частицы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии (ЭМ). Показано, что в отсутствии МЭУК в системе образуются бесформенные многогранники размером 200–800 нм. По данным РФА, полученный продукт представляет собой металлическое серебро. В присутствии МЭУК образуются пластины серебра разного размера и толщины. Установлено, что с увеличением мольного отношения МЭУК к серебру от 0,5 : 1 до 3 : 1 выход гексагональных нанопластин серебра растет, они становятся более однородными и меньшими по размеру.

Исследовано влияние температуры на свойства и морфологию образующихся частиц. Показано, что при комнатной температуре процесс восстановления протекает крайне медленно с образованием наночастиц серебра размером 2–5 нм. При повышении температуры до 40 °С через 5 часов восстановления образуется смесь треугольных и гексагональных нанопластин серебра с длиной ребра 150–200 и 100–150 нм соответственно и толщиной примерно 30 нм. Кроме того, в полученном порошке присутствуют многогранники неправильной формы. При дальнейшем повышении температуры до 60–100 °С растут скорость восстановления и выход конечного продукта, однако доля пластин в нем уменьшается. При 130 °С количество гексагональных нанопластин резко уменьшается, а конечный продукт состоит в основном из неправильных многогранников размером от 200 до 600 нм. При температуре 150 °С образуются сильно агрегированные частицы Ag. С целью повышения выхода нанопластин серебра исследовано влияние глюкозы на процесс восстановления 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата серебра этиленгликолем при мольном отношении МЭУК : Ag = 3 : 1. Показано, что при мольном отношении глюкозы к серебру 1 : 1 при 40 °С образуются пластины длиной и толщиной 140 и 35 нм соотвественно, с выходом 64 %. При мольном отношении глюкозы к серебру 1 : 2 и при 30 °С выход пластин составляет 57 %, а их длина и толщина – 240 и 40 нм соответственно. При мольном отношении глюкозы к серебру 1 : 4 в тех же условиях конечный продукт состоит на 60 % из пластин длиной около 130 нм и толщиной около 40 нм, и на 40 % из полиэдров. В присутствии щелочи, при мольном отношении Ag : NaOH 1 : 0,1, в тех же условиях удается увеличить выход пластин до 70 %. При этом их длина составляет 160 нм, а толщина уменьшается до 25 нм.

Таким образом, исследована зависимость структурных характеристик наночастиц серебра, образующихся при восстановлении ионов серебра в этиленгликоле в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты, от условий их синтеза, в отсутствии и в присутствии глюкозы. Найдены условия получения нанопластин серебра треугольной и гексагональной формы. Показано, что присутствие глюкозы позволяет снизить температуру восстановления, увеличить выход нанопластин до 70 % и уменьшить их толщину до 25 нм.

Список литературы

1. *Torreggiani A., Jurasekova A., D'Angelantonio M., Tamba M., Garcia-Ramos J .V., Sanchez-Cortes S. // Colloids Surf. A., 2009. – Vol. 339. – P. 60–67.*
2. *Lee Y., Choi J R., Lee K R., Stott N E., Kim D. // Nanotechnology, 2008. – Vol. 19 (41). – 415604.*

ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРИДА АММОНИЯ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

В. А. Борисов[1], А. О. Пужель[2]
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. Н. Адеева

[1]ФГБОУ ВО Омский государственный технический университет
644050, г .Омск, д. 11, borisovtiger86@mail.ru

[2]ФГБОУ ВО Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского
644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55-А, PuzhelAO@omsu.ru

В данный момент расход катализатора крекинга на нефтеперерабатывающем производстве в среднем составляет 0,5 кг/т сырья, отработанный катализатор складируется и никак не используется [1–2]. Входящие в его состав РЗЭ, оксиды алюминия и кремния складируются на полигонах, что не только пагубно влияет на экологию окружающей среды, но и является расточительством ценных и невозобновляемых ресурсов [3].

Решением данной проблемы может стать комплексная переработка катализатора с возвращением полученных продуктов в производство новых катализаторов или же в иные области промышленности, например, строительство, производство стекла и высокотехнологичной техники. Для обеспечения такой переработки отходов, в данной работе предлагается использовать фторид аммония с целью перевода компонентов катализатора в комплексные фтораммонийные соли [4].

На первой стадии переработки отработанного катализатора крекинга был изучен процесс взаимодействия фторида аммония с соединениями, входящими в его состав. Обработку проводили путем спекания образца катализатора с навеской фторида аммония, взятой в полуторакратном стехиометрическом избытке, в муфельной печи в тефлоновой ёмкости с постоянным контролем температуры. В исследовании варьировали температуру от 150 до 190 градусов, и продолжительность обработки, от 15 до 120 минут.

Проведены расчеты термодинамических характеристик реакций фторирования основных компонентов ОКК. Определено, что энергия Гиббса всех рассматриваемых реакций в интервале температур отрицательна, что говорит о термодинамической возможности протекания этих процессов.

Далее профторированный спёк подвергался сублимационному обескремниванию образовавшегося гексафторсиликата аммония. Установлено, что на полноту сублимационного удаления $(NH_4)_2SiF_6$ наибольшее влияние оказывает время и температура обработки спёка. Определены оптимальные условия сублимации, которые составили 80 минут и температура 400 °С [5]. Десублимат улавливали и растворяли в воде, после чего кремний из раствора осаждали аммиачной водой и прокаливали с целью получения оксида кремния.

Полученный остаток после сублимации проанализирован инструментальными методами анализа. Установлено, что в остатке после сублимации отсутствуют аналитические сигналы, характерные для фтораммонийных соединений кремния, в то время как соединения алюминия присутствуют в виде плохорастворимого NH_4AlF_4, образовавшегося в ходе термического разложения $(NH_4)_3AlF_6$.

Остаток после сублимации переводили в раствор спеканием с щелочами, в качестве щелочного агента использовался поташ. Из раствора проводили оксалатное осаждение РЗЭ, с помощью которого был получен концентрат La (39 %) и Ce (17 %), содержащий по 2 % примесей Ca, Mg, Si и 9 % Al.

С помощью описанной технологии получилось сконцентрировать РЗЭ в 69,6 раз.

Список литературы

1. *Касимов А. М., Семенов В. Т., Щербань Н. Г., Мясоедов В. В. Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами. – М.: Харьков: ХНАГХ, 2008. – 510 с.*
2. *Елдышев Ю. Н. Экология и жизнь, 2003. – № 1. – С. 52–56.*
3. *Froment G. F. Catalyst Deactivation. Amsterdam: Elsevier, 1999. – 511 p.*

4. *Андреев А. А. Дисс. Разработка фторидной технологии получения пигментного диоксида титана из ильменита: автореф. – Томск: Томский госуниверситет, 2008. – 22 с.*

5. *Puzhel A. O., Borisov V. A., Osipov A. R. et al. Russ. J. Non-ferrous Metals, 2021. – V. 62. – P. 174–178.*

ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ПЛАЗМОАКТИВИРОВАННОГО ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Д. В. Брянкин, А. А. Смороков
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ТПУ А. С. Кантаев

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dvb43@tpu.ru, wolfraum@yandex.ru

Производство циркония в России сильно зависимо от Евросоюза, Китая и Украины, откуда поступает до 80 % обогащенных концентратов этого металла для его производства. При этом, Россия располагает крупной сырьевой базой, достаточной для обеспечения внутренних потребностей страны в циркониевом сырье.

Выпускаемый в стране бадделеитовый концентрат являются уникальным высококачественным циркониевым сырьем и практически полностью экспортируется. Отечественные предприятия используют импортный циркониевый концентрат для производства металлического циркония (в т. ч. ядерной чистоты), его сплавов и изделий из них. По выпуску циркониевого проката страна является одним из мировых лидеров, обеспечивая около пятой части рынка [1].

Основными проектами освоения циркониевого сырья в России являются Туганское и Зашихинское месторождения.

Туганское месторождение исследовано, там уже ведется добыча таких видов сырья, как циркон, ильменит. Поэтому с использованием туганского циркона возможно создание российского производства циркониевого концентрата. Для этого необходимо разработать эффективную и экономически выгодную технологию.

В данной работе исследовался процесс обескремнивания плазмоактивированного циркона в растворе гидродифторида аммония.

В качестве объекта исследования использовался циркон, обработанный в высокочастотном индукционном плазматроне мощностью 1000 кВ • А и частотой 440 кГц [2].

Обескремнивание осуществлялось в растворе гидродифторида аммония, при массовом соотношении твердой фазы к жидкой равном 1 : 5. Процесс проводился при постоянном перемешивании в течение фиксированного времени (1, 2, 3 и 4 часа). Концентрация раствора гидродифторида аммония варьировалась от 10 до 40 % с шагом в 10 %. Температура поддерживалась постоянной в диапазоне 80–90 °С.

После реакции, образцы отфильтровывали и сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С до постоянной массы.

Концентрации элементов в полученных порошках определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL QUANT’X. ИК-спектры исходного сырья, полученных остатков и образцов сравнения получили с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700.

В результате экспериментов для одного образца удалось добиться высокой степени перехода кремния в раствор (более 95 %), при этом целевой компонент ZrO_2 оставался в твердой фазе. ИК-спектр образца подтверждает данные элементного анализа.

На рисунке 1 представлено сравнение ИК-спектров исходного сырья, полученного остатка с наивысшей степенью обескремнивания и образцов сравнения.

На спектре исходного сырья видны характерные полосы поглощения SiO_2 (1119–1109 и 472 $см^{-1}$). Их отсутствие на спектре образца после обескремнивания говорит о том, что диоксид кремния переходит в раствор. При этом, характерные полосы поглощения ZrO_2 (739–735 $см^{-1}$ и 566–562 $см^{-1}$) присутствуют как на спектре исходного сырья, так и на спектре образца после обескремнивания.

Проведенное исследование доказывает эффективность метода жидкофазного обескремнивания плазмоактивированного циркона в растворе гидродифторида аммония.

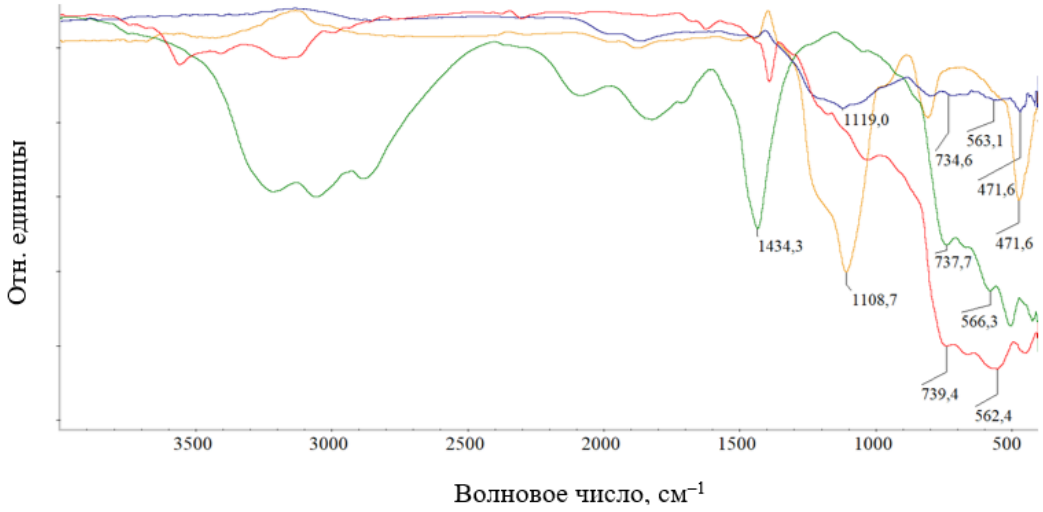


Рис. 1. *Сравнение ИК-спектров SiO_2 (желтый), ZrO_2 (красный), исходного сырья (синий), образца после обескремнивания (зеленый)*

Список литературы

1. *Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году». Под ред. Л. И. Ремизова. – М.: ВИМС, 2020. – 426 с.*
2. *Фарнасов Г. А., Лисафин А. Б. // Физика и химия обработки материалов, 2015. – № 2. – С. 29–34.*

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СКАНДИЯ ЧИСТОТОЙ НЕ МЕНЕЕ 99,99 % ИЗ ОКСИДА

С. А. Василенко, Т. В. Добрынина, А. М. Чапыгин, Д. В. Коротаев, В. В. Апанасенко, А. А. Сорокина, Д. А. Самиева, А. А. Семенов, Е. С. Кошель
Научный руководитель – начальник лаборатории С. А. Василенко

АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»
111524, Россия, г. Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1, SAIVasilenko@rosatom.ru

Активное использование уникальных свойств скандия в настоящее время сдерживается незначительным производством этого металла, что, в свою очередь, объясняется высокой стоимостью его производства [1].

В последнее время в мире возник серьёзный интерес к полупроводниковым гетероструктурам на основе нитрида алюминия-скандия (ASN) [2]. Предполагается, что устройства на базе ASN станут следующим поколением силовой электроники.

При производстве полупроводниковых устройств на основе нитридов металлов проблемной примесью является кислород. Он может встраиваться в кристаллическую структуру полупроводника, ухудшая электрофизические свойства материала.

В ряде исследований требуемая чистота металлического скандия, применяемого для магнитронного распыления, составляет 99,99 масс. % [3].

Целью настоящей работы является разработка технологии получения металлического скандия чистотой не ниже 99,99 масс. % (по сумме металлических примесей) и содержанием кислорода не более 200 ppm.

В качестве исходного соединения использовали оксид скандия (ТУ 95.148-77) производства АО «Далур» как отечественный и доступный продукт. Входной аналитический контроль показал разброс содержания примесей, а также высокое содержание кальция (до 0,15 масс. %), натрия, калия, магния (до 0,1 масс. %), железа (до 0,05 масс. %), алюминия (до 0,08 масс. %), фтора (до масс. 0,5 %).

Известна технология получения металлического скандия через стадии получения фторида скандия и кальцийтермическое восстановление.

Ее недостатками является высокая температура процесса восстановления (порядка 1600 °С) и загрязнение продукта трудноотделимой примесью фтора. Альтернативой ей может быть получение безводного хлорида скандия и его восстановление литием. Преимуществами данной технологии является снижение стоимости оборудования, а также возможность попутной очистки от ряда примесей на стадии хлорирования.

Хлорирование оксида скандия проводили с помощью тетрахлорида углерода. Оксид скандия загружали в кварцевый реактор, нагревали до рабочей температуры (500–800 °С) и в реакционную зону подавали пары тетрахлорида углерода в избытке. Достигнутая производительность составила 2 кг хлорида скандия в день с выходом 95 % от теоретического. При хлорировании примеси циркония, гафния, алюминия, титана удаляются из зоны реакции вследствие чрезвычайной летучести их хлоридов при температуре реакции.

Очистку полупродукта от остаточных кислородсодержащих соединений, а также продуктов разложения и полимеризации тетрахлорида углерода, целесообразно осуществлять вакуумной сублимацией хлорида скандия.

Литийтермический процесс проводили в тигле из тугоплавкого металла, помещенного с герметичную реторту, нагрев которой осуществляли в резистивной печи. В тигель загружали шихту из хлорида скандия и металлического лития (избыток 5–15 масс. % от стехиометрически необходимого количества). Процесс восстановления проводили при температуре 450–600 °С в среде инертного газа. При температуре выше 800 °С в вакууме осуществляли отгонку хлорида лития из тигля. Разработан способ получения губки металлического скандия чистотой не менее 99,95 масс. % с производительностью до 1 кг в смену. Остаточное содержание лития не превышало 350 ppm.

Очистка металла от кислорода возможна методом вакуумной дистилляции. В тигель из тугоплавкого металла помещали губчатый скандий и при глубоком вакууме проводили дистилляцию, конденсируя продукт на водоохлаждаемый конденсатор. Для минимизации поверхностного окисления, съем продукта с конденсатора и его хранение проводили в среде инертного газа.

По результатам НИОКР получены образцы дистиллированного скандия чистотой 99,99 % и содержанием кислорода менее 200 ppm, создан опытно-промышленный участок на базе АО «Гиредмет».

Список литературы

1. *Буньков Г. М. Дисс … канд. техн. наук. Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 2019. – 162 с.*
2. *Leone S., Ligl J., Manz C. et. al. // Physica status solidi. Rapid research letters, 2020. – V. 14. – Issue 1. – 1900535. – 6 p.*
3. *Ding A., Kirste L., Lu Y. et. al. // Applied physics letters, 2020. – V. 116. – 101903. – 5 p.*

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ Sm (III) → Sm (II) ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ И УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

К. С. Василюк, С. М. Якупова

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

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

450075, Россия, г.Уфа, проспект Октября, 141, eliseevasm@yandex.ru

Соединения двухвалентного самария находят широкое применение в качестве катализаторов и одноэлектронных восстановителей в реакциях органического синтеза. В настоящее время известные способы получения соединений двухвалентного самария [1–3] обладают рядом существенных недостатков: необходимость применения высоких температур (600–1500 °С) и агрессивных сред, взрывоопасность и длительность процесса синтеза. Ранее нами было

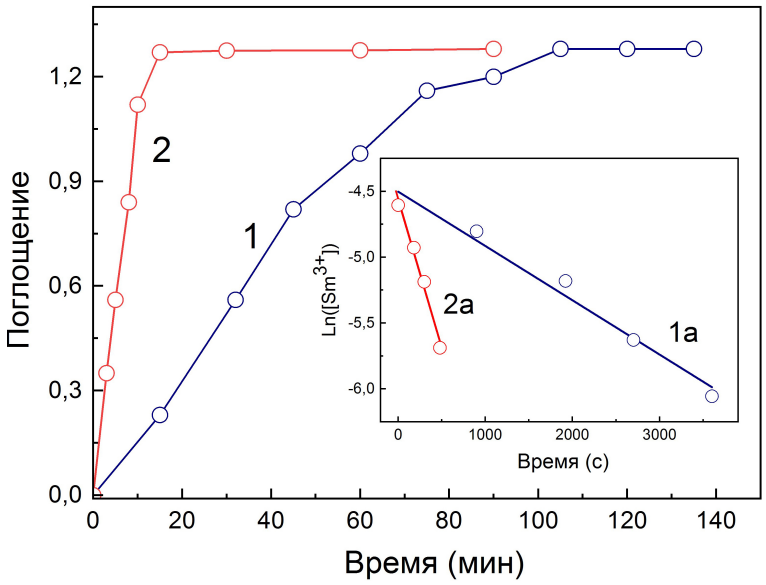


Рис. 1. *Кинетические кривые восстановления Sm (III) → Sm (II), построенные по данным увеличения интенсивности максимума поглощения Sm (II) при 586 нм без (1) и с УФ-облучением (2). 1а и 2а – линейные анаморфозы кинетических кривых 1 и 2 в координатах Ln([Sm (III)])–f(t)*

показано, что эффективным способом получения $SmCl_2$ является дегидратация и восстановление коммерчески доступного кристаллогидрата $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ алюминийорганическими соединениями (АОС = $^iBu_3Al$, $^iBu_2AlH$, Et_3Al, Me_3Al) в среде апротонного растворителя ТГФ [4]. Данный способ характеризуется достаточно мягкими условиями проведения реакции (комнатная температура, атмосферное давление и т. д.), однако, отличается продолжительностью процесса восстановления Sm (III) до Sm (II) (от 2 до 24 часов). В данной работе с целью разработки новых эффективных методов синтеза соединений двухвалентных лантанидов обнаружен эффект значительного ускорения процесса восстановления Sm (III) до Sm (II) при совместном действии восстановителя – диизобутилалюминийгидрида $^iBu_2AlH$ и УФ-облучения при взаимодействии кристаллогидрата $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ с $^iBu_2AlH$ в ТГФ.

Изучение кинетики восстановления Sm (III) до Sm (II) по возрастанию оптической плотности полосы поглощения Sm (II) при 586 нм в реакции $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ с $^iBu_2AlH$ без применения УФ-облучения показало, что время полного восстановления самария составляет 2 часа (рис. 1, кривая 1). Кинетика восстановления самария кардинально меняется при УФ-облучении ($\lambda_{макс} = 365$ нм, интенсивность светового потока $5{,}02 \cdot 10^{16}$ фотон $\cdot$ с$^{-1}$) гомогенного реакционного раствора, образующегося после взаимодействия в системе $SmCl_3 \cdot 6H_2O$–$^iBu_2AlH$–ТГФ, и полное восстановление Sm (III) до Sm (II) осуществляется за рекордные 15 мин (рис. 1, кривая 2). Из наклона линейных анаморфоз в координатах Ln([Sm (III)]–f(t) определены константы скорости восстановления Sm (III): $k_1 = (4{,}12 \pm 0{,}37) \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$ (без облучения) и $k_2 = (2{,}25 \pm 0{,}18) \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ (при УФ-облучении). Отношение этих констант $k_2/k_1 = 5{,}5$ количественно характеризует эффект ускорения процесса восстановления Sm (III) при УФ-облучении. Квантовый выход фотовосстановления Sm (III) → Sm (II), определенный как отношение количества образовавшегося Sm (II) к количеству поглощенных фотонов, оказался равным $\phi = 0{,}27 \pm 0{,}03$.

На основании полученных экспериментальных данных предложен механизм восстановления Sm (III), включающий фотолиз связи Al–H в гидриде $^iBu_2AlH$ с образованием атомарного водорода H [5], являющегося более сильным восстановителем, чем $^iBu_2AlH$.

Список литературы

1. *Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem., 2007. – 633. – P. 2537.*
2. *Gopalaiah K., Kagan H. B. // New J. Chem., 2008. – 32. – P. 607.*

3. *Bochkarev M. N. // Coord. Chem. Rev., 2004. – 248. – P. 835.*
4. *Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2015. – 300. – P. 1.*
5. *Galimov D. I. Yakupova S. M., Bulgakov R. G. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2022. – 425. – P. 113711.*

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОФИЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ ХАКАСИЯ

Е. П. Ворожцов
Научный руководитель – к.х.н., заведующий кафедрой ХиГэ С. В. Бортников
ФГБОУ ВО Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова
655017, vorozhcov2001@mail.ru

Существует множество способов модификации монтмориллонитовых глин (бентонитов) [1, 2], в том числе ориентированных на получение гидрофобных наполнителей для полимерных композиционных материалов. Введение органических компонентов подавляет гидрофильную природу глины, делая её гидрофобной [3, 4]. Между тем, для ряда сфер применения необходимы природные свойства глины, которые можно улучшить посредством активации и модификации.

В работе представлено исследование активации бентонита карбонатом натрия и модификации *α*-аминоуксусной кислотой, которая не только сохраняет природные свойства глины, но и улучшает их [5].

В качестве показателя эффективности способа использовалась оценка изменения размера частиц, удельной поверхности и коллоидальности материала. В таблице 1 и 2 отражены данные по определению размера частиц в модельных системах и удельной поверхности.

Таблица 1. Фракционный состав бентопорошков модельных систем по размеру частиц (образец 1 – активированный бентонит; образец 2 – модифицированный бентонит)

Фракция частиц, мкм		Содержание частиц в модельных системах, %	
min	max	Образец 1	Образец 2
0	0,50	0,01	0,19
0,50	1,00	0,48	4,30
1,00	2,00	9,22	26,17
2,00	5,00	58,41	56,29
5,00	20,00	31,80	13,04
20,00	50,00	0,08	0,00

Добавка аминоуксусной кислоты (образец 2) способствует значительному снижению фракции крупных частиц и увеличению фракции частиц маленьких размеров от 0,5 до 1,0 мкм в 9 раз, от 1,0 до 2,0 мкм – в 3 раза.

Модификация активированной формы бентонита способствует уменьшению среднего диаметра частиц в 1,5 раза. Тогда как удельная поверхность увеличивается в 1,4 раза.

В таблице 3 представлены результаты определения коллоидальности модельных систем.

Таблица 2. Сравнение удельной поверхности частиц бентопорошков модельных систем (образец 1 – активированный бентонит; образец 2 – модифицированный бентонит)

Модельная система	Средний диаметр частиц, мкм	Удельная поверхность
Образец 1	4,53	1 694 299
Образец 2	3,11	2 315 062

Таблица 3. Коллоидальность бентопорошков модельных систем (образец 1 – природный бентонит; образец 2 – активированный бентонит; образец 3 – модифицированный бентонит)

Модельная система	Коллоидальность, %
Образец 1	28
Образец 2	93
Образец 3	93

В процессе активации коллоидальность увеличивается в 3 раза, тем самым повышая гидрофильность глины. Модификатор не влияет на коллоидальность активированного образца, однако по совокупному влиянию на другие свойства имеет большое значение для возможного технологического применения.

Высокие характеристики модифицированного органобентонита позволяют рекомендовать разработанный способ как альтернативную технологию активации щелочноземельного бентонита.

Список литературы

1. *Даудова А. Л., Межидов В. Х., Висханов С. С. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки, 2015. – № 1 (182). – С. 118–123.*
2. *Пучкова Т. Л., Салахутдинова А. И., Лыгина Т. З., Губайдуллина А. М., Харлампиди Х. Э. // Вестник Казанского технологического университета, 2012. – Т. 15. – № 4. – С. 44–46.*
3. *Tvardovski A. V., Fomkin A. A., Tarasevich Yu. I., Zhukova A. I. // J. Colloid and lnterface Sci., 2001. – Vol. 241. – № 2. – P. 297–301.*
4. *Lee S. Y., Kim S. J., Chung S. Y., Jeong C. H. // Chemosphere, 2004. – Vol. 55. – № 5. – P. 781–785.*
5. *Способ получения порошкообразного гидрофильного органобентонита: патент 2754533 Российская Федерация. № 2020130594 / С. В. Бортников, Г. А. Горенкова, В. А. Голубков, Е. П. Ворожцов; заявл. 16.09.2020; опубл. 03.09.2021.*

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ДОБЫЧИ НЕФТИ

Ю. С. Ворожцова

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. А. Слободов

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский университет ИТМО

197101, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, литер А, leta-x@mail.ru

Одной из важнейших задач борьбы с отложениями продуктов взаимодействия компонентов нефтегазоводяной смеси в трубопроводах в процессе её добычи является проблема определения фазового состава этих отложений. Основная сложность состоит в высокой компонентности системы и большого разброса в количествах отложений, что затрудняет их экспериментальное определение.

Как отмечалось ранее [1], перспективным методом решения задач исследования высококомпонентных систем является термодинамическое исследование фазовых и химических превращений, в них протекающих, которое основано на принципе минимизации термодинамической функции исследуемой физико-химической системы в ходе превращений и приближения к состоянию равновесия. Разработанные нами для таких целей расчётно-модельные методы и необходимая база термодинамических данных были реализованы в соответствующий программно-информационный комплекс и применены для решения данной задачи борьбы с отложениями продуктов взаимодействия компонентов рассматриваемых нефтегазоводяных смесей в трубопроводах.

Была изучена восьмикомпонентная система Al–Ca–Fe–Mg–Na–Si–K–O одного из типичных составов отложений (в молях): 0,087, 0,015, 0,027, 0,022, 0,004, 1,518, 0,013, 3,237 соответственно. В качестве исходных опытных данных имеется, как правило, лишь элементный состав этих отложений, указанный выше для одного из образцов отложений. Учитывая, что исходная нефтегазоводяная смесь в пластовых условиях может находиться в самых различных термобарических условиях, моделирование и расчёт этой системы осуществлялись в соответствующей, достаточно широкой термобарической области от 270 до 1000 К. Полученные данные

дают определенный разрез (по давлению, P=1 атм) этой области, достаточный для описанной практической задачи нефтегазовой промышленности. Результаты моделирования представляются в виде графика зависимости количеств, образовавшихся в исследуемой системе веществ, от температуры. По данному графику можно отследить все фазовые и химические превращения в исследуемой многокомпонентной системе на всем исследуемом диапазоне температур. Так как в первую очередь в системе происходит окисление основных компонентов, то целесообразнее рассматривать превращения их оксидных форм. Как показали результаты моделирования и расчётов, уже при низких температурах происходит образование весьма сложных по составу смешанных (двойных и тройных) оксидов, как правило, силикатных: алюминат железа ($FeO \cdot Al_2O_3$), андалузит (Al_2SiO_5), микроклин ($KAlSi_3O_8$), альбит ($NaAlSi_3O_8$), силикат кальция-магния ($CaMg(SiO_3)_2$), простой силикат магния ($MgSiO_3$). С ростом температуры происходит достаточно много фазово-химических взаимодействий и превращений образовавшихся при низких температурах соединений. Преимущественно эти превращения носят полиморфный характер, так как многие из полученных силикатов и алюмосиликатов обладают различными структурными модификациями, устойчивыми в той или иной области температур. Так, андалузит Al_2SiO_5(a) при температуре 424 К превращается в кианит Al_2SiO_5(k). При температуре 446 К происходит подобное полиморфное превращение микроклина $KAlSi_3O_8$(mc) в санидин $KAlSi_3O_8$(a). При 490 К также структурный переход происходит и с алюмосиликатом натрия – альбит $NaAlSi_3O_8$(al) превращается анальбит $NaAlSi_3O_8$(an). При 627 К происходит частичное разложение смешанного силиката $CaMg(SiO_3)_2$ с одновременным его взаимодействием с кианитом, в результате чего образуется алюмосиликат кальция $CaAl_2Si_2O_8$ и, дополнительно к его исходному количеству, простой силикат магния ($MgSiO_3$). Последующий рост температуры приводит к полиморфному превращению диоксида кремния SiO_2 – кварц SiO_2(q) превращается в тридимит SiO_2(tr) при 906 К.

Полученные в результате термодинамического моделирования данные по фазовому составу и химическим превращениям неорганических отложений в нефти в широком диапазоне температур помогают наиболее точно и эффективно оценить поведение исследуемой системы и могут быть использованы для подбора оптимального метода борьбы с отложениями при добыче нефти.

Список литературы

1. *Слободов А. А., Евдокимов А. Н., Сырков А. Г., Радин М. А., Успенский А. А., Мелентьев А. В., Ворожцова Ю. С., Клепова А. Н. // Проблемы инженерной геологии, геотектоники Таджикистана и сопредельных территорий: материалы международной научно-практической конференции (Душанбе, 27–28 сентября 2019 г.), 2019. – С. 244–253.*

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА АНГИДРИТОВОЙ МАТРИЦЫ

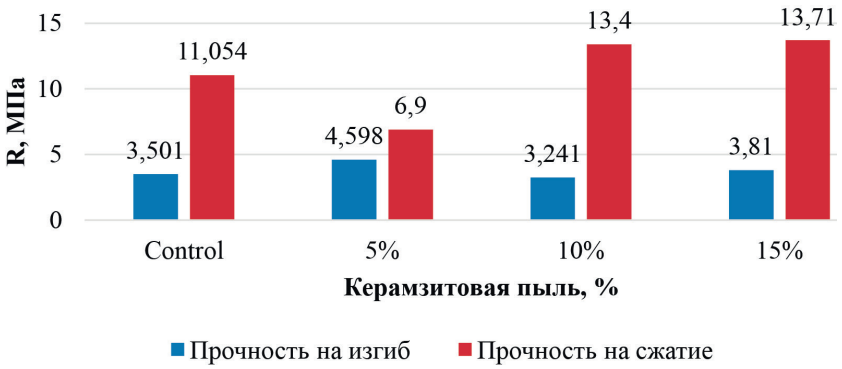
А. А. Враницына, Д. В. Кропотина, А. Э. Хамдеева
Научный руководитель – к.т.н., доцент Д. Р. Хазеев
Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

В настоящее время одним из самых распространенных видов минеральных вяжущих на рынке строительных материалов является портландцемент. При этом, производство данного типа вяжущего является энергоемким и несет за собой серьёзную экологическую нагрузку. Стратегией развития промышленности строительных материалов РФ до 2030 значительный приоритет получило направление перехода на более экономически и экологически эффективные материалы на основе отходов техногенного происхождения.

В настоящее время на предприятиях по производству фтороводорода, в России образуется до 350 тыс. т. фторангидрита который складируется на отвальные поля или в шламохранилища, загрязняя окружающую природную среду. При этом, известны энергосберегающие технологии применения синтетического ангидрита при из-

Таблица 1. Рецептурные характеристики исследуемых составов

Состав	Компоненты,%			Водовяжущее отношение	$\rho_{ср}$, г/см^3
	Фторангидрит (ООО «Галоген», г. Пермь)	Керамзитовая пыль (ООО «Ижевский Завод Керамических Материалов», г. Ижевск)	Портландцемент (ПЦ-400-Д0, ГОСТ 10178-85. ООО «Красноярский цемент», г. Красноярс)		
Контроль	100	–	5	0,29	1,346
ФЦ-1	95	5			1,730
ФЦ-2	90	10			1,707
ФЦ-3	85	15			1,660



готовлении конструкционных и общестроительных материалов [1, 2].

В свою очередь, исследования показали [2], что материалы на основе фторангидрита обладают низкой водостойкостью и прочностью, поэтому актуальна разработка модифицированных композиций на основе ангидрита. Исследования [2] в данной области показали, что регулирование эксплуатационных свойств ангидритовых материалов по средствам применения пылевато-глинистых суглинков имеет значительный потенциал практического применения при условии оптимально подобранного активатора твердения.

Результаты структурного анализа научно-исследовательской литературы позволяют выдвинуть гипотезу, о возможности применения пылеватых суглинков и их активации в структуре минеральной матрицы для повышения физико-механических и гидрофизических свойств искусственного камня на основе фторангидрита. В свою очередь, для экспериментального подтверждения выдвинутой гипотезы были разработаны рецептуры составов, представленные в таблице 1.

В рамках первого этапа исследований, исследование физико-механических свойств образцов разработанных составов на 28 сутки (рис. 1) установили, что введение 15 % керамзитовой пыли приводит к росту механической прочности. Данный рост составил: на изгиб – 8,8 %, на сжатие – 24 %.

Таким образом, изменение показателей механической прочности на первом этапе исследований обусловлено уплотнением структуры минеральной матрицы по средствам химического взаимодействием фторангидрита, портландцемента и керамзитовой пыли, в следствии которого происходит образование продуктов гидратации с принципиально новыми физико-химическими и гидрофизическими характеристиками требующими дальнейшего детального изучения физико техническими методами исследования.

Список литературы

1. *Гуменюк А. Н., Полянских И. С., Яковлев Г. И., Гордина А. Ф., Шевченко Ф. Е., Баженова И. С. Синергетический эффект при введении техногенных добавок в гипсовую композицию // Строительные материалы, 2020. – № 1–2. – С. 48–55. – DOI: https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-48-55.*
2. *Калабина Д. А., Яковлев Г. И., Васильченко Ю. М., Кузьмина Н. В., Гордина А. Ф. Модификация углеродсодержащими добавками фторангидритовой композиции для устройства полов // Строительные материалы, 2021. – № 8. – С. 27–31. – DOI 10.31659/0585-430X-2021-794-8-27-31.*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТАНДЕМНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М. А. Вшивцев, Л. А. Мочалов, М. А. Кудряшов, А. А. Логунов, И. О. Прохоров
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. А. Мочалов

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24 к.1, nntu@nntu.ru

В настоящее время угроза глобального потепления и уменьшение запасов традиционных источников энергии вынуждает многие страны в мире наращивать темпы производства возобновляемых источников энергии, среди которых солнечная энергетика является наиболее перспективной. На сегодняшний день однокаскадные солнечные элементы на основе монокристаллического кремния (c-Si), доминирующие на рынке наземной солнечной энергетики (занимают более 90 % рынка), достигли эффективности 25–26 % и приближаются к теоретическому пределу [1], который согласно ограничению Шокли-Квиссера для кремния лежит в районе 29 % [2]. Как показывает практика, единственным способом преодоления предела Шокли-Квиссера на сегодняшний день является использование многокаскадных солнечных элементов.

Целью данной работы является разработка новых подходов к синтезу комбинированных наноструктурированных материалов при помощи плазменного инициирования химических реакций на основе халькогенидов кадмия.

Осаждение халькогенидов кадмия осуществляется из высокочистых элементов Cd, S, Se и Te, которые подаются в плазмохимический реактор термическим испарением в вакууме, инициирование реакции взаимодействия летучих элементов производят плазменным разрядом, синтез халькогенидного материала проводят в условиях неравновесной плазмы высокочастотного индукционного (или емкостного) разряда при пониженном давлении, а твердые продукты реакции осаждают на охлаждаемую/нагреваемую подложку. Схема установки представлена на рисунке 1 (рис. 1)

Следует отметить, что a-Si материалы очень чувствительны к высоким температурам и превышение некоторого температурного предела приведет к резкому снижению КПД таких солнечных элементов. Для a-Si данный температурный предел лежит в области 200–250 °C. В то время как, температура роста тонких пленок CdTe в традиционных методах превышает 300–400 °C [3]. Таким образом, непосредственное осаждение верхнего CdTe каскада на высокоэффективный a-Si/c-Si солнечный элемент приведет к ухудшению его характеристик. Плазменное инициирование позволяет существенно снизить

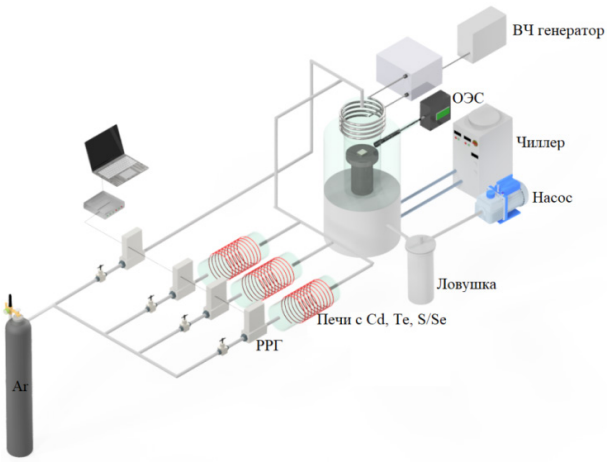


Рис. 1. *Схема плазмохимической установки*

температуру стенок реактора, а также позволяет добиваться 100 % конверсии исходных веществ из-за снятия кинетических затруднений при протекании плазмохимических реакций.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 19-79-10124 «Разработка научных основ технологии плазмохимического синтеза функциональных материалов нового поколения для среднего ИК диапазона».

Список литературы

1. *Yoshikawa K. et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26 % // Nat. Energy, 2017. – V. 2. – Iss. 5. – 17032.*
2. *Shockley W., Queisser H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells // J. Appl. Phys., 1961. – V. 32. – Iss. 3. – P. 510–519.*
3. *Romeo A., Artegiani E. CdTe-based thin film solar cells: Past, present and future // Energies, 2021. – V. 14. – Iss. 6. – 1684.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕЛИТСУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Д. М. Гаврилова, П. И. Бурлов, Е. А. Турушева
Научный руководитель – к.т.н., профессор С. П. Сивков

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, daria2-2000@mail.ru

Производство белитсульфоалюминатных цементов, в отличие от обычного портландцемента, происходит при более низких температурах обжига, что обуславливает значительное снижение энергозатрат и сокращение выбросов углекислого газа в атмосферу.

Для получения белитсульфоалюминатных цементов были использованы сырьевые компоненты Щуровского цементного завода (АО «Щуровский цемент», который входит в состав ООО «Холсим (Рус) СМ»): известняк, природный гипс и кремнеземистый корректирующий компонент. Их химические составы представлены в таблице 1.

В качестве алюминатного компонента были использованы две разновидности шлака Выксунского металлургического завода (АО «Выксунский металлургический завод»): пылевидный медленно охлажденный шлак с размером частиц менее 5 мм, и дробленный быстро охлажденный шлак с размером частиц 5–20 мм. Минералогический состав фракций представлен в таблице 2.

В ходе работы по специально разработанной программе были рассчитаны сырьевые смеси для получения сульфоалюминатного клинкера. В результате было выбрано 2 смеси: смесь № 1 на основе медленно охлажденного шлака шлак 40 %; известняк 35,82 %, гипс 15,33 %, кремнеземистый корректирующий компонент 8,85 %) и смесь № 2 на основе быстро охлажденного шлака (шлак 40 %; известняк 37,54 %, гипс 14,34 %, кремнеземистый корректирующий компонент 8,12 %). Обжиг сырьевых смесей осуществлялся в электрической печи по следующему режиму: подъем температуры – 4 часа, изотермическая выдержка – 1 час, охлаждение в печи до температуры 400 °С – 3 часа, далее – охлаждение на воздухе при нормальной температуре. Темпера-

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов АО «Щуровский цемент»

Компонент	Содержание оксидов, масс. %					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	ППП
Известняк	7,30	1,25	0,57	48,42	3,36	40,28
Гипс природный	2,07	0,31	0,17	30,81	1,50	21,6
Кремн. коррект.	92,34	2,93	1,30	0,81	0,34	1,7

Таблица 2. Минералогический состав шлаков

Шлак	Содержание минералов, масс. %				
	C_3A	β-C_2S	MgO	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$	Fe_2O_3
Шлак пылевидный	25,40	19,79	20,78	18,94	0,63
Шлак дробленый	36,63	31,76	7,77	17,14	2,07

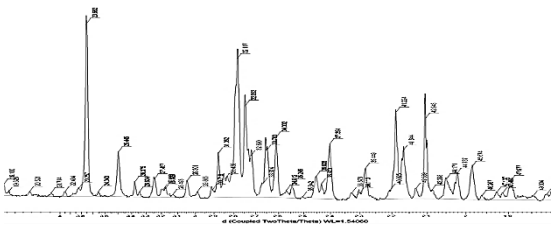


Рис. 1. *Клинкер на основе смеси № 1, при $T_{обжига}$ = 1250 °C*

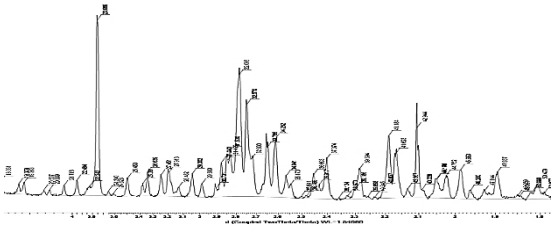


Рис. 2. *Клинкер на основе смеси № 1, при $T_{обжига}$ = 1300 °C*

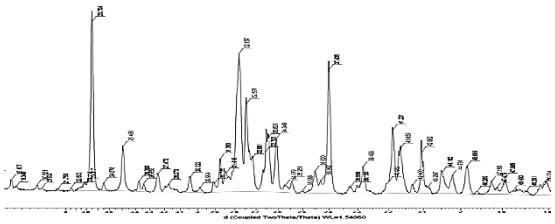


Рис. 3. *Клинкер на основе смеси № 2, при $T_{обжига}$ = 1250 °C*

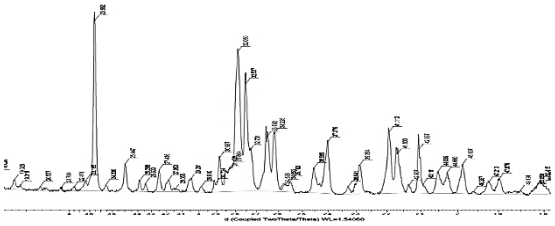


Рис. 4. *Клинкер на основе смеси № 2, при $T_{обжига}$ = 1300 °C*

тура изотермической выдержки составила 1250 и 1300 °C.

По результатам РФА минералогический состав всех 4 образцов представлен следующими фазами: $3(CA)CaSO_4$, $2(C_2S)CaSO_4$, β-C_2S, γ-C_2S, C_4AF, MgO, $CaSO_4$, C_3S. Рентгеновские спектры исследуемых образцов представлены на рисунках 1–4.

Химический анализ продуктов обжига показал, что он практически не отличается от расчетного, что свидетельствует о том, что смеси были приготовлены правильно, а также о том, что улетучивания отдельных компонентов сырьевой смеси в процессе обжига не происходит.

Таким образом, на основании полученных результатов была показана принципиальная возможность использования сталеплавильных шлаков для получения белитсульфоалюминатных цементов.

Список литературы

1. *Кузнецова Т. В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.*
2. *Атакузиев Т. А. Сульфоминеральные цементы на основе фосфогипса. – Ташкент: «Фан», 1979. – 152 с.*

РОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЕНОСТЕКЛА

Б. М. Гольцман
ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова
Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, pressa@npi-tu.ru

Вспенивание стекла – это сложный многофакторный процесс, связанный с размягчением стекломассы, разложением порообразователя и взаимодействием между порообразователем, порообразующими газами и расплавом стекла. Каждый из этих факторов по-своему влияет на параметры получаемой пористой структуры. Так, от вида порообразователя зависит ее тип – открытая (сообщающиеся поры) или закрытая (изолированные поры), от взаимодействия компонентов шихты зависит объем выделяемых газов и общая пористость, а от степени размягчения стекломассы зависит толщина межпоровых перегородок и прочность пеностекла.

На размягчение стекла напрямую влияет его вязкость, определяемая режимом термической обработки. Кроме того, динамика изменения вязкости зависит от химического состава стекла и может быть определена как экспериментальными, так и расчетными методами. Как известно, каждому интервалу вязкости стекла соответствует определенный технологический этап – варка, формование, отжиг и т.д. Таким образом, целью данной работы является изучение влияния вязкости стекла на динамику вспенивания пеностекла, а также ее взаимосвязь с температурой.

Исследование проводилось на образцах установленного в предыдущих исследованиях шихтового состава, мас. %: порошок бесцветного стекла – 90; жидкое стекло – 4; глицерин – 3; вода – 3 (состав С1). В качестве модельного был использован образец, полностью состоящий из порошка стекла с добавлением 3 мас. % воды для придания ему формовочных свойств (состав С0). Были сформованы образцы в форме кубов с длиной грани 20 мм, которые помещались на сетчатую подложку и подвергались термообработке. Через каждые 50 °С осуществлялась их фотосъемка. Исследование велось до полного расплавления образца.

Вязкость для каждого интервала температур определялась расчетным способом с применением метода Охотина и его уточнения с применением методов Мазурина-Третьяковой-Швайко-Швайковской (МТШ) и Фогеля-Фулчера-Таммана (ФФТ) [1]. Объединенные результаты фотографирования и расчета вязкости представлены на рисунке 1.

Исходя из рисунка, можно выделить следующие стадии вспенивания. В интервале температур до 700 °С оба образца представляют собой спресованный порошок без признаков вспенивания. При снижении вязкости до 10^7 Па•с в

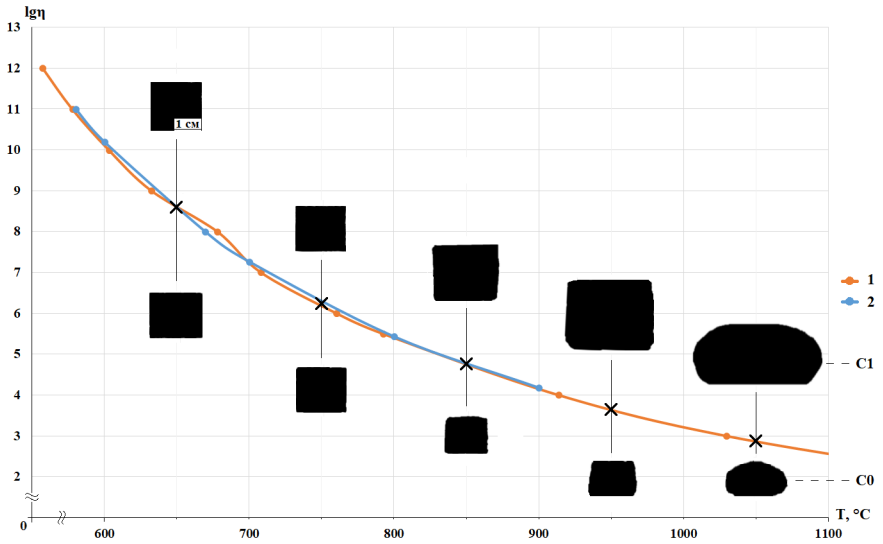


Рис. 1. *Динамика плавления и вспенивания стекломатериалов в зависимости от температуры и вязкости: 1 – расчет по методу МТШ-ФФТ; 2 – расчет по методу Охотина; С0 – состав С0; С1 – состав С1*

материале начинаются процесс сначала твердофазного, а затем жидкофазного спекания, характеризующиеся уменьшением объема образцов. В интервале 750–950 °С в образце пеностекла начинается вспенивания, в то время как модельный образец из чистого стекла продолжает плавиться и уменьшаться в объеме. Наиболее активно вспенивание протекает в интервале 850-950 °С (вязкость $10^{4,5}$–$10^{3,5}$ Па•с). При дальнейшем нагреве и снижении вязкости пена начинает оседать под собственным весом и полностью расплавляется при 1100 °С (вязкость ниже 10^3 Па•с).

Таким образом, можно выделить наиболее важные характеристические температуры, влияющие на вспенивание шихты: температура начала вспенивания (вязкость 10^7 Па•с); температура максимальной интенсивности вспенивания (вязкость 10^4 Па•с); температура начала оседания пены (вязкость 10^3 Па•с).

Работа выполнена при поддержке РНФ, соглашение №21-79-00004.

Список литературы

1. *Жерновая Н. Ф., Павленко З. В. Физико-химические свойства стекол и стекло кристаллических материалов: Учеб. пособие. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000. – 96 с.*

ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

М. Э. Гребнев, П. А. Самойлов, А. О. Сыченко, Н. А. Шевякова, А. В. Мостовщиков
Научный руководитель – д.т.н., профессор отделения естественных наук
Томского политехнического университета А. В. Мостовщиков

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 40, mark18091@gmail.com

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

Актуальность работы подкрепляется широким спектром возможного применения материала, например, в электронике за счет пьезоэффекта, помимо сфер, в которых ГАП уже применяется ежедневно, таких как медицина.

Существуют различные методы получения, все они делятся на следующие типы: гидротермальный синтез, гидролиз фосфатов кальция, спекание твердых фаз, алкоксометод, синтез в водной среде.

В данной работе было принято остановиться на одном из самых первых – синтез в водной среде, по методике Ягай и Аоки (нейтрализации) [1], но при учете некоторых изменений, которые должны повысить чистоту материала и продуктивность процесса.

Синтез проводился по данной последовательности: приготовление исходных растворов – синтез – фильтрация и промывка – сушка и отжиг.

Проведение процесса синтеза проводилось по соответствующей реакции:

$$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O$$

Очевидно, что отличительная особенность данного метода состоит в том, что исключается образование побочных веществ, например, растворимых солей. Это позволяет отбросить очистку целевого продукта и утилизацию выделенных газов и сточных вод.

В отличии от методики в литературе [2] в нашем случае были использованы 8 % раствор ортофосфорной кислоты и 20 % суспензия гидроксида кальция, исключен дополнительный нагрев, перед промывкой раствора был добавлен этап стабилизации при комнатной температуре, а также сам процесс сушки проводился при комнатной температуре.

В этих условиях вероятность того, что сформируется осадок высокочистого гидроксиапатита кальция – максимальна. Для получения мелкодисперсного осадка возможно использование метода химического осаждения в водной среде. А для приближения гранулометрического состава к монодисперсному необходимо обеспечить условия, в которых выражено значительное преобладание скорости образования зародышей

кристаллов над скоростью роста кристаллов. Путем исключения факторов, которые способствуют росту кристаллов (затравок, примесей, ПАВ и др.), а также применения активного перемешивания эти условия были соблюдены. [3]. Так же была разработана установка, которая позволяет осуществлять весь процесс синтеза, которая состоит из реактора, якорной мешалки и механизма подачи кислоты со стабильной частотой.

Посредством регулировки скорости подачи и концентрации раствора фосфорной кислоты появляются возможности для обеспечения полного взаимодействия исходных реагентов и исключения образования побочных фосфатов, что в свою очередь способствует получению осадка стехиометрического состава гидроксиапатита кальция.

С помощью микроскопии был проведен анализ структуры полученного порошка для двух образцов с разным временем сушки подтвердил пористость структуры и показал влияния времени сушки на итоговую структуру (растет количество и степень ограненности частиц).

Далее образцы были подвержены рентгенофазовому анализу, в результате которого было доказано, что оба образца соответствуют кристаллической фазе гидроксиапатита кальция и не содержат в РФА дополнительных рефлексов других фаз, а время сушки непосредственно влияет на процесс кристаллизации.

Список литературы

1. *Tagai H., Aoki H. Precipitation of synthetic hydroxyapatite and sintering of apatite ceramic. Chapter 39, Mechanical properties of biomaterials. – UK: John Willey & Sons, 1987. – P. 213.*
2. *Патент РФ №2104924 Яценко С.П., Сабирзянов Н. А. Способ получения гидроксилапатита. Опубл. 20.02.1998.*
3. *Bouyer E., Gitzhofer P., Boulos M. I. Morphological study of hydroxyapatite, nanocrystal suspension // Journal of Material Science: Materials in Medicine, 2000. – № ll. – P. 523–531.*

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМОЛИЗОМ

М. Э. Гребнев, П. А. Самойлов, А. О. Сыченко, Н. А. Шевякова, А. В. Мостовщиков
Научный руководитель – д.т.н., профессор Отделения естественных наук
Томского политехнического университета А. В. Мостовщиков

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 40, shevyakova_01@list.ru

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

Технологические основы получения субмикронных порошков металлов Ni и Co имеют высокую производительность, не требующую дорогостоящего оборудования.

Получение таких порошков металлов производилось путем термического разложения оксалатов – солей щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$: оксалатов никеля (II) $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, кобальта (II) $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Данный метод был выбран в связи с достаточно простой реализацией. Соли, полученные в результате обменной реакции между сульфатами соответствующих металлов и оксалатом аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ в водном растворе при комнатной температуре в последующем промывали дистиллированной водой и высушивали:

$$NiSO_4 \cdot 7H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 = NiC_2O_4 \cdot 2H_2O\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 5H_2O;$$

$$CoSO_4 \cdot 7H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 = CoC_2O_4 \cdot 2H_2O\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 5H_2O.$$

Следующим этапом являлось прокаливание сухих порошков оксалатов металлов Ni и Co, которые пересыпали в тигли и прокаливали в муфельной печи Тулячка–3У при температуре (350–500 °C), что привело к термическому разложению. Каждый из порошков прокаливался

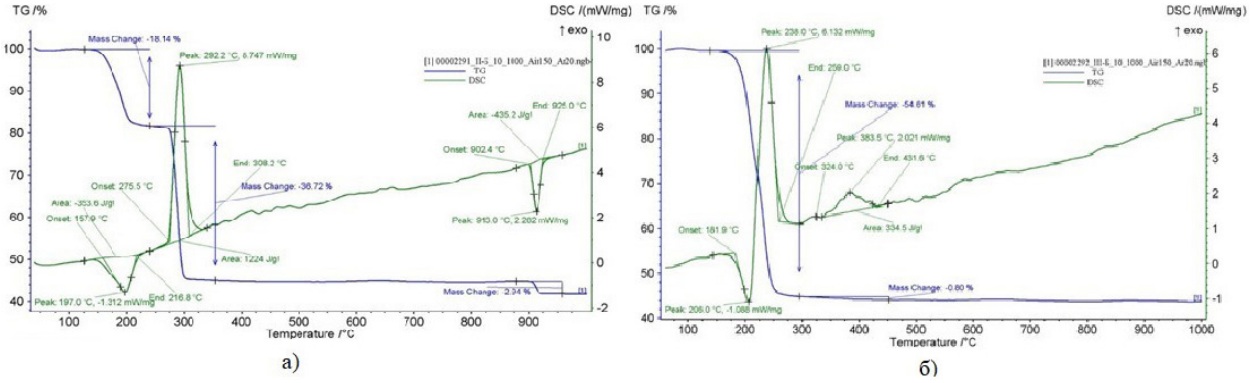


Рис. 1. *Термограммы оксалатов металлов: а – оксалата никеля; б – оксалата кобальта*

10, 20 и 30 минут, с целью определения достаточного времени получения микропорошков.

С помощью термоанализатора SDT Q 600 был произведен термический анализ процесса разложения, путем нагревания образцов, согласно которому наблюдается уменьшение массы, в связи с удалением кристаллизационной воды.

На рисунке 1 представлены термограммы процесса разложения оксалатов металлов.

На основе полученных результатов создается возможность для дальнейшего развития проекта, так как микро- и нанопорошки кобальта и никеля являются одним из составляющих элементов, из которых изготавливаются двухкомпонентные мелкозернистые контакты для полупроводниковых приборов, обладающие высокой жаростойкостью.

Получение практических и теоретических навыков в области анализа физико-химических параметров открывает возможности качественного сбора и обработки получаемых в ходе работы данных, также позволяет на основе этих данных корректировать и совершенствовать технологический процесс.

Список литературы

1. *Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.*
2. *Ильин А. П., Громов А. А., Яблуновский Г. В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва, 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.*
3. *Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – Изд. 2е, исправленное и дополненное. – М.: 2007. – 412–417 с.*

ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ $La_2Ni_{(1-x)}Fe_xMnO_{6\pm\delta}$ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ПРОДУКТОВ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ

П. В. Грекова, Д. Д. Аверкиев

Научный руководитель – д.х.н., доцент О. В. Альмяшева

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет им. В. И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ»

197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, polina219017@gmail.com

Использование материалов со структурой двойных перовскитов в фотовольтаике, в отличии от кремниевых элементов, позволяет значительно упростить получение материалов с заданными свойствами, а также снизить стоимость производства солнечных батарей. Полученная в лабораторных условиях эффективность преобразования энергии (КПД) органо-неорганических перовскитных материалов превышает 26 % [1], что позволяет приблизиться к максимально возможному КПД кремниевых монокристаллов, равному 29,4 % [2]. Однако органические компоненты неустойчивы на открытом воздухе в условиях высокой влажности и при изменении температуры окружающей среды [3]. Поэтому проводятся исследования по получе-

нию сложных оксидов со структурой двойного перовскита с общей формулой $A_2B'B''O_6$ (A – ионы щелочно- или редкоземельных металлов, B',B'' – ионы переходных металлов) [4], для синтеза которых использовались бы доступные методы, а материалы имели бы высокую стабильность на открытом воздухе.

Одним из таких соединений является $La_2Ni_{(1-x)}Fe_xMnO_{6\pm\delta}$ (x = 0; 0,2; 0,4), полученный в ходе исследования методом глицин-нитратного горения прекурсора. Металл-замещение Ni → Fe позволяет улучшить электронные свойства материала и увеличить концентрацию носителей заряда [5, 6]. Прекурсор представляет из себя смесь водных растворов нитрата лантана (III), нитрата никеля (II), нитрата железа, сульфата марганца (II) и глицина (H_2NCH_2COOH), взятых в эквимолярных количествах. Полученный раствор нагревается до полного испарения воды с последующим самовоспламенением.

Метод нанесения наноматериала на проводящую подложку из стекла включает высокотемпературную обработку [7]. Поэтому важно оценить влияние высоких температур на полученные материалы. Была проведена серия опытов с образцами сложных оксидов $La_2Ni_{(1-x)}Fe_xMnO_{6\pm\delta}$ (x = 0; 0,2; 0,4), которые выдерживались на воздухе при температурах 500–1000 °C с шагом 100 °C в течение часа.

Исследование фазового состава образцов проводилось методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (CuKα). Идентификация пиков на дифрактограмме выполнена с использованием пакета Crystallographica Search-Match. Средний размер кристаллитов оценивался по анализу профиля линий рентгеновской дифракции, с использованием формулы Шеррера и пакета программного обеспечения SmartLabStudio III.

В рентгенограммах образцов без температурной обработки помимо пиков, соответствующих двойному перовскиту La_2NiMnO_6 (1532782 COD), наблюдаются рефлексы оксидов металлов, входящих в систему. При температуре 500 °C наблюдаются морфологические изменения структуры образцов, что соответствует увеличению пиков сторонних фаз. Также отмечено, чем выше количество железа в структуре материала, тем менее активны преобразования при данной температуре. При прокаливании при температурах выше 600 °C наблюдается постепенное снижение количества рефлексов сторонних фаз и образование однофазного продукта.

Работа выполнена при поддержке российского научного фонда (проект № 20-63-47016).

Авторы благодарят Инжиниринговый центр Санкт-Петербургского государственного технологического института за предоставленную возможность использования приборной базы и лично Д. П. Даниловича.

Список литературы

1. *Ansari M. I. H., Qurashi A., Nazeeruddin M. K. // J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., 2018. – V. 35. – P. 1.*
2. *Richter A., Hermle M., Glunz S. W. Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells // IEEE Journal of Photovoltaics, Oct 2013. – № 3 (4) . – P. 1184–1191.*
3. *Wang H.-Q., Wang S., Chen L. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 2021. – V. 230. – P. 111278.*
4. *Yin W.-J., Weng B., Ge J. et al. // Energy Environ. Sci., 2019. – V. 12. – P. 442.*
5. *Xu X., Zhong Y., Shao Z. // Trends Chem., 2019. – V. 1. – P. 410.*
6. *Shi J., Gan H., Wang C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc., 2021. – V. 41. – P. 6516.*
7. *Ito S., Chen P., Comte P. et al. // Prog. Photovolt. Res. Appl., 2007. – V. 15. – P. 603.*

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА-186 ДО ВОЛЬФРАМА-186 В ВИДЕ ПОРОШКА

Н. В. Гусев
Научный руководитель – к.х.н, доцент Н. Б. Егоров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, nvg18@tpu.ru

^{186}W является одним из пяти природных изотопов вольфрама, помимо него в смесь входят ^{180}W, ^{182}W, ^{183}W и ^{184}W. Применение данных изотопов самое различное, так, например, для изготовления источников для рентгенофлуоресцентного анализа руд применяется радиоизотоп ^{181}W, который, в свою очередь, получают из ^{180}W. Что же касается ^{186}W, то его используют для наработки радиоизотопа ^{188}W, который является генератором медицинского радиоизотопа ^{188}Re [1].

Гексафторид вольфрама (WF_6) применяется в качестве рабочего вещества при разделении изотопов вольфрама газоцентрифужным методом. После наработки изотопно-обогащенного WF_6 требуется получить из него стабильные изотопы в виде металлического порошка (W) или в виде порошка триоксида (WO_3), которые наиболее пригодны для хранения и дальнейшего использования.

Целью данной работы являлось разработка способа получения металлического ^{186}W из его гексафторида, обогащенного по ^{186}W.

Существует прямой способ получения вольфрама в виде порошка путем восстановления газообразного гексафторида водородом [2], однако применять не особо приемлемо вследствие необходимости использования нескольких аппаратов для восстановления, что приводит к размазыванию продукта.

Известно, что WF_6 при взаимодействии с водой гидролизуется с образованием порошка вольфрамовой кислоты ($WO_3 \cdot nH_2O$, где $n=1$ или 2 в зависимости от температуры проведения реакции гидролиза):

$$WF_6 + (3+n)H_2O \rightarrow WO_3 \cdot nH_2O + 6HF \quad (1)$$

После отделения плавиковой кислоты от вольфрамовой и ее сушки возможно провести процесс ее восстановления при помощи водорода, при этом вольфрам образуется в виде порошка. Недостатком данной схемы является загрязнение вольфрама примесями, адсорбированными из плавиковой кислоты (HF). Поэтому реакцию гидролиза проводили в присутствии аммиака, который нейтрализовал образующуюся плавиковую кислоту.

В круглодонную колбу объемом 2 литра загружали 40 мл аммиачной воды. Раствор замораживали жидким азотом и переконденсировали определенное количество гексафторида вольфрама в реактор. Протекала реакция гидролиза с выделением тепла. Продукты реакции имели белую и желтую окраску и при помощи ИК-спектроскопии были определены как различные модификации вольфрамовой кислоты. При помощи фильтрации отделили вольфрамовую кислоту и далее растворили ее в водном растворе NH_4OH для очистки от примесей. После упаривания раствора были получены кристаллы паравольфрамата аммония, которые были направлены на фильтрацию. Полученный осадок растворяли в концентрированной соляной кислоте (HCl) при нагревании, образовалась вольфрамовая кислота желтой модификации, которую сушили и использовали для получения металлического вольфрама.

В большинстве случаев в промышленности металлический вольфрам получают путем восстановления из вольфрамовой кислоты или из триоксида вольфрама. Восстановление проводят при помощи водорода в интервале температур от 750 до 1000 °C в избытке водорода:

$$H_2WO_4 + 3H_2 \rightarrow W + 4H_2O \quad (2)$$

Данный способ позволяет контролировать химический состав, размер и форму зерен при помощи различных процессов.

Также, возможно получить вольфрам из триоксида используя реакцию восстановления углеродом в интервале температур от 1300 до 1400 °C:

$$WO_3 + 3C \rightarrow W + 3CO \quad (3)$$

Однако, данный процесс применяется реже из-за более высоких температур и частично образующихся карбидов вольфрама (WC). В связи с этим, при разработке способа получения изотопно-обогащенного вольфрама, был использован водородный метод восстановления.

По разработанному способу был получен порошок металлического ^{186}W с химической чистотой выше 99,9 % и размерами частиц ~1,5 мкм.

Список литературы

1. *Баранов В. Ю. Изотопы: свойства, получение, применение. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 728 с.*
2. *Красовский А. И., Чужко Р. К., Трегулов В. Р., Балаховский О. А. Фторидный процесс получения вольфрама. – М.: Наука, 1981. – 261 с.*
3. *Агте К., Вацек И. Вольфрам и молибден. – М.: Энергия, 1964. – 443 с.*

О МИКРОМОРФОЛОГИИ СМЕШАННОГО СУЛЬФИДА ZnIn

М. А. Дауренбек
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. А. Бакибаев

НАО Таразский региональный университет имени М. Х. Дулати
Республика Казахстан, г. Тараз, ул. Сулейменова, 7, 080012, mdaurenbek@mail.ru

Известно, что для изучения микроморфологии образца исследуемого материала необходимы сведения о форме, размерах частиц и их микроагрегатах, типах контактов, взаимной ориентации частиц в пространстве и др. Подобные

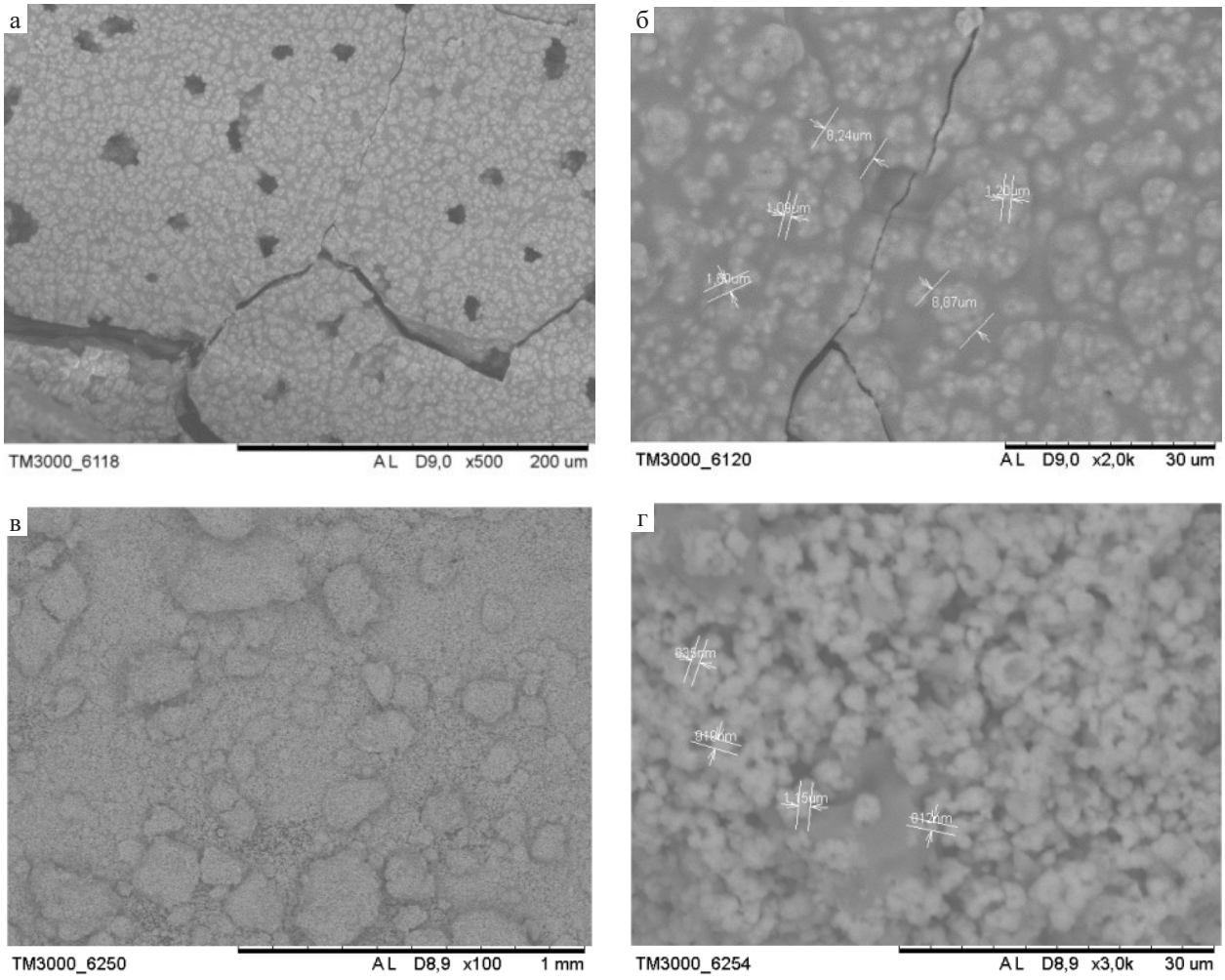


Рис. 1. *Электронные микрофотографии поверхности образца полученного сульфида при различном увеличении: а ×500; б ×2,0к; в ×100; г ×3,0к*

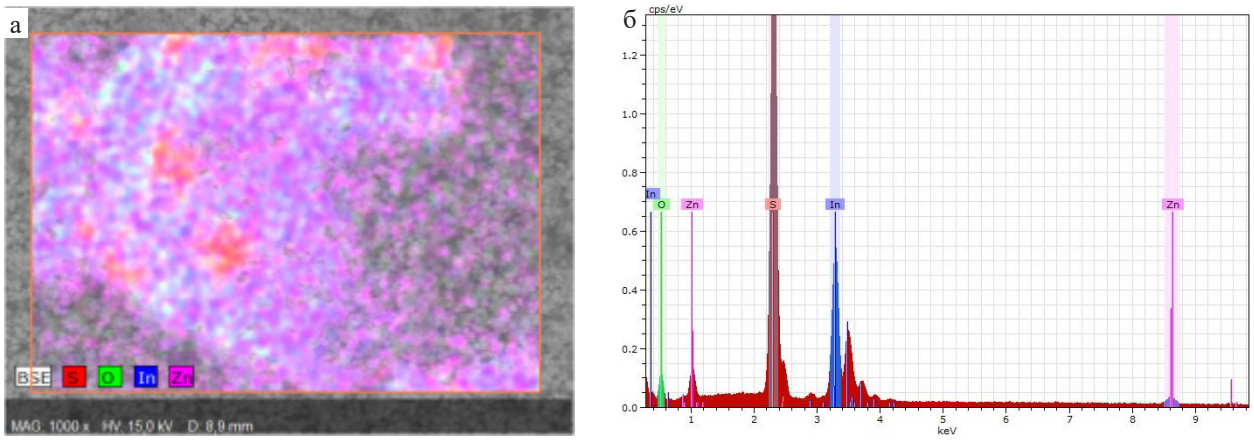


Рис. 2. *Электронные микрофотографии при увеличении ×1000: а – элементов образца; б – спектр распределения элементов в образце*

закономерности в значительной степени влияют на свойства материала.

В работе представлены данные о микроморфологии образцов комплексного сульфида ZnIn, полученного по методике химического осаждения из водного раствора, разработанной совместно с учёными ТГУ [1]. Методика отличается простотой, экономичностью, а также возможностью получения конденсатов с контролируемыми структурными свойствами.

Морфологические особенности образцов исследовались с помощью энергодисперсионного спектрометра Quantax 70 [2].

На рисунке 1 представлены микрофотографии, где зафиксированы размеры частиц и микроагрегатов полученного сульфида при различном увеличении.

На рисунке 2 представлены: а – электронная микрофотография элементов образца и б – спектр распределения элементов в образце.

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа в данном образце оксида цинка очень мало, что говорит о том, что хлорид цинка не разложился и в процессе промывания водой перешёл в маточный раствор.

Микрофотографии поверхностей полученных образцов представлены на рисунке 1, где указаны размеры, взаимная ориентация и форма частиц и микроагрегатов.

Дальнейшее изучение микроморфологии позволит получить необходимую информацию для объяснения уникальных физико-химических свойств данного материала.

Список литературы

1. *Дауренбек М. А., Бакибаев А. А. // Материалы XXII Международной научно – практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», 2021. – № 1. – С. 47–48.*
2. *Дауренбек М. А., Мажибаев А. К. // Сборник научных трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», 2020. – № 2. – С. 65–67.*

СВОЙСТВА ГЕОПОЛИМЕРНОГО ЦЕМЕНТА

Е. А. Дмитриева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Потапова
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, ekaterina.dmitriewa2010@yandex.ru

Известно, что при производстве 1 т цемента в атмосферу выделяется около 620 кг углекислого газа (CO_2). Данный газ играет большую роль в формировании парникового эффекта. По данным за 2020 г. только в России выпустили около 56 млн. т цемента [1]. Колоссальные выбросы CO_2 напрямую связаны с технологией производства портландцемента.

Чтобы снизить данный показатель, ученые по всему миру используют новые материалы,

оборудование, технологии при производстве цемента. Так, например, бесцементные бетоны были известны человечеству еще в середине прошлого столетия, но так и не получили должного распространения [2].

К бесклинкерным вяжущим часто относят геополимерные цементы. Они требуют минимальное преобразование природных геологических материалов и промышленных продуктов, при этом значительно сокращая углеродный след.

В связи с этим, были изучены составы геополимерных цементов, в составе которых содержатся модифицированные щелочными растворами термоактивированные алюмосиликаты. Множество исследований, проведенных ранее [3], доказали эффективность применения термообработанных глин в качестве активной минеральной добавки в цемент.

На пути исследований по получению бесклинкерных вяжущих, проведен ряд экспериментов, в которых алюмосиликаты перед термоактивацией обрабатывались 1М растворами щелочей – NaOH и KOH. В водных растворах щелочей глина набухает, происходит увеличение межслоевых расстояний. При термообработке алюмосиликатов в диапазоне температур от 700 до 850 °С в присутствии растворов щелочей наблюдались процессы дегидратирования и дегидроксилирования, в результате чего в межслоевом пространстве алюмосиликатов образуются металлооксидные кластеры. Эти кластеры препятствуют сближению слоев, образуя устойчивую структуру.

Термоактивированные щелочами алюмосиликаты были изучены с помощью рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии.

Помимо этого, была исследована пуццоланическая активность термоактивированных глин.

Установлено, что максимальной активностью характеризуется глина, термоактивированная 1М раствором NaOH – 427 мг/г добавки ($T_{обж}$=800 °С, $\tau_{обж}$=60 мин), похожие показатели для глины, термоактивированной 1М раствором KOH – 390 мг/г добавки ($T_{обж}$=800 °С, $\tau_{обж}$=60 мин).

Чтобы подтвердить полученные данные, исследована прочность портландцемента с частичной заменой клинкера на термоактивированные щелочами глины (рисунок). Установлено, что максимальной прочностью характеризуется состав с термоактивированной раствором NaOH глиной – 40,5 МПа при изгибе, 79,3 МПа при сжатии.

Таким образом, необходимость дальнейшего изучения термоактивации глин – одно из перспективных направлений в технологии производства вяжущих веществ. Добавки-активаторы способны увеличить активность алюмосиликатов, что положительно скажется на свойствах цемента.

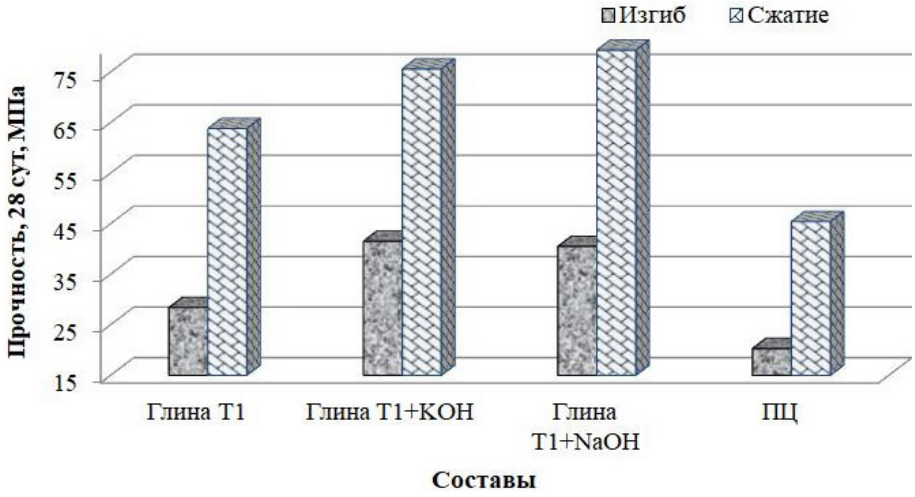


Рис. 1. *Прочность геополимерного цемента на 28 сут твердения*

Список литературы

1. *Василик Г. Ю., Еремина Е. М. Цементная промышленность России в 2020 году // Цемент и его применение, 2020. – № 6. – С. 22–33.*
2. *Дудников А. Г., Дудникова М. С., Реджани А. Геополимерный бетон и его применение // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2018. – №1–2. – С. 38–45.*
3. *Dmitrieva E., Potapova E. The effect of heat-treated polymineral clays on the properties of Portland cement paste // Materials Today: Proceedings, 2021. – Vol. 38 (№ 4). – P. 1663–1168.*

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗВОДНОГО ХЛОРИДА ИТТРИЯ МЕТОДОМ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ХЛОРИРОВАНИЯ

Т. В. Добрынина, А. А. Курбаков, А. А. Пономарчук, Н. А. Короткова, А. А. Сорокина
Научный руководитель – начальник лаборатории С. А. Василенко

АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»
111524, Россия, г. Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1, TVDobrynina@rosatom.ru

Хлорид иттрия применяется как эффективный катализатор при синтезе лекарственных препаратов и синтезе металлоорганических соединений [1]. Сложностью синтеза безводного хлорида иттрия является его склонность к гидролизу и образованию устойчивого соединения – оксихлорида иттрия.

Цель настоящей работы – получение в лабораторных условиях безводного хлорида иттрия с минимально возможным содержанием кислородсодержащих соединений.

Для получения хлорида иттрия был выбран метод конверсии оксида иттрия парами тетрахлорида углерода. Установка хлорирования включала в себя реактор, герметично закрываемый фторопластовой крышкой с двумя отверстиями для подачи паров CCl_4 и отходящих газов. В реактор насыпали оксид иттрия и помещали его в печь. Хлорирование вели в интервале температур 400–700 °С парами тетрахлорида углерода, подачу которого осуществляли через входную трубку в реакционную зону [2].

Эффективность хлорирования оценивали по приросту массы твердого вещества в реакторе после реакции и сравнению его с теоретическим приростом массы по уравнению (1)

$$2Y_2O_3 + 3CCl_4 = 4YCl_3 + 3CO_2 \qquad (1)$$

Установлено, что хлорирование идет на 55 %, далее скорость реакции значительно уменьшается (рис. 1). По расчетам, данный при-

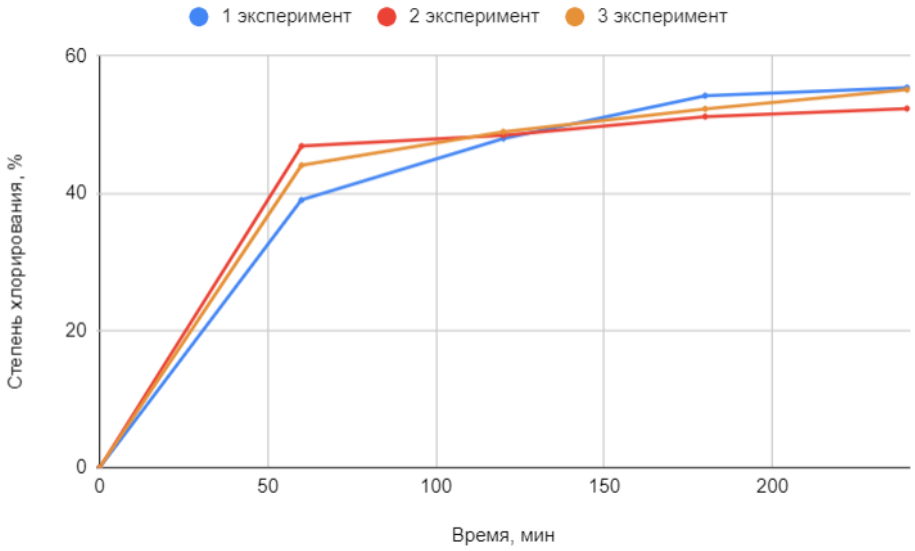


Рис. 1. *Зависимость степени хлорирования от времени*

рост массы соответствует полной конверсии оксида в оксихлорид с примесью хлорида, что позволяет сделать вывод о ступенчатом механизме реакции с промежуточным устойчивым соединением YOCl.

Был опробован метод хлорирования полученного на предыдущей стадии вещества газообразным хлором в присутствии угля при более высокой температуре. Полученный полупродукт смешивали с углеродом. Шихту помещали в реактор и через входную трубку подавали хлор (рис. 2). В ходе реакции образовывался расплав хлорида иттрия и стекал вниз через фильтр, тем самым очищаясь от примесей оксисоединений и угля практически полностью. В лабораторных условиях была достигнута производительность по продукту – 800 г в день, выход реакции по хлору до 77 % от теоретической.

Основным преимуществом двухступенчатого хлорирования является снижение расхода дорогостоящего высокочистого хлора.

В случае наличия остаточных примесей оксихлорида иттрия и угля в слитке хлорида иттрия, они могут быть удалены дистилляцией в вакууме при давлении 0,13 Па и температуре 900–1100 °С с выходом годного продукта не менее 95 % [3].

Таким образом, разработана лабораторная технология получения хлорида иттрия с минимально возможным содержанием кислородсодержащих соединений и наработан хлорид иттрия чистотой не менее 99,99 масс. % по металлическим примесям в количестве 3 кг.

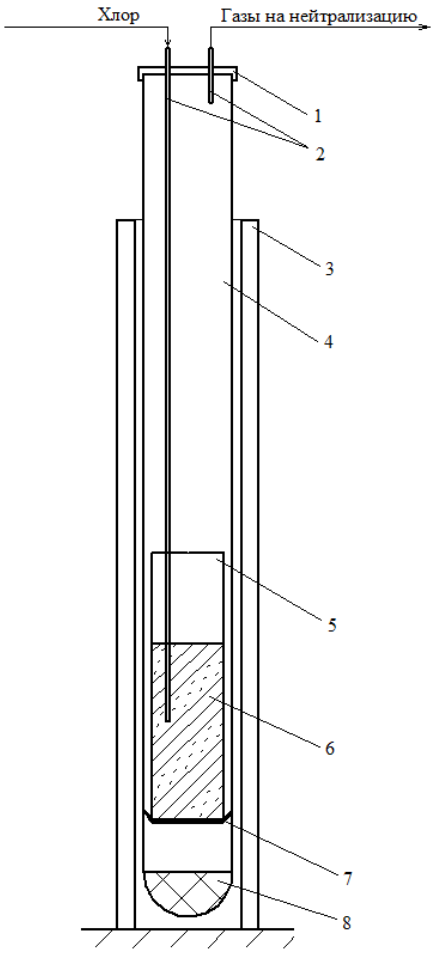


Рис. 2. *Схема лабораторной установки хлорирования оксида иттрия хлором в присутствии углерода*

1 – фторопластовая крышка; 2 – трубки входа и выхода; 3 – печь; 4 – реактор; 5 – хлоратор; 6 – шихта; 7 – фильтр; 8 – продукт.

Список литературы

1. *Буланова А. В., Юдина Е. П. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия», 2018. – Т. 10. – № 3. – С. 46–50.*
2. *Ревзин Г. Е. // Методы получения химических реактивов и препаратов, 1967. – Выпуск 16. – С. 124–129.*
3. *Коровин С. С., Зимина Г. В., Резник А. М. и др. Редкие и рассеянные элементы. Под ред. С. С. Коровина. – М.: Химия и технология, 1996. – Книга 1. – 376 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

И. В. Дудихина, Е. А. Исаева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. Б. Егоров

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ivd17@tpu.ru

Фотохимическому разложению водных растворов, содержащих тиосульфат-ион ($S_2O_3^{2-}$) посвящено немало работ, но, несмотря на это, данный процесс все еще недостаточно изучен. Его исследование представляет интерес для систем фотогенерирующих водород [1], а также как сульфидирующий реагент, в присутствии которого при

УФ-облучении происходит образование наноколлоидных сульфидов металлов, обладающих размерными эффектами, что позволяет их использовать в фотокатализе, оптоэлектронике и медицине [2].

В данной работе мы исследовали продукты фотораспада водных растворов $Na_2S_2O_3$ и условия их образования. Для изучения фотолиза водных растворов $Na_2S_2O_3$ в качестве источников УФ-излучения использовали эксилампы KrBr, KrCl и XeBr. Облучение приводит к образованию в растворе бледно-желтой взвести. При использовании эксилампы KrCl ($\lambda_{max} = 222$ нм) в облученном растворе регистрируется наибольшая концентрация продуктов фотолиза. Поэтому в дальнейших исследованиях УФ-облучение водных растворов, содержащих $Na_2S_2O_3$, осуществляли с использованием этой лампы.

Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Evolution 600 в 1 см кварцевой кювете. Электронный спектр поглощения $S_2O_3^{2-}$ содержит три типа полос поглощения. Поглощение в диапазоне 240 нм (полоса А), полоса с максимумом при 215 нм (полоса В) и полоса при < 200 нм (полоса С).

При УФ-облучении растворов $Na_2S_2O_3$ с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л полоса В полностью исчезает, а при фотолизе растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в спектрах появляется поглощение в области 300 нм, которое с увеличением времени фотолиза нарастает. Пик поглощения при этом постепенно смещается до 350 нм.

С использованием н-гексана из фотолита была экстрагирована элементная сера (S). Это позволило сделать вывод, что образующимся при фотолизе твердофазным продуктом, поглощающим в области от 300 до 350 нм, является золь, содержащий S. Также обнаружено, что образование золя S в инертной среде не происходит. Это указывает, что кислород является участником фотохимического процесса, но его роль пока не известна и ее еще предстоит выяснить. Однако, уже очевидно, что кислород важен для образования коллоидной серы.

Исследование ИК-спектров $Na_2S_2O_3$ до и после фотолиза осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения. Анализ полученных спектров показал, что в процессе фотолиза в растворе образуются и накапливаются тетратионат-ионы ($S_4O_6^{2-}$). Их образование, по всей видимости, происходит по реакциям, предложенным в работе [3]:

$$S_2O_3^{2-} \xrightarrow{h\upsilon} S_2O_3^{-} + \bar{e}_{aq} \quad (1)$$

$$2S_2O_3^{-} \rightarrow S_4O_6^{2-} \quad (2)$$

Растворение хлорида кальция в растворе $Na_2S_2O_3$ после УФ-облучения приводит к образованию сульфата кальция, что свидетельствует об образовании сульфат-ионов ($S_2O_3^{2-}$) в процессе фотолиза $Na_2S_2O_3$.

Измерения pH раствора при фотолизе водных растворов $Na_2S_2O_3$ осуществляли на иономере inoLab pH 740 с использованием комбинированного электрода Sentix 81. Исследования показали, что при УФ-облучении в растворе происходит образование ионов водорода (H^+) и появление золя S связано с подкислением раствора.

Для определения значения pH, при котором начинается фоторазложение $Na_2S_2O_3$ с образованием золя S, были приготовлены растворы $Na_2S_2O_3$ с различными значениями pH. Для этого использовали фосфатные буферные растворы со значениями pH от 4,8 до 8. Исследование показало, что разложение $Na_2S_2O_3$ начинается при pH ниже 6 и с уменьшением pH исходного раствора $Na_2S_2O_3$ количество образующегося золя S в фотолизованном растворе $Na_2S_2O_3$ возрастает.

Таким образом продуктами фотолиза $Na_2S_2O_3$ являются H^+, $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-} и коллоидная S, образующаяся при pH меньше 6. Фотолиз

$Na_2S_2O_3$ в водных растворах можно представить общей схемой:

$$7Na_2S_2O_3 + 2H_2O + 7{,}5O_2 \xrightarrow{h\upsilon} \xrightarrow{h\upsilon} 5Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6 + 2NaHSO_4 + H_2SO_4 + 2S \quad (3)$$

Также сделано предположение, что в условиях фотолиза формируется коллоидная S, которая может быть аналогом золя Раффо, состоящим в основном из полимерной серы и политионовых кислот [4].

Список литературы

1. *Borgarello E., Desilvestro J., Grätzel M., Pellizetti E. // Helv. Chim. Acta., 1983. – V. 66. – P. 1827–1834.*
2. *Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. Полупроводниковые наноструктуры сульфидов свинца, кадмия и серебра. – М.: Физматлит, 2018. – 428 с.*
3. *Sperling R., Treinin A. // J. Phys. Chem., 1964. – V. 68. – № 4. – P. 897–903.*
4. *Steudel R., Gobel T., Holdt G. // Z. Naturforsch, 1988. – 43b. – P. 203–218.*

ИЗУЧЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II) С N-ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

К. П. Духовников
Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой «Химия и химическая технология» О. Г. Шакирова

Комсомольский-на-Амуре государственный университет
681013, Россия, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, hiht@knastu.ru

Электрохимию комплексов начали изучать лишь в последнее десятилетие и, оказалось, что они обладают достаточно большим значением коэффициента Зеебека S_e (~1–2 мВ•К$^{-1}$, т. е. примерно в 5–10 раз выше, чем у термоэлектрических материалов на основе полупроводников), что делает их весьма перспективными материалами – кандидатами для применения в качестве термоэлектрохимических ячеек (TECs).

В некоторых комплексах железа (II) наблюдается явление изменения спинового состояния под воздействием внешних условий (изменение температуры, давления, облучение светом и др). При изменении мультиплетности центрального атома металла в комплексе изменяются все основные молекулярные параметры соединения: расстояния металл – лиганд, валентные углы, структура электронных уровней, колебательные частоты. Следовательно, при помощи химического дизайна соединений можно добиться увеличения термоэлектрохимического показателя качества TECs.

Цель работы – электрохимическое исследование гальванических элементов на основе солей и комплексов 3d-металлов и расчет термодинамических параметров протекающей в них химической реакции.

В данной работе был собран гальванический элемент, согласно схеме:

$$(-)\ Ag^0, AgCl\,|\,Cl^-\,||\,[Fe(HC(pz)_3)_2]^{3+}, [Fe(HC(pz)_3)_2]^{2+}\,|\,Pt\ (+)$$

Собранный гальванический элемент выдерживали в термостате при нагревании/охлаждении в течение 30 мин и измеряли его электродвижущую силу (ЭДС). Затем, нагрев/охлаждение прекращали и при изменении температуры на 2 °С вновь измеряли ЭДС. Потенциометрические исследования в интервале температур от 20 до 90 °С выявили прямолинейную зависимость ЭДС гальванических элементов на основе изучаемых комплексов от температуры (рисунок 1).

Измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента и ее температурного коэффициента позволяют определить ряд важнейших термодинамических характеристик химической реакции, протекающей в гальваническом элементе: ΔH, ΔS и коэффициент Зеебека.

Для окислительно-восстановительной ионной пары электролита $[Fe^{II/III}(HC(pz)_3)_2]$ найдены высокие значения $S_e = 0{,}9–1{,}7$ мВ•К$^{-1}$ в зависимости от внешнесферного аниона.

Авторы работы [1] сообщают, что выходная мощность установки с использованием подоб-

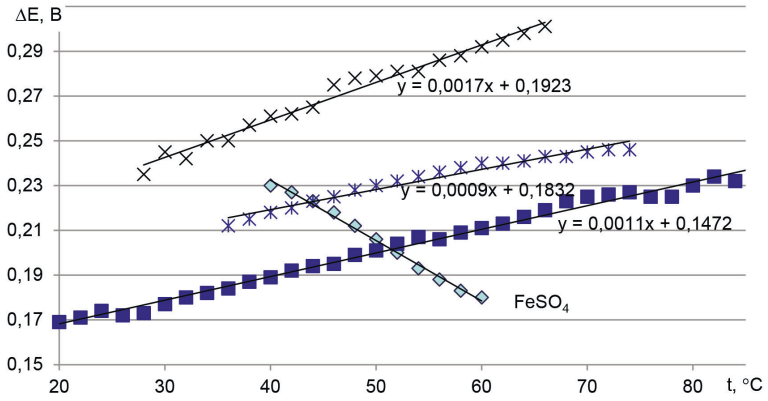


Рис. 1. *Потенциометрия водных растворов комплексов и соли FeSO4 (при концентрации 10^{-5}–10^{-6} М и скорости нагрева 1 °С/мин на Pt vs Ag/AgCl)*

(■) – $[Fe(HC(pz)_3)_2](C_{10}H_7SO_3)_2$; (×) – $[Fe(HC(pz)_3)_2](C_{12}H_{25}SO_4)_2$; (Ж) – $[Fe(HC(pz)_3)_2](CF_3SO_3)_2$; (◊) – $FeSO_4$

ной ячейки на основе комплексов кобальта находится в диапазоне 0,05–0,25 мВт • м$^{-2}$.

Таким образом, показано, что семейство SCO-комплексов перспективно к использованию с целью достижения максимального показателя качества TECs. Направленный дизайн SCO-комплексов позволяет одновременно увеличивать коэффициент Зеебека и ионную проводимость.

Список литературы

1. *Abraham T. J., Macfarlane D. R., Pringle J. M. Seebeck coefficients in ionic liquids-prospects for thermo-electrochemical cells // Chem. Comm., 2011. – V. 47. – P. 6260–6262. – DOI: 10.1039/c1cc11501d.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦАРСКОВОДОЧНОГО РАСТВОРЕНИЯ ПЛАТИНОРОДИЕВОГО СПЛАВА

А. В. Егошина
Научный руководитель – Р. Г. Калинин

ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»
660123, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд 1
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, A.Egoshina@krastsvetmet.ru

Сплавы на основе благородных металлов нашли широкое применение в промышленности. Из-за своих уникальных свойств, помимо ювелирного дела, их применяют в электротехнике, для изготовления лабораторной посуды и термопар, в качестве катализаторов и коррозионностойких защитных покрытий.

Примером двухкомпонентного сплава является сплав, состоящий из платины и родия. Образование твердого раствора между платиной и родием придает сплаву такие свойства как: высокая коррозионная стойкость, повышенная жаростойкость и жаропрочность, механическая стойкость и износостойкость. Сплав характеризуются прекрасным сопротивлением ползучести при температурах выше 1000 °С, что в значительной степени определило его широкое применение в стекольной промышленности.

Однако запасы металлов платиновой группы ограниченны. По оценке разных экспертов кризис в добыче мпг может наступить через 40–60 лет [1]. Поэтому исследования по переработке изделий, основой которых являются такие сплавы и вторичное использование платины и родия, являются актуальными.

В данной работе проводились исследование двухкомпонентного сплава составом $PtRh_{15}$ и $PtRh_5$.

Путь переработки сплавов начинается со стадии вскрытия. В чистом виде платина растворяется в царской водке и в процессе гидрохлорирования. Однако добавление родия придает сплаву устойчивость к агрессивным средам.

Для перевода металлов в ионную форму проводили сравнение различных окислительных систем. Установлено, что при гидрохлорировании сплава $PtRh_{15}$ вскрытие материала происходит на 60 %, тогда как при царсководочном растворении вскрытие составляет 72 %.

В результате лабораторных исследований было изменено традиционное соотношение соляной и азотной кислот при царсководочном растворении сплава. Так вскрытие сплава $PtRh_{15в}$ в системе соляная и азотная кислота, взятых в соотношениях 4,8 : 1 позволило увеличить вскрытие материала до 84,7 %. Помимо этого, в данную систему была добавлена вода. Ее соотношение составило 25 % от объема соляной кислоты.

Снятые кинетические кривые в координатах «концентрация элемента – время» позволили определить оптимальное время растворения каждого сплава. Было замечено, что доля родия в сплаве меняет характер кинетической прямой растворения. При растворении сплава с долей родия 15 %, характер зависимостей имеет прямолинейный характер. Тогда как при растворении сплава с долей родия 5 % зависимость изменения концентрации каждого элемента от времени описывается полиноминальной зависимостью 3 и 2 степени для платины и родия, соответственно.

Для сокращения времени растворения и увеличения процента вскрытия, была проведена механоактивация в планерной мельнице ФГО-2С. Измельчение в ударном, ударно-истирательном или истирательном режимах приводит к накоплению структурных дефектов, увеличению кривизны поверхности, что влияет на их химическую активность.

Было показано, что механоактивация положительно влияет на ускорение времени растворения. На рисунке 1 видно, что царсководочное растворение механоактивированного сплава $PtRh_{15}$ происходит за 1 час, тогда как на растворение сплава без механоактивации необходимо более 9 часов.

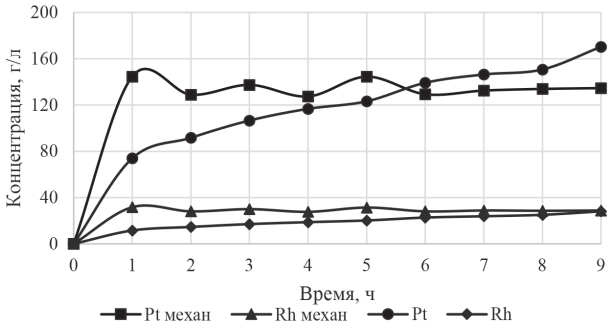


Рис. 1. *Изменение концентраций в процессе царксководочного растворения сплавов*

Список литературы

1. *U. S. Geological Survey // Mineral commodity summaries 2021, 2021. – 200 p.*

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

Д. С. Жаворонков, И. А. Марченко

Научный руководитель – ассистент кафедры И. В. Корчунов

Кафедра Химической технологии композиционных и вяжущих материалов
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20 стр.4, dm-javoron@mail.ru

Введение. Минеральные добавки, применительно к цементным вяжущим, получаемые из природного или техногенного сырья, представляют собой тонкодисперсную твердую фазу, используемую для уменьшения доли клинкера в цементе и предания специальных свойств. Тонкомолотые минеральные добавки (или микронаполнители), в зависимости от их состава, химической активности и преобладающего механизма действия могут по-разному сказываться на свойствах цементного камня и бетона [1].

В рамках данного исследования предполагается, что в присутствии микронаполнителей, гранулы которого, ввиду меньшего диаметра, размещаются между частицами цемента, происходит формирование структуры цементного камня с меньшими размерами капиллярных пор, по сравнению со структурой без наполните-

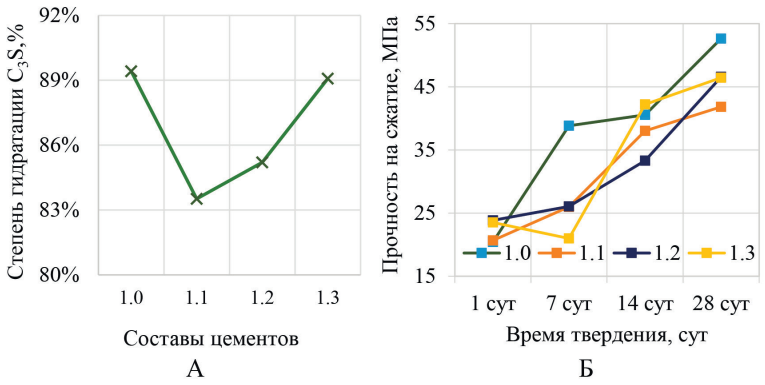


Рис. 1. *Влияние содержания добавок-микронаполнителей на степень гидратации цементного камня (А) и на прочность цементного камня (Б)*

ля [2]. В частности, такой эффект наблюдается за счет ускорения процесса гидратации.

Экспериментальная часть. В качестве материала исследования был использован портландцемент ЦЕМ I 52,5Н ГОСТ 31108-2020 производства Филиала «ХайдельбергЦемент Рус» в п. Новогуровском. В роли добавок-микронаполнителей использовали известняк Щуровского месторождения с содержанием $CaCO_3$ равном 93,72 %. И доменный гранулированный шлак (ДГШ) ПАО «НЛМК». Удельная поверхность добавок составила 4500 см^2/г. Исследуемые составы имели следующие условные обозначения: 1,0 – бездобавочный портландцемент (ПЦ), 1,1 – ПЦ + 10 % известняка (И) + 5% ДГШ, 1,2–1,1 – ПЦ + 10 % И + 10 % ДГШ, 1,2 – ПЦ + 10 % И + 15 % ДГШ.

В ходе исследования удалось установить зависимость степени гидратации цементного камня от содержания указанных минеральных модификаторов (Рисунок 1А). Степень гидратации определяли по содержанию в системе $Ca(OH)_2$ (один из основных продуктов гидратации C_3S) к 28 суткам твердения. Определение проводили путем обжига навески цементного камня, просеянной через сито 016 мм при 600 °С до постоянной массы. По потерям массы отделившихся молекул воды исходя из стехиометрии по мольным соотношениям было рассчитано содержание портландита в цементном камне (с учетом потерь при прокаливании для известняка и ДГШ при этой же температуре). Динамика набора прочности исследуемых составов отражена на рисунке 1Б.

Из экспериментальных данных можно сделать вывод, что с увеличением содержания мелкодисперсных частиц шлака, наблюдается увеличение степени гидратации C_3S с 83,5 до 89,4 %. Таким образом, превосходство бездобавочного состава портландцемента в прочности на 28 сутки (54,1 МПа), по сравнению с составами 1,2 и 1,3 с долей замещения клинкерной составляющей 20 и 25 % (46,8 МПа), соответственно, выглядит не столь значительным.

В ходе исследования было установлено, что компенсация прочностных характеристик добавочных цементов происходит за счет интенсификации в них процесса образования гидратных фаз цементного камня (в том числе гидросиликаты кальция, также образующиеся при гидратации алита).

Список литературы

1. *Amran M. et al. Slag uses in making an ecofriendly and sustainable concrete: A review // Construction and Building Materials, 2021. – Vol. 272. – P. 121942.*
3. *Korchunov I. V., Dmitrieva E. A., Potapova E. N. Structural features of a cement matrix modified with additives of sedimentary origin // Materials Science and Engineering, 2021. – Vol. 1083. – Issue 1. – P. 012033.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНЫХ NI- И ПОЛИОКСОМОЛИБДАТ- СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Н. Жиров
Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник А. С. Акимов
ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 4, canc@ipc.tsc.ru

Министерством энергетики РФ Приказом от 31 марта 2015 г. №210 утвержден план мероприятий по импортозамещению в нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности Российской Федерации, в соответствии с которым необходимо значительно уменьшить использование произведенных за рубежом катализаторов к 2020–2025 годам. Таким образом исследование и разработка новых катализаторов для гидрогенизационных процессов (гидрокрекинг, гидрочистка и т. д.) является исключительно актуальной задачей [1–2].

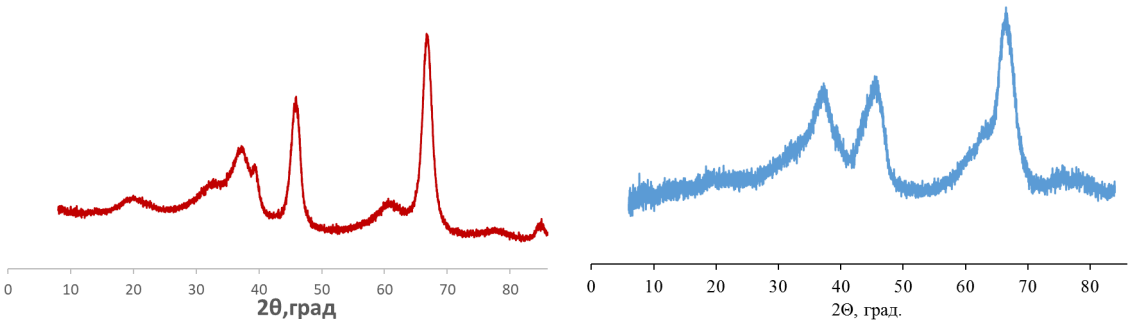
Цель данной работы – синтез и исследование физико-химическими методами каталитических систем на основе Ni- и полиоксомолибдат-содержащих каталитических систем.

Для синтеза каталитических систем использовали следующие реактивы и соединения: спирт этиловый (х. ч.), гексаакванитрат никеля (ч. д. а.), полиоксомолибдатное соединение (оригинальная методика синтеза описана в работе [3]). Для приготовления носителя использовали псевдобемит производства ИСХЗК (г. Ишимбай, Россия).

Полученные каталитические системы были исследованы методом рентгенофазового анализа (рис. 1). На дифрактограммах образцов фиксируется набор рефлексов 2Θ=20,2°; 37,14°; 45,70°; 66,78° соответствующий фазе кубического оксида алюминия (γ-Al_2O_3).

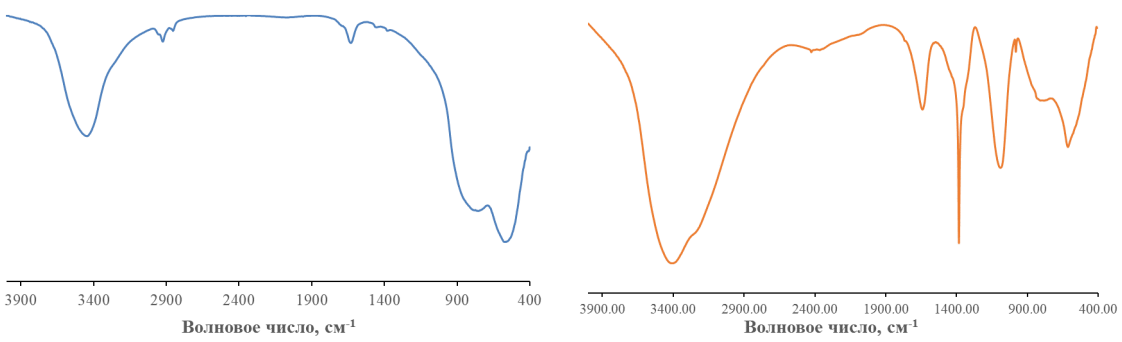
ИК-спектроскопические исследования (рис. 2) показали наличие полос поглощения, характерных для алюминия в составе γ-Al_2O_3 координированного в тетраэдрической форме (810; 777,3; 753,2; 749,2 $см^{-1}$).

В результате работы были синтезированы Ni- и Mo-содержащие каталитические системы. Отличительной особенностью их получения



а) исходный Al_2O_3 б) каталитическая система Ni-Mo

Рис. 1. *Дифрактограммы образцов*



а) исходный Al_2O_3 б) каталитическая система Ni-Mo

Рис. 2. *ИК-спектры образцов*

было использование полиоксомолибдатов в качестве источника Mo. Синтезированные каталитические системы были охарактеризованы набором физико-химических методов исследования (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия и т. д.).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти (проект №121031200182-5), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. *Полищук Ю. М., Ященко И. Г. Высоковязкие нефти: анализ пространственных и временных изменений физико-химических свойств// Нефтегазовое дело, 2006 г. – Т. 4. – № 1. – С. 27–34.*
2. *Дик П. П. Дисс. ... канд. хим. наук, Новосибирск: Институт катализа им. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2016. – С. 136.*
3. *A. S. Akimov, N. N. Sviridenko, M. A. Morozov, T. V. Petrenko, S. P. Zhuravkov, S. O. Kazantsev, S. V. Panin. Processing of heavy residual feedstock on Mo/Al_2O_3-catalytic systems obtained using polyoxomolybdate compounds // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2019. – P. 597.*

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИОДЗАМЕЩЁННЫХ ТЕРЕ- И ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

А. С. Загузин[1,2]
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. С. А. Адонин[1,2]

[1]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, http://www.niic.nsc.ru

[2]Южно-Уральский государственный университет
454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, info@susu.ru

Изучение металлорганических координационных полимеров (МОКП) активно продолжается на протяжение последних двух десятилетий. Благодаря своим свойствам они находят применение в сорбции и хранении газов, различных сенсорных устройствах, катализе и др. Важной задачей является поиск новых «строительных блоков» для МОКП. Можно предположить, что использование строительных блоков, способных к образованию галогенной связи может быть перспективным подходом к решению ряда задач. Во-первых, это сорбция дииода, представляющая интерес с точки зрения эффективного удаления радиоактивного ^{131}I. Во-вторых, это селективная сорбция галогенорганических соединений, многие из которых (1,2-дихлорэтан, полихлорированные бифенилы и др.) являются опасными полютантами.

В данной работе нами был синтезирован ряд МОКП на основе иодзамещенных дикарбоновых кислот – 2-иодтерефталевой (2-I-bdc) и 5-иодизофталевой (5-I-ipa): $[Zn_2(2\text{-I-bdc})_2dabco]$ (**1**) (dabco = 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан), $[M_2(2\text{-I-bdc})_2bpe]$ (M = Zn (**2**), Co (**3**)) (bpe = 1,2-бис(4-пиридил)этан), [Zn(2-I-bdc)(ThioTerPy)] (ThioTerPy = 4`-(тиофен-2-ил)-4,2`:6`,4``-терпиридин) (**4**), [Zn(5-I-ipa)] (**5**). Полученные соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов. Изучена селективность сорбции синтезированных МОКП по отношению к смесям органических субстратов, а также их способность сорбировать дииод (I_2) из газовой фазы [1–3].

Благодарности – Данная работа была поддержана грантом РНФ 21-73-20019.

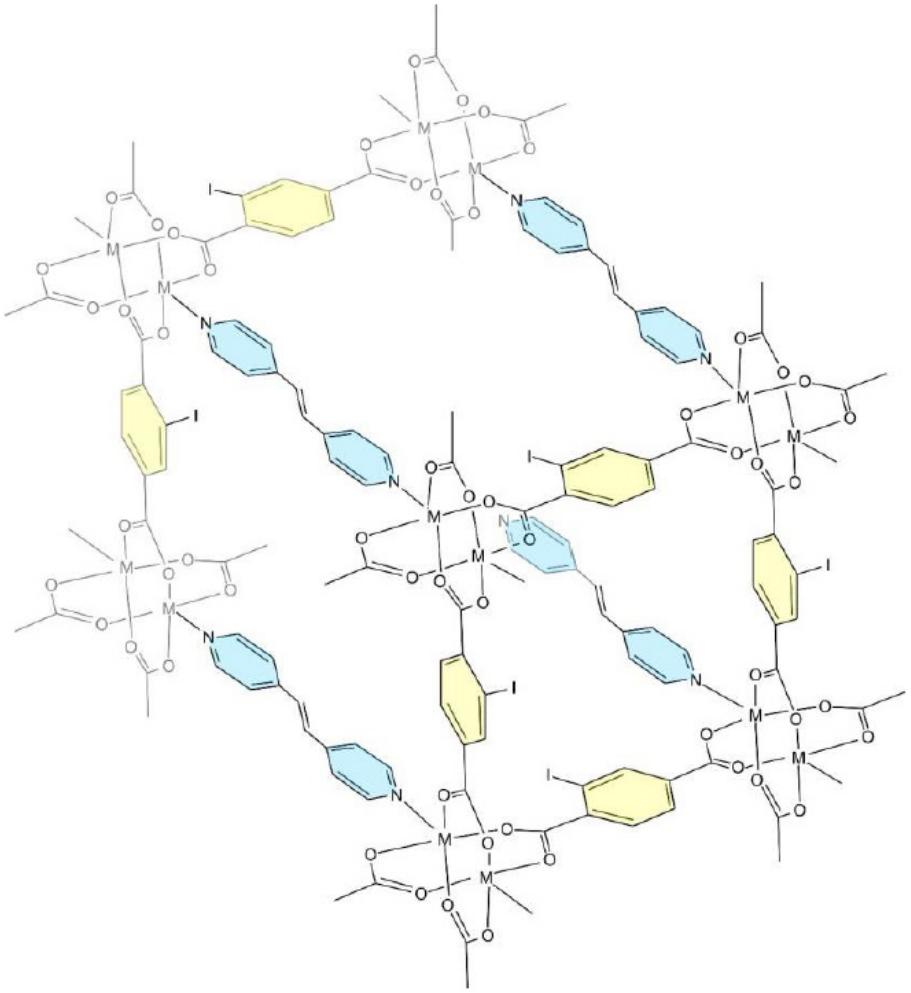


Схема 1.

Список литературы

1. *Zaguzin A. S., Sukhikh T. S., Sakhapov I. F., Fedin V. P., Sokolov M. N., Adonin S. A // Molecules, 2022. – 27. – №. 4. – 1305.*
2. *Zaguzin A. S., Sukhikh T. S., Kolesov B. A., Sokolov M. N., Fedin V. P., Adonin S. A // Polyhedron, 2022. – 212. – 115587.*
3. *Zaguzin A. S., Mahmoudi G., Sukhikh T. S., Sakhapov I. F., Zherebtsov D. A., Zubkov F. I., Valchuk K. S., Sokolov M. N., Fedin V. P., Adonin S. A. // J. Mol. Struct., 2022. – 1255. – 132459.*

СТОЙКОСТЬ СУЛЬФАТОСТОЙКИХ ЦЕМЕНТОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Д. А. Затяева, И. Ю. Бурлов, Е. Н. Потапова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю. Р. Кривобородов
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, 9823038810@mail.ru

Железобетонные изделия проявляют прочность и долговечность при благоприятных эксплуатационных условиях, в противном случае конструкции из бетона подвержены серьезным деформациям. Одним из решений повышения долговечности строительных сооружений – применение сульфатостойкого цемента [1].

Сульфатная коррозия возможна при наличии в воздействующей среде сульфат-ионов, но и развивается при воздействии пресных вод

Таблица 1.

Тип цемента	Содержание минералов, (%)					Сумма
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$CaO_{св}$	
1	71,3	7,0	4,8	12,20	1,7	97
2	59,07	18,06	2,61	17,28	1	98,02

1 – ПЦ 500-Д0-Н Щуровский ЦЗ; 2 – ЦЕМ I 42,5Н СС Мордовский ЦЗ.

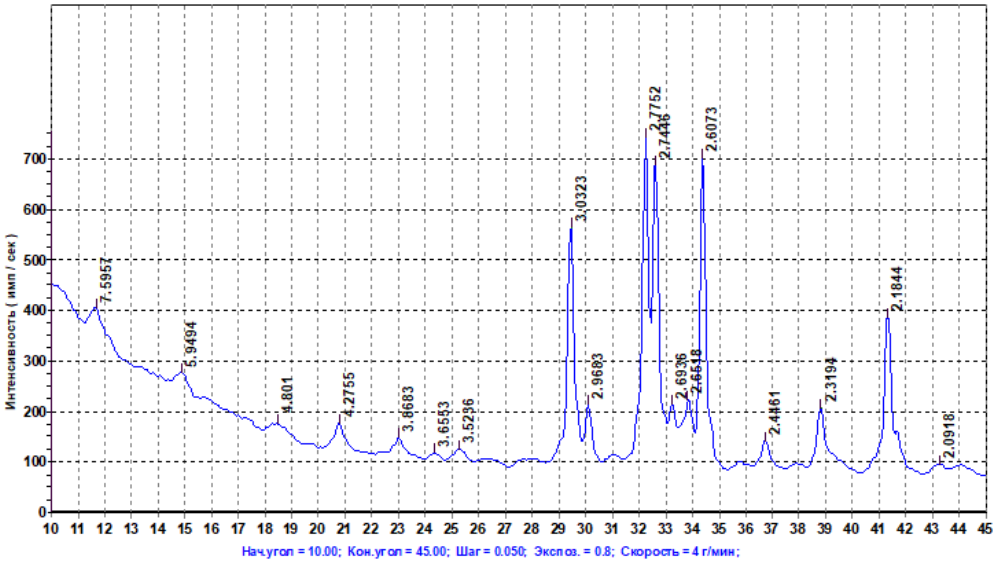


Рис. 1. *ПЦ 500 Д0Н 42,5Н*

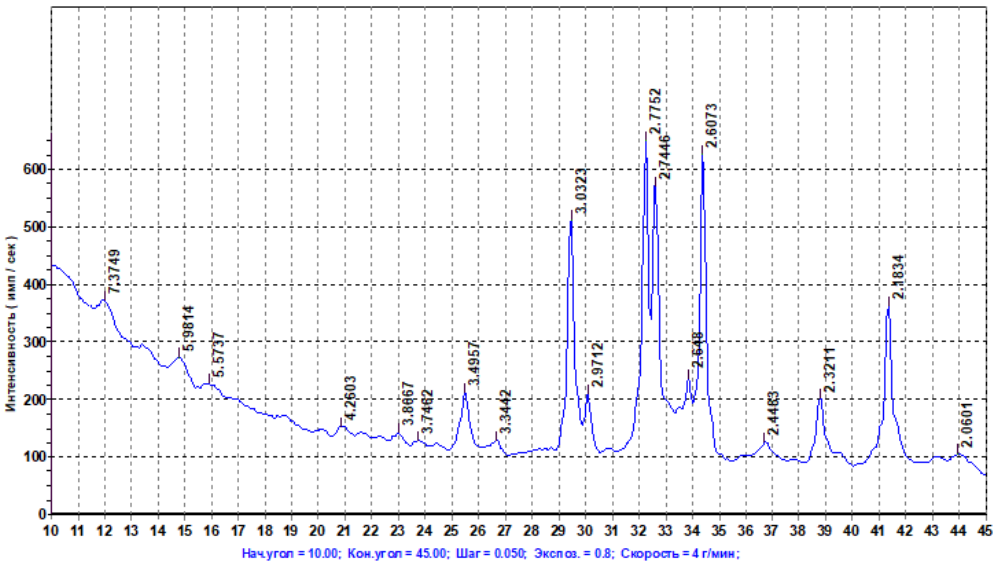


Рис. 2. *ЦЕМ I 42,5Н СС*

на бетоны с внутренними источниками сульфатов [1].

Для исследования сульфатостойкости цемента были отобраны два вида цемента: Щуровского Цементного завода ПЦ 500-Д0-Н и ЦЕМ I 42,5Н СС Мордовского цементного завода. В Таблице 1 представлены результаты минералогического состава.

По данным РФА минералогический состав цементов представлен в основном фазой C_3S и C_2S, также присутствует $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, C_4AF и часть C_3A, причем на рисунке 2 характерный пик алюмината кальция отсутствует. Спектры исследуемых цементов представлены на рисунках 1 и 2.

Таблица 2.

	Среда	Прочности на сжатие, МПа					
		2 суток	7 суток	28 суток	60 суток	90 суток	120 суток
Состав 1	$H_2O_{техн}$	28,1	31,0	53,5	55,5	56,6	57,4
	$H_2O_{дист}$	–	–	–	49,4	46,5	42,6
	Na_2SO_4 5 %	–	–	–	50,1	45,0	39,9
Состав 2	$H_2O_{техн}$	22,3	25,8	45,5	47,6	49,2	51,0
	$H2O_{дист}$	–	–	–	45,2	42,5	40,3
	Na_2SO_4 5 %	–	–	–	48,0	44,0	42,5

Состав 1 – ПЦ 500-Д0-Н; Состав 2 – ЦЕМ I 42,5Н СС

Исследования основных прочностных свойств на изгиб и сжатие были проведены по ГОСТ 30744-2001. Данные физико-механических испытаний представлены в таблице 2.

Данные физико-механического анализа говорят о пониженной стойкости цемента к раствору сульфатов, в сравнении с технической и дистиллированной водой. Прочности различаются на 10–15 % от контрольных в технической воде.

Исследования стойкости образцов к агрессивным средам проводили по ГОСТ Р 56687-2015. Результаты исследования представлены на рисунке 3.

В агрессивной среде, раствор Na_2SO_4, замечено внешнее изменение образцов на составе №1, заметное уменьшение прочностных характеристик. В случае состава №2, прочностные характеристики были незначительно снижены, по сравнению с образцами, находившиеся в среде с дистиллированной и водопроводной водами, т. к. он проявляет более коррозионностойкие свойства.

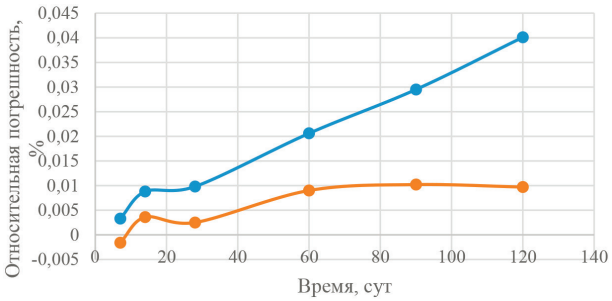


Рис. 3. *Результаты испытаний относительных деформаций бетонных образцов*

Список литературы

1. *Федосов С. В., Базанов С. М. Сульфатная коррозия бетона. / М. Издательство АВС, 2003. – 192 с., ил.*
2. *ГОСТ 22266-2013 «ЦЕМЕНТЫ СУЛЬФАТОСТОЙКИЕ. Технические условия», 10 с.*
3. *ГОСТ Р 56687-2015 «ЗАЩИТА БЕТОННЫХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ», 8 с.*

ЗАПАТЕНТОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКОГО ДИОКСИДА СЕРЫ. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

М. А. Зеленова-Гюльалиева
Научный руководитель – к.т.н., заведующий кафедрой К. В. Аксенчик

Череповецкий государственный университет
162600 г. Череповец, пр. Луначарского, д. 5, MZelenova@phosagro.ru

Введение. В данной статье представлена технология производства жидкого диоксида серы на основе серы и кислорода.

Необходимость в разработке данной технологии объясняется тем, что основная часть производимого продукта импортируется в РФ из зарубежных стран. Производство данного продукта в России минимально и не соответствует потребностям.

Технологии существующих производств, а также физико-химические данные процессов засекречены. Ввиду этого актуально увеличение объемов производства жидкого диоксида серы, с разработкой современной и ресурсосберегающей технологии.

Основная часть. В АО «НИУИФ» были изучены известные схемы производства жидкого диоксида серы, с целью выявления «узких» мест, требующих доработки и модернизации [1, 2].

Итогом данной работы является запатентованная технология производства жидкого диоксида серы [3].

Технологическая схема включает в себя узел плавления и фильтрации серы, серный насос, серную печь, совмещённую с конденсатором паров серы, линию подачи технического кислорода в серную печь, конденсатор диоксида серы, холодильную установку, насос жидкого диоксида серы и холодильники.

В технологической схеме установки на производство 1 тонны жидкого сернистого ангидрида требуются существенно меньшие энергозатраты, чем в изученных технологиях, отсутствует привязка к сернокислотному производству, а также, установка является экологически чистой, так как газообразный диоксид серы, содержащийся в сдувках инертного газа из конденсатора диоксида серы, улавливается в санитарной башне.

Для наработки физико-химических данных в АО «НИУИФ» была разработана и смонтирована лабораторная установка по производству жидкого диоксида серы.

Работа установки осуществляется в следующей последовательности:

- Реактор загружается твердой серой и монтируется в установке;
- Сера с помощью электроподогрева плавится и разогревается до температуры воспламенения;
- В реактор подаётся кислород с дальнейшим получением и сжижением диоксида серы в конденсаторе паров серы;
- После конденсатора паров серы, диоксид серы проходит через фильтр, для улавливания остатков сублимированной в реакторе серы;
- Охлаждённый и освобождённый от паров серы диоксида серы, поступает в конденсатор диоксида серы, охлаждающийся антифризом;

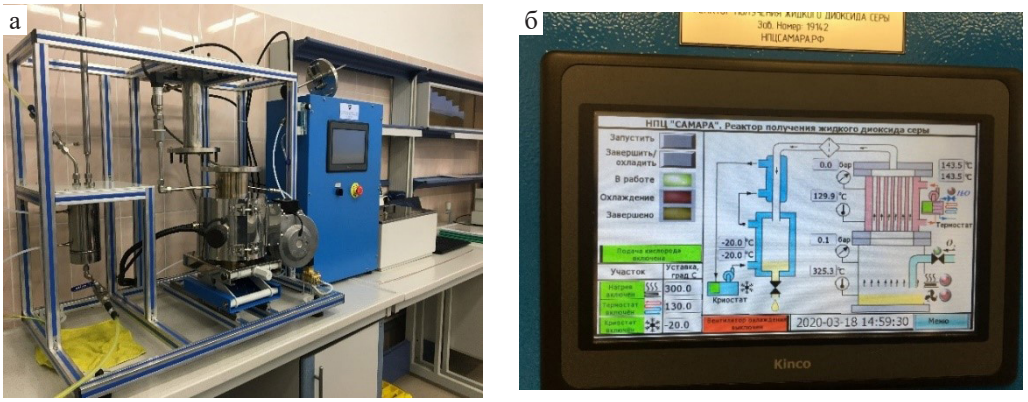


Рис. 1. *а – Фото лабораторной установки; б – Мнемосхема процесса*

• Приём и хранение жидкого диоксида серы производится в приёмном стакане, охлаждающимся антифризом, через рубашку.

Фото лабораторной установки и мнемосхема процесса представлены на рис. 1а и 1б.

На данной установке уже проведены первые испытания и получен готовый продукт, который будет исследован по показателям ГОСТ.

Список литературы

1. *Игин В. В., Зеленова-Гюльалиева М. А. // Перспективные разработки в области производства жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода. Сб. тр. «100 лет развития науки и производства». Секция 3. – Череповец, 2020. – С. 172–179.*
2. *Игин В. В., Зеленова-Гюльалиева М. А., Аксенчик К. В. // Промышленная и лабораторная установки по производству жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода. Сб. тр. Кольского научного центра: Химия и материаловедение, 2020. – Т. 11. – № 3–4. – С. 68–72. – DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.014.*
3. *Патент РФ 2019105626/05 от 27.02.2019 Зеленова М. А., Игин В. В., Грабун Е. М. Установка для получения жидкого сернистого ангидрида // Патент РФ № 271164.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,3- И 1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Е. А. Иванова[1,2], К. С. Смирнова[1]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. В. Лидер[1,2]
[1]ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090
[2]НГУ, ул. Пирогова 1, Новосибирск, 630090, ivanovaea@niic.nsc.ru

Производные триазолов широко используются в качестве лигандов для получения комплексных соединений редкоземельных металлов. Благодаря ярко-выраженным фотолюминесцентным свойствам такие комплексы находят применение в медицине и промышленности. Триазолы демонстрируют разнообразную координацию от монодентатной до полидентатной, вследствие чего можно варьировать координационную сферу металла, тем самым изменяя цвет и интенсивность излучения комплекса.

В данной работе были получены и охарактеризованы комплексные соединения лантанидов (III) с 1-(1Н-бензимидазол-1ил-метил)-1Н-бензотриазолом (L^1) и бис(1,2,4-триазол-1-ил)метаном (L^2). С L^1 синтезированы комплексы состава $[Ln(L^1)_2(H_2O)(NO_3)_3]_n$, где Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}. По данным рентгеноструктурного анализа лиганд проявляет два разных типа координации – монодентатный и бидентатно-мостиковый. Благодаря мостиковой координации образуется полимерная цепочка (рис. 1).

При перекристаллизации из DMF для комплекса диспрозия (III) были выделены монокристаллы состава $[Dy(L^1)_2(DMF)(NO_3)_3]$. Комплекс является моноядерным, лиганд демонстрирует только монодентатный способ координации.

Получен ряд комплексных соединений с L^2 состава $[Ln(L^2)_2(NO_3)_3]$, где Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}. С помощью рентгеноструктурного

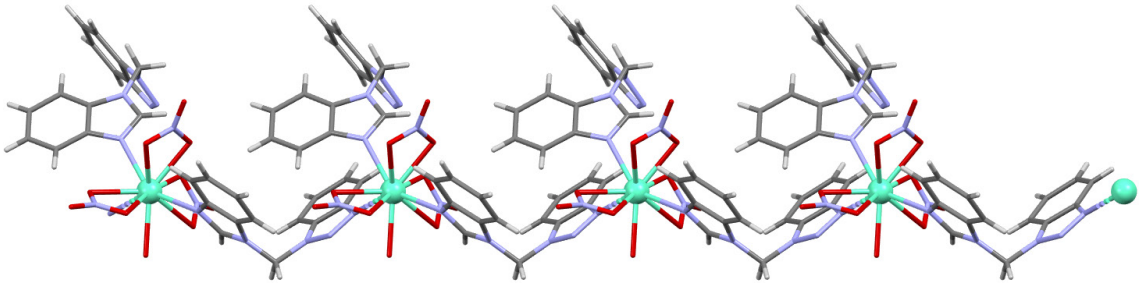


Рис. 1. *Полимерная цепочка $[Tb(L^1)_2(H_2O)(NO_3)_3]_n$*

анализа установлено, что для данного лиганда характерна только бидентатно-мостиковая координация. В результате образуется полиядерная каркасная структура, со свободными полостями диаметром 7,6 Å (рис. 2).

Исследованы фотолюминесцентные свойства лигандов и комплексов лантанидов (III). Посчитаны квантовые выходы и измерены времена жизни люминесценции. Фотолюминесценция L^1 зависит от длины волны возбуждения, происходит переход от двухполосной к однополосной флуоресценции. По данным спектра эмиссии L^2 наблюдается только однополосная флуоресценция с максимумом на 325 нм. Квантовые выходы люминесценции для L^1 и L^2 равны 8,7 % и 2,6 % соответственно. При комплексообразовании время жизни возбужденного состояния увеличивается – наблюдается фосфоресценция. В спектрах возбуждения люминесценции и эмиссии комплексов присутствуют узкие полосы характерные для ионов лантанидов (III). Однако в спектре эмиссии некоторых соединений помимо узких полос, относящихся к люминесценции ионов металла, наблюдается также широкая полоса флуоресценции лиганда, что указывает на неполную сенсибилизацию люминесценции.

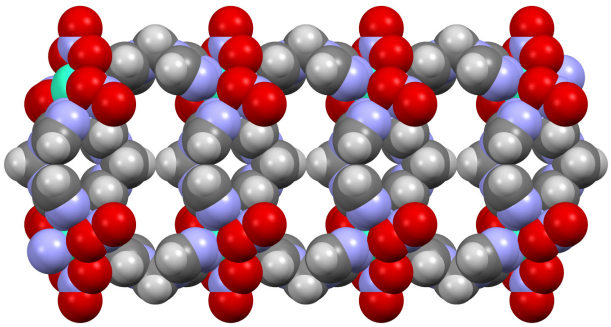


Рис. 2. *Строение $[Tb(L^2)_2(NO_3)_3]_n$. Атомы водорода не представлены*

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10207).

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

О. О. Ивахив
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. Б. Ревва

ФГАОУ ВО Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, ooi2@tpu.ru

С тех пор как были предприняты попытки изготовить полупрозрачный поликристаллический глинозем, прилагаются значительные усилия для разработки новых видов прозрачной керамики и улучшения ее свойств. В настоящее время применение прозрачной керамики очень обширно и охватывает многие области.

Прозрачность подразумевает, что материал пропускает через себя видимый свет. Поэтому поликристаллическая прозрачная керамика пропускает свет с длиной волны 380–780 нм, иногда прозрачность может также указывать на использование материала для передачи инфракрасного и ультрафиолетового света [1]. Хотя не существует специальных критериев для определения прозрачности, пропускание света ≥ 80 % обычно является определяющим фактором прозрачной керамики [2].

Существуют различные способы получения оксинитрида алюминия, такие как метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза под высоким давлением и при нормальном давлении, горячее изостатическое прессование, метод искроплазменного спекания спрессованных образцов и в порошке, золь-гель метод и т. д. Наиболее эффективным является метод твердофазного спекания в спрессованных образцах, реакция взаимодействия Al_2O_3 и AlN проводится при температурах свыше 1650 °C в течение нескольких часов [3].

Способ получения AlN будет оказывать влияние на чистоту и содержание свободного кислорода в составе нитрида алюминия, что в свою очередь, будет оказывать влияние на качество синтезируемого из него оксинитрида алюминия. Целью работы являлось установление зависимости между используемым нитридом алюминия и качеством оксинитрида алюминия, полученного из него.

В работе использовались порошки нитрида алюминия со степенью чистоты ч. д. а., полученные плазмотермическим методом (состав P), карботермическим восстановлением (состав T), прямым азотированием (состав S) и методом СВС (состав E). Также в работе использовался Al_2O_3 марки Almatis 3000 со степенью чистоты

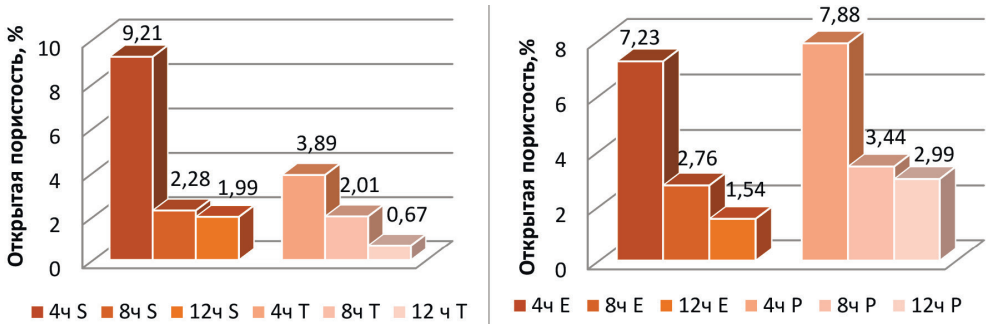


Рис. 1. *Изменение открытой пористости с изменением времени выдержки при 4, 8 и 12 часах*

– х. ч. В качестве транспортного агента использовался газообразный азот.

Для твердофазного синтеза образцы цилиндрической формы прессовали при давлении 20 МПа. Обжиг проводился при температуре 1850 °С и времени выдержки 4, 8 и 12 часов. Результаты определения свойств, обожженных образцов представлены на рисунке 1.

Наиболее значительным изменением открытой пористости и кажущейся плотности для всех образцов, кроме состава Т, можно считать увеличение времени выдержки с 4 до 8 часов. При этом наиболее интенсивно спекаются образцы на основе порошка нитрида алюминия, полученного методом прямого азотирования (S). Для этих образцов уменьшаются значения водопоглощения в 4 раза (с 2,5 до 0,6 %) и открытой пористости в 4 раза (от 9,2 до 2,3 %) с одновременным увеличением кажущейся плотности с 3290 до 3550 кг/м^3.

Дальнейшее увеличение времени выдержки до 12 часов приводит к интенсификации процессов спекания с незначительным изменением всех свойств для образцов составов P, S и E.

Незначительное изменение свойств образцов на основе нитрида, полученного карботермическим восстановлением – состав Т – при изменении времени с 4 до 8 часов выдержки связано с наличием остаточного нитрида алюминия, фиксируемого на дифрактограмме. С увеличением времени выдержки до 12 часов происходит наиболее значительная интенсификация процесса спекания образцов, при этом происходит уменьшение открытой пористости в 2,8 раза (с 2,0 до 0,7 %) и водопоглощения в 3 раза (с 1,0 до 0,3 %).

По полученным данным для получения беспористого оксинитрида алюминия перспективно использование порошков нитрида алюминия, полученных методом прямого азотирования S и карботермического восстановления Т.

Список литературы

1. *A. M. Tsabit, D-H. Yoon. Review on transparent polycrystalline ceramics, Journal of the Korean Ceramic Society volume 59, pages 1–24 (2022)*
2. *G. C. Wei, J. Phys. D. Appl. Phys. 38, 3057–3065 (2005). https://doi. org/ 10. 1088/ 0022–3727/ 38/ 17/ S07.*
3. *H. Li, P.Mina, N.Songa, A. Zhanga, J.Zhoua, H.Xiana, H.Liua, J.Fanga Rapid synthesis of AlON powders by low temperature solid-state reaction. Ceramics International 45 (2019) 8188–8194.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГЕПТАСУЛЬФИДА РЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ, МЕТОДОМ РФЭС

Е. А. Исаева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. Б. Егоров

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, evisaeva89@gmail.com

В зависимости от выбранного способа и условий синтеза гептасульфида рения (Re_2S_7), на его поверхности наблюдаются различия в химическом составе, что влияет на его адсорбционные и каталитические свойства. В связи с этим, в данной работе были получены образцы Re_2S_7 фотохимическим, тиосульфатным, сульфидным, тиоацетамидным способами и их поверхностный состав был изучен с использованием рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Синтез Re_2S_7 в солянокислой среде осуществляли тиосульфатным способом, сульфидным и тиоацетамидным способами по методикам, описанным в [1]. Фотохимический способ синтеза описан в работе [2]. После получения из всех образцов Re_2S_7 экстрагировали элементную серу толуолом. После экстракции толуол из образцов удаляли в вакууме. Спектры РФЭС получали на фотоэлектронном спектрометре для химического анализа Thermo Scientific K-Alpha Nexsa (рентгеновская трубка с анодом AlKα (1486,74 эВ).

В Re4f-спектре каждого образца присутствуют два пика, которые относятся к спин-орбитальному дублету $Re4f_{7/2}$ и $Re4f_{5/2}$, характерному для атомов рения. Положения максимумов $Re4f_{7/2}$ образцов, полученных фотохимическим и тиоацетамидным способами, различаются незначительно (0,04 эВ), для тиоацетамидного и сульфидного способа различаются на 0,21 эВ, для тиоацетамидного и тиосульфатного способа различаются на 0,45 эВ.

В РФЭС величину энергии связи используют для определения степени окисления элементов. В справочных изданиях отсутствует значение энергии связи $Re4f_{7/2}$ для Re_2S_7. Энергия связи $Re4f_{7/2}$ в дисульфиде рения (ReS_2), в котором рений имеет степень окисления +4, имеет значение 41,5 эВ [3]. Регистрация больших энергий связи $Re4f_{7/2}$ в исследуемых образцах Re_2S_7 указывает, что рений в них имеет большую степень окисления, чем +4. Если считать, что различие в 1 эВ приводит к изменению степени окисления на одну единицу, то в исследуемых образцах рений имеет степень окисления не ниже +5. При этом полученные данные указывают, что в исследуемых образцах степень окисления рения не равна +7. Если бы рений находился в Re_2S_7 в своей высшей степени окисления, то значения энергии связи $Re4f_{7/2}$ соответствовали бы значению ~44,5 эВ. Данное предположение согласуется сопоставлением значений энергий связи $Re4f_{7/2}$ для оксидов рения – ReO_2 и Re_2O_7. Так в [3] для ReO_2 приводятся значения 42,3 эВ, 43,2 эВ и 43,6 эВ, а для Re_2O_7 – 46,7 эВ и 46,6 эВ, что отличается не менее чем на 3 эВ и, соответственно, на 3 единицы степени окисления для рения в меньшей и высшей степени окисления.

Деконволюция спектров S2p-уровня атомов серы показала наличие в них трех максимумов. Данные полосы были отнесены нами к сульфид-ионам (S^{2-}), дисульфид-ионам (S_2^{2-}) и SO_4^{2-}-ионам. Найденные соотношения S_2^{2-}/S^{2-} у образцов Re_2S_7, синтезированных нами в данной работе, которые определяли по отношению их площадей уровня $S2p_{3/2}$, показывают, что S_2^{2-}-ионов на их поверхности содержится значительно больше, чем S^{2-}-ионов.

Наличие в структуре исследуемых образцов S_2^{2-}-ионов и образование элементной S однозначно указывает, что при синтезе Re_2S_7, в котором используются химические восстановители (Na_2S, $Na_2S_2O_3$, CH_3CSNH_2), протекают окислительно-восстановительные реакции. Поэтому не исключено, что степень окисления рения в процессе синтеза понижается. Для рения наиболее устойчивой нечетной степенью окисления ниже +7 является степень окисления +5. О возможном понижении степени окисления у рения в процессе получения Re_2S_7 указывает и тот факт, что в химической технологии рения для улучшения процесса осаждения Re_2S_7 в раствор добавляют, помимо сульфидирующих соединений, реагенты-восстановители типа гидразина или гидроксиламина [4]. В связи с этим, причину структурных различий Re_2S_7 следует искать в окислительно-восстановительных свойствах

соединений, участвующих в синтезе и условиях его проведения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90217.

Список литературы

1. *Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.*
2. *Егоров Н. Б., Гусева Д. В., Исаева Е. А., Толкачёв О. С. // Химия высоких энергий, 2020. – Т. 54. – № 1. – С. 78–80.*
3. *Wagner C. D., Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Allison J. W., Powell C. J., Rumble J. R. Jr. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version), 2003.*
4. *Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 298 с.*

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛЫ ЛИГНИТОВ С ЦЕЛЬЮ ВЫДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Я. В. Казанцев, О. В. Буйко, С. И. Метелица
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой
Композиционных материалы и физико-химия металлургических процессов,
Института цветных металлов и материаловедения СФУ А. Ф. Шиманский

ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет
660041, yakazanchev@yandex.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают уникальными свойствами, которые нашли широкое применение в различных областях науки и техники: в электронике, лазерной технике, сенсорах и др. РЗЭ относятся к рассеянным элементам, крупнейшие месторождения которых находятся в Китае. В связи со сложившимся дисбалансом ресурсов в последнее время все больший интерес проявляют к альтернативным источникам РЗЭ, таким как лигниты.

Одним из перспективных источников РЗЭ могут рассматриваться лигниты Серчанского месторождения, месторождения которых находятся в Красноярском крае. Особенностью этих лигнитов является относительно высокое содержание РЗЭ на уровне 0,04–0,07 масс. %. В связи с этим интерес представляет исследование возможностей извлечения РЗЭ из лигнитов. Для удаления углеродной составляющей использовали высокотемпературное озоление лигнитов. В процессе озоления лигнитов образуется зола, в которой происходит концентрирование суммы РЗЭ. Например, при сжигании лигнита с суммарным содержанием РЗЭ 456 г/т, в золе суммарное содержание РЗЭ достигает 5800 г/т, при зольности лигнита. 4,0 масс. %. Установлено, что основными компонентами золы являются оксид кремния (65,6 масс. %), ангидрит (12,1 масс. %), оксиды железа (5,3 масс. %), алюмосиликаты (14,9 масс. %).

Элементный состав золы, полученной при температуре озоления 550 °С приведён в табл. 1.

К основным компонентам золы относятся железо (18,0 масс. %), алюминий (5,8 масс. %), кальций (2,9 масс. %), ванадий (0,5 масс. %). Содержание германия составляет 0,25 масс. %, в составе РЗЭ преобладают лёгкие редкоземельные элементы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, и Sc) и Y, на которые приходится 0,53 масс. % (табл. 2).

Проведено выщелачивание редкоземельных элементов растворами неорганических кислот 4 и 6 М HCl; 4 и 6 М HNO_3; 1 и 2 М H_2SO_4 из золы лигнита полученной при температурах 550, 700 и 850 °С в течение 2, 4 и 6 ч при температуре 90 °С, соотношении Т : Ж = 1 : 20.

Установлено, что максимальная степень выщелачивания РЗЭ на уровне 95 % достигается из золы лигнита, озоленного при 550 °С, при использовании 1 и 2 М серной кислоты и времени контакта фаз 2 ч.

При использовании 4 и 6 М растворов хлороводородной или азотной кислот максимальная степень выщелачивания составляет 93,0, и 87,9 % соответственно.

Повышение температуры озоления лигнита с 550 до 850 °С приводит к снижению степени выщелачивания РЗЭ до 72,0; 77,6, 72,8 %

Таблица 1. Содержание элементов в золе лигнита (масс. %)

Fe	Al	Ca	Cr	Mg	V	Ba	Pb	Cu	Zr	Mn
18,0	5,8	2,9	0,7	0,6	0,5	0,10	0,07	0,07	0,07	0,05
Co	Na	K	Ni	Zn	As	Si	Sb	Ta	Be	∑РЗЭ
0,05	0,2	0,2	0,16	0,14	0,11	0,04	0,01	0,008	0,003	0,58

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов в золе лигнита (г/т)

Ge	Ce	Nd	La	Y	Pr	Sm	Dy
2509	1624	1238	820	700	196	281	169
Er	Yb	Sc	Eu	Gd	∑ Ho, Tb, Tm, Lu		
106	122	237	65	180	60		

при использовании растворов серной, хлороводородной и азотной кислоты соответственно. Снижение степени выщелачивания РЗЭ разбавленными растворами неорганических кислот обусловлено образованием стекловидной фазы, содержание которой в золе увеличивается при возрастании температуры озоления лигнита.

Полученные растворы использованы для дальнейшего сорбционного концентрирования и отделения РЗЭ от сопутствующих элементов с сорбентов на основе материалов растительного происхождения, химически модифицированных фосфорнокислыми группами.

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку Сибирского федерального университета, проект № FSRZ-2020-0013.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНИТОВ СЕРЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТОВ ГЕРМАНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Я. В. Казанцев, Р. Г. Еромасов, А. В. Кукушкин
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой
Композиционных материалы и физико-химия металлургических процессов,
Института цветных металлов и материаловедения СФУ А. Ф. Шиманский

ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет
660041, yakazanchev@yandex.ru

Растущий спрос на германий (Ge) и редкоземельные элементы (РЗЭ), которые являются стратегически важными элементами в высокотехнологическом производстве, стимулирует поиск новых источников и разработку оригинальных процессов извлечения Ge и РЗЭ, в том числе из вторичных ресурсов и альтернативных источников.

Германиеносные угли в России сосредоточены преимущественно в Восточной Сибири, Дальнем Востоке и на о. Сахалине. В настоящее время в России разрабатывается единственное угольное германиеносное месторождение – Павловское, участок «Спецугли», с содержанием Ge на уровне 200 г/т.

Одним из перспективных альтернативных источников германия являются лигниты Серчанского месторождения, в которых содержание Ge составляет в среднем 200 г/т. Особенностью данных лигнитов является наличие в их составе значительного количества РЗЭ, суммарное содержание которых составляет от 200 до 500 г/т.

Работа направлена на исследование возможности извлечения германия и РЗЭ при переработке лигнита пирометаллургическим методом. При сжигании лигнитов образуются возгоны, обогащённые германием и зола, в которой концентрируется РЗЭ.

В составе лигнита преобладает углерод (68,40 масс. %), кислород (25,00 масс. %). Содержание серы составляет 0,61 масс. %, водорода – 5,30 масс. %. Суммарное содержание РЗЭ в исследуемом лигните составляет ~456 г/т, преимущественно содержатся церий (112 г/т), неодим (92 г/т), лантан (83 г/т) и иттрий (77 г/т).

Общая влага лигнита составляет 11,6 масс. %; зольность 3,7 масс. %.

Переработку лигнита осуществляли методом сжигания в лабораторной установке шахтного типа, изготовленной из плавленого кварца. Сжигание производили в следующих режимах: загрузка лигнита 250 г; Т в зоне горения от 1000 до 1200 °С; коэффициент избытка воздуха α от 0,4 до 1,6; подача воздуха от 0,66 до 2,64 нм^3/ч.

Продуктами переработки являлись зола и возгоны, собранные на рукавном фильтре.

При таком способе сжигания лигнита достигнуто максимальное извлечение германия в возгоны, равное 75 % при температуре в зоне горения от 1050 до 1150 °С и коэффициенте избытка воздуха α = 0,6–0,7. При этом содержание германия в возгонах составило 2,5 масс. % (степень обогащения 125), в золе содержание РЗЭ – 1,5–1,7 масс. % (степень обогащения ~35). При таком режиме сжигания в золе сводится к минимуму образование стекловидной фазы, из которой дальнейшее выщелачивание РЗЭ затруднительно. При изменении коэффициента избытка воздуха α в сторону увеличения происходит увеличение температуры в зоне горения, вследствие чего возрастает доля стекловидной фазы в донной золе. При уменьшении α до 0,4 уменьшается температура в зоне горения, при этом преимущественно образуется нелетучий GeO_2 и снижается выход германия в возгоны.

Проведено исследование возможности выщелачивание редкоземельных элементов растворами неорганических кислот 4 и 6 М HCl; 4 и 6 М HNO_3; 1 и 2 М H_2SO_4 из золы в течение 2, 4 и 6 ч при температуре 90 °С и соотношении Т : Ж 1 : 20. Максимальная степень выщелачивания РЗЭ на уровне 85–95 % достигается при использовании 6 М HCl и времени контакта фаз 4 ч.

Предложен способ переработки лигнита, сочетающий пиро- и гидрометаллургические методы. В процессе пирометаллургической переработки лигнита образуются два продукта – первичный германиевый концентрат в виде возгонов с содержанием Ge 2,5 масс. % и зола, содержащая от 1,5 до 1,7 масс. % РЗЭ, переработка которой в дальнейшем предполагается гидрометрическим способом с использованием 6 М HCl и получением раствора с высокой концентрацией РЗЭ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-242905.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

М. Р. Каймонов
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Т. В. Сафронова
Факультет Наук о материалах МГУ имени М. В. Ломоносова
119991, Россия, Москва, M.R.Kaimonov@yandex.ru

В настоящее время современное медицинское неорганическое материаловедение довольно трудно представить без использования аддитивных технологий, которые позволяют осуществить индивидуальный подход к каждому пациенту и в минимальные сроки получить физический трехмерный объект практически любой архитектуры из компьютерной модели. Существует большое количество методов аддитивного производства, однако одним из первых и наиболее простых, а также дешевых, но эффективных способов получения трехмерных объектов оказалась экструзионная 3D-печать, заключающаяся в выдавливании вязкой суспензии через сопло под давлением. При этом качество печати зависит как от наполнителя, так и от связующего компонента, выбор которых определяет свойства и биосовместимость конечного продукта. Сочетание зарекомендовавших себя в медицинской области фосфатов кальция совместно с водным раствором силиката натрия, являющимся многофункциональным компонентом, открывают новые горизонты в медицинской области и подходы в получении биоактивных керамических материалов.

Целью данной работы являлось получение композиционного керамического материала на основе синтетических фосфатов кальция и во-

дного раствора силиката натрия, предназначенного для регенерации костной ткани.

В качестве синтетических фосфатов кальция выступали гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (Ca/P=1,67), трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$ (Ca/P=1,5), пирофосфат кальция $Ca_2P_2O_7$ (Ca/P=1).

В работе были подготовлены высококонцентрированные суспензии и сформованы полуфабрикаты в форме балочек размером 30×10×10 мм литьем в силиконовые формы. Отверждение высококонцентрированных суспензий происходило самопроизвольно в результате высыхания на воздухе и за счет поликонденсации водного раствора силиката натрия.

Керамические материалы после обжига при 1000 °С включали натрий кальциевый силикат $Na_6Ca_3Si_6O_{18}$ и в небольшом количестве β-ренанит β-$NaCaPO_4$. Геометрическая плотность материалов для всех образцов после обжига при 1000 °С составила 0,76–0,78 г/см^3, а прочность на сжатие 2,5–3,5 МПа.

В работе установлена возможность формования простых 3-х мерных геометрических фигур на основе высококонцентрированных суспензий фосфатов кальция в водном растворе силиката, соответственно, высококонцентрированные суспензии могут быть использованы для создания имплантата заданной архитектуры керамического скелета с использованием аддитивных технологий, в частности, экструзионной 3D-печати.

Таким образом, керамические материалы с неорганической полимерной матрицей на основе водного раствора силиката натрия и кальцийфосфатного наполнителя могут быть рекомендованы для получения пористых композиционных биоматериалов в системе Na_2O–CaO–P_2O_5–SiO_2.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00550.

ОСАЖДЕНИЕ РАДИЯ 226 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

А. Б. Капитонов
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ф. А. Ворошилов
Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, abk14@tpu.ru

Идентификация радия в водных растворах осуществляется преимущественно с применением альфа и бета спектрометрии. Особенностью определения радия в морских водах является пробоподготовка, которая включается стадии химического соосождения радия с барием и приготовление непосредственно счетного образца. Данный процесс занимает продолжительное время, порой несколько суток, что не может обеспечить экспрессность результатов в ходе экологического мониторинга. Представленный метод позволяет сократить время прободготовки до нескольких минут, что позволяет ускорить получения результатов. Большую роль в представленном процессе играет не только процесс электрохимического соосождения радия, но и то, что исследуемый материал будет осаждаться непосредственно на мишень, которую сразу можно использовать в альфа и бета спектрометрах, все это позволяет сократить время подготовки пробы.

Электродный потенциал радия не позволяет выделить элемент в металлическом виде на катоде из водных растворов $Ra \leftarrow Ra^{2+} - 2{,}916$ В [1]. В рассматриваемом методе предлагается, что в основе процесса будет совместное электрохимическое осаждения цинка и радия. Электродный потенциал цинка позволяет выделить его из водных растворов в металлическом виде, и цинк, осаждаясь на катоде, способен сорбировать на своей поверхности молекулы радия.

Для проведения опытов по исследованию процесса совместного осаждения мы использовали: раствор радия азотнокислый, с активностью 40 Бк, раствор азотнокислого цинка с концентрацией 1 М, электролитическую ячейку, источник постоянного тока, инертные электроды.

Во фторопластовую ячейку объемом 50 мл наливаем 25 мл раствора цинка и 1 мл раствора радия, опускаем платиновый анод, подключенный к источнику постоянного того, устанавливаем необходимую сила тока и задаемся временем опыта.

В ходе протекания электролиза наблюдаются следующие процессы:

На катоде:

$$Zn^{2+} + 2e = Zn \quad (1)$$

$$Ra^{2+} + 2e = Ra \quad (2)$$

На аноде:

$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+ \quad (3)$$

Таким образом, на катоде восстанавливается металлический цинк, одновременно с которым должен соосаждаться радий, а на аноде выделяется кислород.

По закону Фарадея можно рассчитать количество цинка:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot z}, \text{ г} \quad (4)$$

Измерив активность осадка, по основному закону радиоактивного распада, можно вычислить массу осажденного радия:

$$m = \frac{A \cdot T_{1/2} \cdot M}{\ln 2 \cdot Na}, \text{ г} \quad (5)$$

Рабочая площадь мишени-катода в нашей электролитической ячейке составила – 3,14 см^2. При плотности тока 2 А/дм^2 ток на мишень необходимо подавать в размере 62,8 мА. При указанных параметрах будет происходить наращивание 1 мкм цинка за 30 минут, что должно составить 34,48 мг. Было проведено электролитическое осаждение цинка без добавления радия в раствор, который показал правильность произведенных нами расчетов. При добавлении 1 мл раствора радия в свежую порцию электролита при этих же параметрах осаждения масса осадка возросла до 41,0 мг. Учитывая значительную разность в атомных весах цинка и радия, можно сделать вывод, что произошло их совместное осаждение. Полученный образец передан для определения альфа-активности и расчета степени выделения радия из раствора. Опробированный нами электролитический способ выделения радия может лечь в основу экспресс-методики, которая необходима при исследовании проб морской воды.

Список литературы

1. *В. М. Вдовенко, Ю. В. Дубасов. Аналитическая химия радия. – Л.: Наука, 1973. – 189 с.*
2. *Буткалюк П. С. и др. Получение экспериментальных образцов альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения // Сборник трудов АО ГНЦ НИИАР, 2018. – № 2. – С. 80–92.*
3. *Кузнецов Р. А. и др. Получение альфа-излучающих нуклидов облучением ^{226}Ra в высокопоточном реакторе см // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2014. – Т. 16. – № 6–1.*

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Р. Р. Кашурин
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. Е. Литвинова

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2, woodsrk@list.ru

Проблема комплексного использования минерального сырья является значимой в отрасли редких и редкоземельных металлов. Поиск эффективных решений по добыче и переработке минерального сырья для получения редкоземельных металлов был и связан с рядом актуальных проблем редкоземельной промышленности [1]. Перспективные направления включают вовлечение техногенного сырья в промышленный оборот. В работе представлено исследование кинетики образования карбонатных комплексов гадолиния и самария. Полученные результаты отражают зависимость степени извлечения лантаноида от температуры, концентрации комплексообразующего агента и интенсивности перемешивания. Существуют данные по термодинамике растворения малорастворимых соединений РЗМ в водных растворах [2]. В исследовании [3] предложен вариант модели метастабильного растворения карбоната неодима в карбонатном растворе и термодинамические параметры. Поскольку недостаточно актуальных

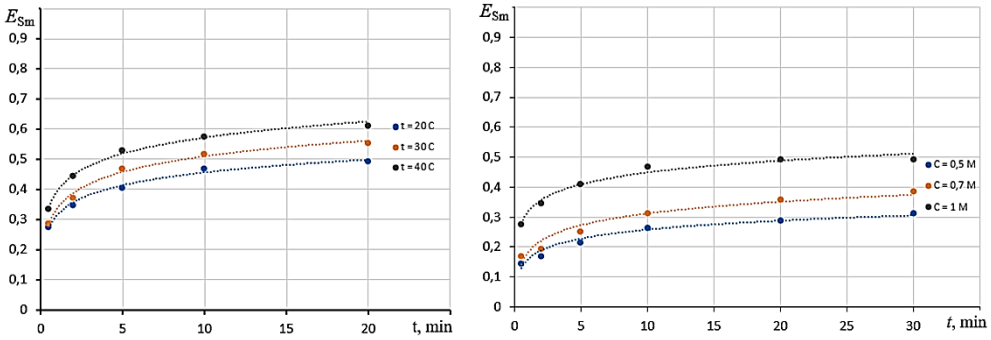


Рис. 1. *Кинетика растворения карбоната самария*

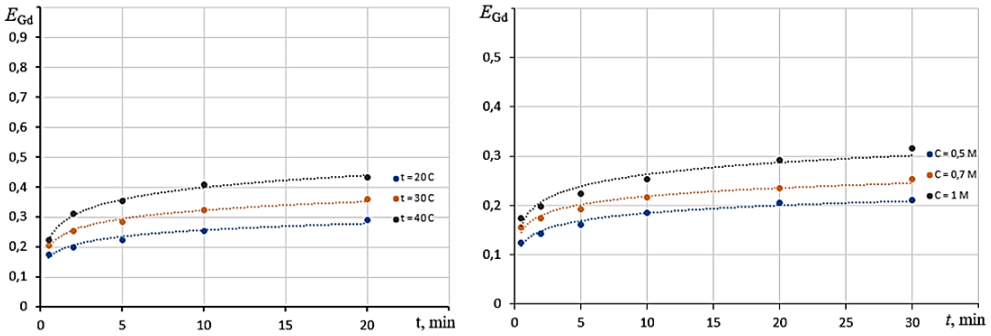


Рис. 2. *Кинетика растворения гадолиния*

данных о кинетике растворения малорастворимых карбонатов РЗМ, была поставлена задача изучить кинетику карбонизации.

В ходе исследования была исследована кинетика образования карбонатных комплексов самария и гадолиния, которые возникают при предлагаемом карбонатно-щелочном способе выщелачивания твердых малорастворимых осадков РЗМ. Получение растворимых в воде карбонатных комплексов РЗМ в процессе выщелачивания идёт по следующим реакциям:

$$Ln_2(CO_3)_{3(тв.)} \leftrightarrow 2Ln^{3+}_{(р.)} + 3CO^{2-}_{3(р.)} \quad (1)$$

$$Ln_2(CO_3)_3 + (n-1)M_2CO_3 = 2Me_{(2n-3)}[Ln(CO_3)_n],\ M - Na, K, NH4 \quad (2)$$

При проведении эксперимента использовались модельные растворы карбоната калия K_2CO_3 как наиболее удачного реагента с концентрациями 0,5–1 моль/л. Навеска РЗМ массой 0,05 г помещалась в раствор объемом 100 мл. Раствор перемешивался в течение заданного периода времени. Температура проведения эксперимента составляла 20, 30, 40 °С. Концентрация ионов РЗМ в растворе определялась трилонометрическим методом титрования аликвоты исследуемого раствора объемом 10 мл с использованием индикатора арсеназо (III). Влияние температуры и концентрации карбонатного раствора на растворение и дальнейшее образование комплекса самария отражено на рисунке 1.

Энергия активации для самария составляет 62,9 кДж/моль.

Энергия активации для гадолиния составляет 117,3 кДж/моль.

Результаты исследования могут быть использованы при моделировании процесса карбонизации техногенного сырья и извлечения редкоземельных металлов. Поддержание процесса на оптимальных параметрах позволит получить наибольшую степень извлечения, снизить энергозатраты и капитальные затраты на реализацию, повысить рентабельность и увеличить глубину переработки минерального сырья.

Список литературы

1. *Cherepovitsyn A.; Solovyova V. Prospects for the Development of the Russian Rare-Earth Metal Industry in View of the Global Energy Transition–A Review // Energies, 2022. – 15. P. 387. – DOI: https://doi.org/10.3390/en15010387.*

2. *Kim P., Anderko A., Navrotsky A., Riman R. Trends in Structure and Thermodynamic Properties of Normal Rare Earth Carbonates and Rare Earth Hydroxycarbonates // Minerals, 2018. – DOI: 8. 106. 10.3390/min8030106.*

3. *Yang Y., Zhang X., Li L., Wei T., Li K. Metastable Dissolution Regularity of Nd^{3+} in Na_2CO_3 Solution and Mechanism // ACS Omega, 2019. – 4. P. 9160–9168. – DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00453.*

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПЛАВЛЕНОГО ГЛИНОЗЕМА ТЕРМООБРАБОТКОЙ В СМЕСИ С МИНЕРАЛИЗАТОРАМИ

А. Д. Киселёв, Л. Н. Малютин

ООО Институт Легких Материалов и Технологий (ООО «ИЛМиТ»)

119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 6, стр. 21, Aleksandr.Kiselev6@rusal.com

Использование технических решений по улучшение качества продукции производителями абразивных материалов может осуществляется, например, для получения специфичных свойств материала (пониженное/повышенное содержание примесей, олеофильность, гидрофобность и т. д.) или для восстановления физико-химических свойств до типовых применительно к отходам или браку производства. К одним из применяемых методов относится термообработка (кальцинация), которая ранее использована для изменения свойств абразивного материала марки МКА 91 (Al_2O_3 ~97,8 %, Fe_2O_3 0,7 %, Na_2O+K_2O 1,3 %, SiO_2 0,1 %), где на примере исследуемого образца при нагревании в смеси с AlF_3 3 % масс. показана возможность снижения содержание щелочности (Na_2O+K_2O) до 1,01 %, снижение микродеформаций на поверхности и повышение блочности/сферичности зерна [1]. В настоящей работе приведены данные по дальнейшему установлении влияния минерализаторов при термообработке на качество плавленого глинозема.

Исследования проведены в лабораторной печи сопротивления в соответствии с методикой эксперимента: навеска образца МКА 91 – 100 гр, расход минерализатора (AlF_3, B_2O_3, NH_4Cl или их смесь) 2–5 % от массы навески МКА 91, скорость нагрева и время выдержки при достижении температуры кальцинации ~1200 °С 7,3 °С/мин. и 60 мин. соответственно.

По результатам анализа составов продуктов кальцинации (Таблица 1) установлено, что наибольшее снижение щелочности (Na_2O+K_2O) до 0,87 % (уменьшение на 33 %) достигнуто при применении смеси минерализаторов AlF_3/B_2O_3 (3 %/2 %), отмечается снижение содержания SiO_2 до 0,05 %, что предположительно связано с передислокацией примесей в обрабатываемых зернах и косвенно подтверждается изменением формы частиц, где по микрофотографиям образцов (Рисунок 1) установлено формирование сферичных частиц и общее повышение блочности при сопутствующем снижении микродеформаций на поверхности и гранях плавленого Al_2O_3.

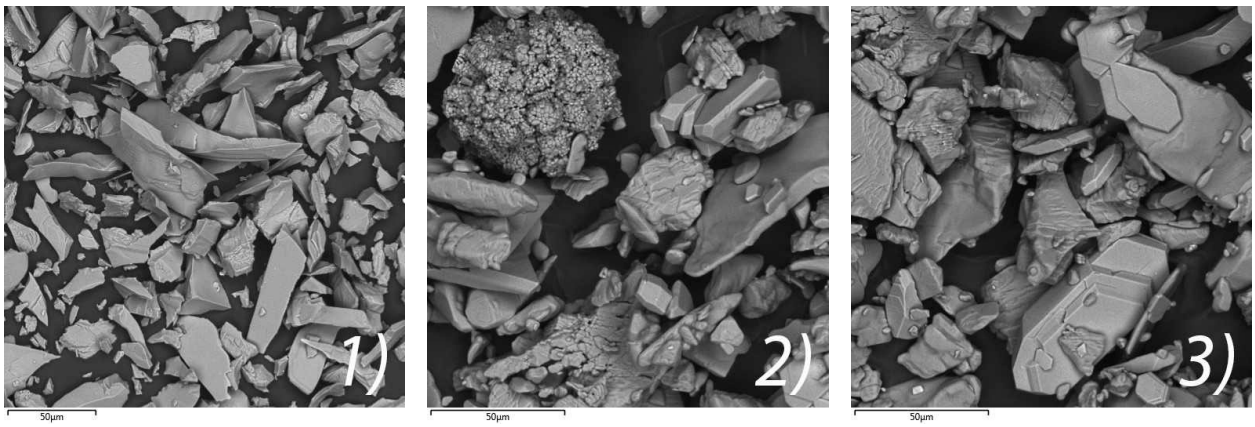


Рис. 1. *Микрофотографии образцов МКА 91 видимое поле 150 мкм Tescan MIRA 3, где: 1) исходный материал, 2–3) после кальцинации совместно с AlF_3/B_2O_3 и AlF_3/NH_4Cl, соответственно*

Таблица 1. Состав образцов МКА 91 после кальцинации

Соединения	МКА 91	Минерализатор				
		AlF_3 [1]	B_2O_3	AlF_3/B_2O_3	NH_4Cl	AlF_3/NH_4Cl
		3 %	2 %	3 %/2 %	5 %	3 %/5 %
Al_2O_3	97,9	98,18	98,09	98,40	98,42	98,55
Fe_2O_3	0,7	0,71	0,70	0,68	0,21	0,35
Na_2O+K_2O	**1,3**	**1,01**	**1,14**	**0,87**	**1,26**	**1,00**
SiO_2	0,1	0,10	0,07	0,05	0,11	0,10

Применение 5 % хлорида аммония в качестве минерализатора позволяет снизить содержание Fe_2O_3 до 0,21 %, который в МКА 91 преимущественно представлен в виде индивидуальных частиц немагнитной окалины и/или физически связанных с Al_2O_3 частиц. Удаление примеси Fe_2O_3 происходит по механизму образования хлораммонийных комплексов с последующей возгонкой при нагревании [2]. Существенного воздействия хлорида аммония на щелочность не установлено. При использовании смеси минерализаторов AlF_3/NH_4Cl (3 %/5 %) содержание примеси Fe_2O_3 в обработанном материале снижается до 0,35 %, уменьшения степени удаления примеси предположительно связано с преобладанием исследуемой системе процесса образования стойких к воздействию Cl-иона фторсодержащих соединений железа.

Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию процесса обесщелачивания в выбранных системах минерализации и определения технико-эксплуатационных свойств обработанных материалов.

Список литературы

1. *Киселёв А. Д., Малютин Л. Н. // Химия и химическая технология в XXI веке, 2021. – Т. 1. – С. 70–71.*
2. *Борисов В. А., Крайденко Р. И. // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства, 2020. – С. 37.*

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСТОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ СТЕРЖНЕВЫХ КОНСТРУКЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛОЙНЫМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА

М. П. Козадаева, А. А. Павельева, Д. А. Храпов

Научный руководитель – к.ф.-м.н., в.н.с. М. А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050,mariakoz71@gmail.com

Введение. Аддитивные технологии являются перспективным методом для производства костных имплантатов. При аддитивном производстве частицы порошка, которые не были полностью расплавлены, остаются на поверхности и в порах изделий [1]. Наличие таких частиц недопустимо для использования в медицине. Сложность удаления порошка с внутренних поверхностей возрастает с увеличением плотности структурной сетки.

Химическое травление является наиболее перспективным методом в технологии костных имплантатов, так как жидкость имеет способность проникать во внутренние поры, удалять порошок, а также улучшать свойства поверхности, например, ее шероховатость.

Теоретическая часть. Наиболее агрессивным реагентом по отношению к титану и его сплавам является плавиковая кислота. Для предотвращения наводораживания и охрупчивания металла применяют смесь плавиковой и азотной кислот в определенный пропорциях [2]. Реакция растворения металла и оксида протекает в несколько ступеней. Каждая из кислот оказывает

Таблица 1. Параметры травления

Параметр	Группы		
	1	2	3
Общее время, мин	15		
Количество актов травления	10	3	1
Время одного акта травления, мин	1,5	5	15
Потеря массы, г	9,37	9,54	8,81
Изменение пористости, %	18	17	22

свое влияние на процесс [3]. Суммарная реакция процесса растворения титана:

$$Ti + 6HF + 2HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2[TiF_6] + NO_2\uparrow + NO\uparrow + 3H_2O$$

Материалы и методы. Титановые образцы с объемно-центрированной кубической формой ячейки и градиентной пористостью для данного исследования были получены методом послойной электронно-лучевого плавления ARCAM A2 EBM (Мёльндаль, Швеция). Топографический и элементный анализы осуществлялись с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 200 3D, FEI. Механические испытания на сжатие проводились на установке INSTRON 3369.

Травление проводилось раствором с соотношением молярных концентраций $HNO_3 : HF = 1 : 2$. Образцы были поделены на 3 группы в зависимости от количества актов травления образцов в растворе. Общее время травления для всех образцов составило 15 минут. До и после травления образцы были промыты дистиллированной водой.

Результаты и обсуждение. Параметры режимов травления и результаты взвешивания приведены в таблице 1.

Снимки СЭМ показали, что многостадийное травление способствует образованию более равномерной поверхности. На поверхностях всех групп образцов наблюдался частично стравленный поверхностный слой. На поверхности и внутри каналов образцов из групп 1 и 2 наблюдается минимальное количество приплавленных частиц порошка металла, внутри каналов образцов из группы 3 частицы порошка практически не стравились.

Элементный анализ показал формирование оксида титана на поверхности образцов 1 и 2 групп [3]. Присутствие фтора из травильного раствора в слоистых областях характерно для всех групп образцов, что соответствует результатам предыдущих исследований [4]. Исследование фторсодержащих титановых поверхностей *in vitro* показало улучшение биосовместимости [5].

Механические свойства после травления улучшены, но четкой зависимости между параметрами и кратностью травления не выявлено.

Авторы выражают благодарность проф. А. В. Коптюгу за помощь в подготовке образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ20-73-10223.

Список литературы

1. *Koptyug A. V. // Нанотехнологии. Разработка Применение, 2016. – № 4. – С. 12–25.*
2. *Sefer B. Dobryden I., Almqvist N. // Corrosion, 2017. – № 73. – P. 394–407.*
3. *Milošev I., Kapun B., Šelih V. S. // Acta Chim. Slov., 2013. – № 60. – P. 543–555.*
4. *Macak J. M., Tsuchiya H., Taveira L. J. Biomed. // Mater. Res., 2005. – 75A. – P. 928–933.*
5. *Lamolle S. F., Monjo M., Rubert M. // Biomaterials, 2009. – № 30. – P. 736–742.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ PH В РАСТВОРАХ С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ФТОР-ИОНОВ

А. А. Колесникова, В. Э. Бембеева
Научный руководитель – к.т.н., доцент отделения ядерно-топливного цикла А. С. Кантаев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, просп. Ленина 2, aak277@tpu.ru

Ввиду самой сильной среди прочих химических элементов электроотрицательности и маленького атомного радиуса фтор оказывает сильное и порой агрессивное влияние на различные соединения. Такое влияние фторидов можно объяснить тем, что при наличии водяного пара образуется фтористо¬водородная кислота, которая разрушает решетку SiO_2 с выделением SiF_4. Фториды ускоряют процессы диссоциации $CaCO_3$, способствуют разложению глинистых минералов, уменьшают прочность цемента при концентрации фторид-ионов более 0,5–0,6 % и т. п. Поэтому важно точно знать концентрацию фторид-ионов в технических растворах.

Присутствие в растворе ионов фтора влияет на ЭДС, поэтому для определения концентрации ионов в жидких растворах возможно использование методов ионометрии. Этот способ основан на использовании ионоселективных электродов, в них основным элементом которых служат мембраны, которые способны избирательно пропускать ионы только одного определенного вида [1].

В методиках ионометрии в качестве измерительной функции чаще всего используют зависимость ЭДС от концентрации ионов, для этого строят градуировочный график.

Методика ионометрического анализа [2]:

1) Подготовка к измерениям: приготовление стандартных растворов фторида аммония, буферных растворов общей ионной силы;

2) Измерение потенциалов растворов и построение градуировочной зависимости;

3) Измерение потенциалов в растворах и определение содержания фторид-ионов в пробе.

В таблице 1 приведены данные расчета для приготовления растворов фторида аммония для построения градуировочного графика

После серии измерений был построен график градуировочной зависимости. Путем усреднения значений каждой серии получены следующие данные (таблица 2).

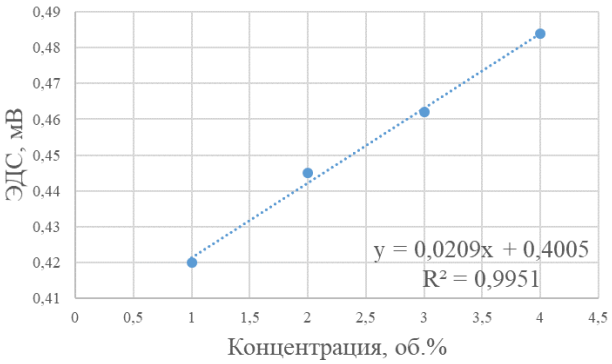


Рис. 1. *Градуировочный график зависимости ЭДС от концентрации фторид-ионов*

Таблица 1. Данные для приготовления градуировочных растворов

Концентрация фторид-ионов, моль/л	Объем раствора фторида аммония (1–15 %), мл	Объем воды, мл
$0{,}27 \cdot 10^{-3}$	0,995 (1 %)	999,005
$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,985 (5 %)	999,015
$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	0,970 (10 %)	999,030
$4{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,965 (15 %)	999,035

Таблица 2. Результаты градуировки

Концентрация фторид-ионов, моль/л	$ЭДС_1$, мВ	$ЭДС_2$, мВ	$ЭДС_3$, мВ	$ЭДС_{сред.}$, мВ
$0{,}27 \cdot 10^{-3}$	0,419	0,420	0,421	0,420
$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,446	0,442	0,447	0,445
$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	0,462	0,461	0,463	0,462
$4{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,481	0,486	0,485	0,484

По данным таблицы 2 был построен график зависимости ЭДС от концентрации ионов фтора. Здесь по оси абцисс указаны концентрации (в процентах от 1 до 15) растворов, из которых были приготовлены конечные растворы, по оси ординат значения ЭДС.

По данному графику (рисунок 1) возможно определение концентрации ионов фтора в растворах, с заранее неизвестным содержанием фторид-ионов – технических растворах.

Список литературы

1. *Роганов В. А., Степанов А. Г., Коваленко Г. А. Метод. Пособие Потенциометрия, Новосибирск: Новосибирский ун-т, 2007. – 52 с.*
2. *Голованов В. И. Погрешности линейной аппроксимации в прямой ионометрии, 2013. – Т. 5. – № 1. – С. 16.*
3. *Иванов И. И. // Журн. аналит. химии, 2001. – Т. 56. – № 1. – С. 1–5.*
4. *Практическое описание методов измерения pH // Изд-во Mettler-Toledo AG, 2007. – 52 с.*

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Н. А. Коробейников[1,2]

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. Н. Усольцев[2]

[1]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск.

[2]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
korobeynikov@niic.nsc.ru

Всё большее внимание ученых привлекают галогенидные комплексы *p*-элементов 14–16 групп. Среди особенностей данного класса соединений отмечено выдающееся разнообразие структурных типов, а также потенциально применимые физические свойства: иодидные комплексы свинца и других элементов постепенно находят применение в качестве компонентов фотовольтаических материалов [1, 2].

Возможность получения полигалогенметаллатов *p*-элементов была обнаружена около пятидесяти лет назад [3]. Характерной особенностью данных соединений (рис. 1) является наличие в кристаллической структуре полигалогенидного фрагмента, нековалентно связанного с анионами галогенидных комплексов металлов. Полигалогенметаллаты также могут проявлять физические свойства, интересные с точки зрения потенциального применения.

В рамках данного исследования изучены закономерности формирования полигалогенидных комплексов *p*-элементов, а также их физические свойства.

В результате проведённых экспериментов получена серия полииодидов висмута с катионами – производными пиридина. Из спектров диффузного отражения была рассчитана ширина запрещенной зоны. Отмечено, что присутствие с кристалле фрагментов $\{I_2\}$ значительно уменьшает значения ШЗЗ по сравнению с иодовисмутатами, полученными ранее [4]. Исследована возможность синтеза полигалогенидных соединений Sn (IV) состава $Cat_2\{[SnBr_6](X_2)\}$ ($X_2 = Br_2, I_2$), изучены их структурные особенности, термическая стабильность, а также оптические свойства.

Установлены закономерности формирования полихлорометаллатов различных элементов (Pb, Sn, Bi, Se) – соединений, содержащих в кристаллической структуре молекулы хлора. До начала нашей работы был структурно охарактеризован только один полихлорид Pd [5]. По данным термогравиметрии показано, что соединения общего состава $TMA_2\{[MCl_6](Cl_2)\}$ (TMA – катион тетраметиламмония) проявляют особенно высокую термическую стабильность (по меньшей мере, до 150 °C).

Структурные особенности полученных соединений были определены методом рентгеноструктурного анализа. Для исследования природы галогенной связи в твердом теле, все

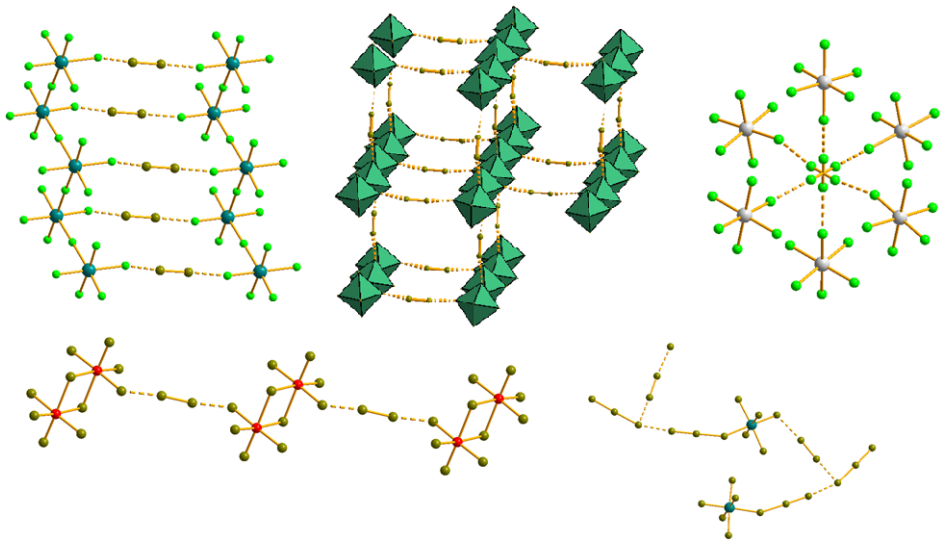


Рис. 1. *Примеры анионных структур полигалогенидов различных p-элементов*

полученные комплексы были изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант № 18-73-10040).

Список литературы

1. *Roy P. et al. // Sol. Energy. Elsevier, 2020. – Vol. 198. – № December 2019. – P. 665–688.*
2. *Jena A. K., Kulkarni A., Miyasaka T. // Chem. Rev., 2019. – Vol. 119. – № 5. – P. 3036–3103.*
3. *Lawton S. L., Jacobson R. A. // Inorg. Chem., 1968. – Vol. 7. – № 10. – P. 2124–2134.*
4. *Usoltsev A. N. et al. // Inorg. Chem., 2020. – Vol. 59. – № 23. – P. 17320–17325.*
5. *Storck P., Weiss A. // Zeitschrift für Naturforsch. B., 1991. – Vol. 46. – № 9. – P. 1214–1218.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ХРОМА (VI) НА МОДИФИЦИРОВАННОМ РУТИЛЕ

А. Д. Коробицына[1], Н. В. Печищева[1], А. А. Сушникова[1], А. А. Валеева[2], А. В. Вараксин[1], К. Ю. Шуняев[1], А. А. Ремпель[1]

[1]Институт металлургии УрО РАН
620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

[2]Институт химии твердого тела УрО РАН
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, annakorobitsyna@mail.ru

Хром (VI) является канцерогеном, его источником служат, например, сточные воды, образующиеся в результате промышленной деятельности, в том числе отходы металлургических предприятий. В настоящее время простой в реализации и не требующий дорогих реагентов сорбционный метод распространен для удаления хрома (VI) из водных растворов. Перспективным сорбентом выступает диоксид титана, известный своей доступностью, экологической безопасностью и химической стойкостью. Он применяется как фотокатализатор при восстановлении Cr (VI) в Cr (III) для удаления этого канцерогена из воды [1–3]. На сорбционные свойства диоксида титана существенное влияние оказывают размер частиц и величина удельной площади поверхности, а также его кристаллическая модификация. Высокоэнергетический размол – относительно простой одностадийный метод модификации материалов, не требующий введения посторонних реагентов. Ранее нами было показана эффективность высокоэнергетического размола рутила для улучшения сорбции ионов галлия (III) и германия (IV) [4]. В данной работе исследовано влияние высокоэнергетического размола диоксида титана на сорбционные

характеристики рутила по отношению к ионам хрома (VI).

Порошок диоксида титана (ООО «Компонент-реактив») модификации рутил (R0) подвергали высокоэнергетическому размолу в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 200 с использованием стаканов и шаров для размола из диоксида циркония ZrO_2, стабилизированного оксидом иттрия Y_2O_3. Для размола были выбраны следующие условия: размол в изопропиловом спирте, массовое отношение шаров к порошку 10 : 1, скорость вращения опорного диска 500 об/мин, реверс каждые 15 минут с паузой 5 сек. Полученные образцы рутила после размола в течение 4, 8 и 16 ч обозначены R4, R8, R16, соответственно.

Удельную площадь поверхности всех образцов измеряли методом БЭТ с использованием анализатора Nova 1200e (Quantachrome Instruments, США) с предварительной дегазацией при 150 °C в течение 60 мин. Величина удельной площади поверхности порошков увеличилась с 8 до 36 $м^2/г$.

Сорбцию хрома (VI) проводили из раствора бихромата калия с концентрацией 50 $мг/дм^3$ в диапазоне pH от 4,0 до 6,3 (среда ацетатного буферного раствора), в статическом режиме в течение 3 часов. Также проводили сорбцию под воздействием УФ-излучения в установке МУФ-3 (ООО «ЮМХ»). Концентрацию хрома в растворах после сорбции определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SpectroBlue (Spectro Analytical Instruments).

Было установлено, что размол сорбента улучшает его сорбционные характеристики – наблюдался рост степени сорбции хрома (VI). Максимальная степень сорбции хрома достигается в среде ацетатного буфера при pH 5. Без освещения степень сорбции на R0 не превышает 0,8 %, но возрастает до 9 % у R4, до 17,9 % у R8 и до 11,9 % у R16. Использование УФ облучения во время сорбции значительно увеличивает степень сорбции хрома (VI). При освещении УФ-светом степень сорбции на образцах R0, R4, R8 и R16 достигает 18 %, 67%, 95 % и 93 %, соответственно. Стоит отметить, что при размоле длительностью 8 ч сорбционные свойства достигают своего максимума и при дальнейшем размоле (в течение 16 ч), они снова снижаются, несмотря на более высокую величину удельной площади поверхности.

Для сравнения было исследовано влияние освещения на сорбцию ионов хрома (III) исследуемыми образцами рутила в тех же условиях. Установлено, что степень сорбции ионов хрома (III) при освещении ультрафиолетом меняется незначительно по сравнению с хромом (VI).

Результаты исследований получены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20039).

Список литературы

1. *Koohestani H. // Micro Nano Letters, 2019. – V. 14. – P. 45–50.*
2. *Nasiri E. F., Kebria D. Y., Qaderi F. // Civil Eng. J., 2018. – V. 4. – P. 585–593.*
3. *Athanasekou C., Romanos G. Em., Papageorgiou S. K. et al. // Chem. Eng. J., 2017. – V. 318. – P. 171–180.*
4. *Мельчакова О. В., Печищева Н. В., Коробицына А. Д. // Цветные металлы, 2019. – № 1. – С. 32–39.*

СИНТЕЗ ГЕКСАФТОРНИКЕЛАТА КАЛИЯ

Е. А. Кузьмин, Ф. А. Ворошилов
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. С. П. Журавков
Национальный исследовательский томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, eak80@tpu.ru

Фтор и многие его производные являются сильными фторирующими агентами (ФА) и это является причиной их применения. Они определяющим образом влияют на свойства получаемых продуктов. Фторсодержащие соединения нашли применения во многих сферах.

Среди изученных в настоящее время твердофазных ФА наиболее сильным является гексафторникелат калия (K_2NiF_6). По своей фторирую-

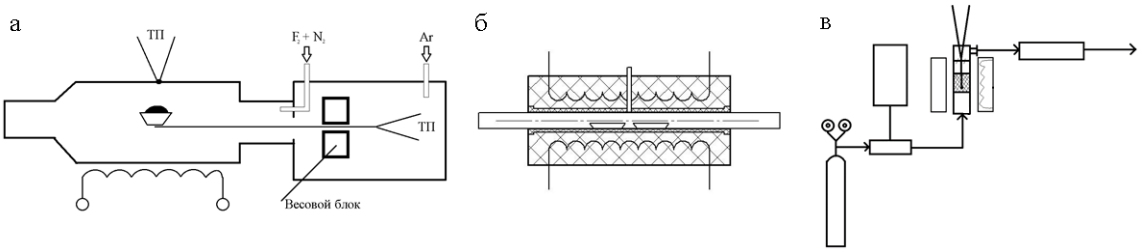


Рис. 1. *Схемы установок: а – Схема подачи газов в печь и измерительный блок; б – Схема туннельной печи; в – Схема установки для исследования процесса фторирования при подаче фторсодержащей газовой смеси сквозь стационарный слой порошка*

щей способности расположен между группами ФА на основе Mn и Pr. K_2NiF_6 является самым сильным твердофазным ФА по отношению к фуллерену и сравним по активности с молекулярным фтором [1].

В работе [2] описывается вид $K_2[NiF_6]$ в виде темно-розовых кристаллов кубической сингонии, которые гидролизуются водой. Его получают фторированием смеси KCl и $NiCl_2$ и используют как фторирующий реагент.

В работе [3] сообщается, что в качестве рабочего тела для твёрдотельного генератора фтора был выбран K_2NiF_6, который при температуре порядка 600 К подвергается термическому разложению с образованием фтора:

$$3K_2NiF_{6\,тв} \rightarrow 2K_3NiF_{6\,тв} + NiF_{2\,тв} + 2F_{2\,газ} \quad (1)$$

Наиболее предпочтительным способом получения K_2NiF_6 является фторирование смеси хлоридов калия и никеля при температуре порядка 300 °С, сопровождающееся выделением тепла:

$$NiCl_{2\,тв} + 2KCl_{тв} + 3F_2 \rightarrow K_2NiF_{6\,тв} + 2Cl_{2\,газ} \quad (2)$$

Для исследования процесса (2) с помощью дериватографии использовали смеси хлоридов К и Ni марок «хч» и «ч».

Смесь безводных хлоридов никеля и калия в мольном соотношении 1:2 массой порядка 100 г готовили в планетарной мельнице «Fritsch pulverisette 6 classic line» в течение 5 минут. Цвет смеси – светло-желтый.

На рисунке 1 (а) приведена схема измерительной ячейки с лучами весового механизма.

В ходе эксперимента установлено снижение веса образца в 24 масс. %, а по стехиометрии процесса (2) уменьшение веса должно быть ~10 масс. %. Цвет полученного образца – грязно зеленый. Предполагаем, что в проведённом опыте K_2NiF_6 получен не был. Для процесса:

$$NiCl_{2\,тв} + 2KCl_{тв} + 2F_2 \rightarrow K_2NiF_{4\,тв} + 2Cl_{2\,газ} \quad (3)$$

снижение веса твёрдого образца должно составить 23,6 масс. %. Вероятно, что в проведённом эксперименте был получен K_2NiF_4, а не K_2NiF_6.

При проведении опыта на установке (рис. 1б), получена смесь продуктов малинового и желтого цвета, при этом потеря массы составила 13 масс. %. При реакции (2) снижение веса составляет 10 масс. %, а при реакции (4) снижение веса – 13 масс. %.

$$K_2NiF_{6\,тв} \rightarrow K_2NiF_{4\,тв} + F_{2\,газ} \quad (4)$$

При термическом разложении имел место процесс (4).

Эксперименты, проведенные в установке (рис. 1в), позволили получить целевой продукт с небольшими выходами. Требуется оптимизация процесса.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSWW-2020-0020.

Список литературы

1. *Горюнков А. А. Синтез, анализ и строение фтор- и трифторметил производных фуллеренов. Дисс. ... канд. Хим. наук. – Москва: Институт проблем физики РАН, Черноголовка, 2005. – 20 с.*
2. *Химическая энциклопедия. – Т. 3. – Москва: Советская энциклопедия, 1992. – С. 243.*
3. *Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии. – Москва: ИИЛ, 1956. – С. 131–132.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ АНБАР (ИРАК) В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛЯННЫХ ИЗДЕЛИЙ

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

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, anastasi-cat@mail.ru

Национальные электрокомпании Ирака сейчас подают ток в жилые дома исключительно в течение четырех часов в сутки. Прочее время люди используют либо собственные небольшие генераторы, которые функционируют во дворах, на тротуарах и балконах, превышая уровень шума, либо более мощные, рассчитанные на обеспечение электричеством нескольких домов и кварталов.

Актуально для солнечного Ирака изготавливать из сырья стекло для солнечных батарей.

В Ираке присутствуют громадные песчаные пустыни, ресурсы песка составляют миллионы тонн, в провинции Анбар – до 86 миллионов тонн стекольных песков. Эти запасы уместно обратить во благо страны, используя ресурсосберегающие технологии [4].

Результаты экспериментов позволяют сделать вывод о возможности использования сырья производства Анбар с выбранным комплексом очистки, а именно: магнитная сепарация, отмучивание, оттирка, для производства листового стекла. После магнитной сепарации оксид железа в составе снизился с 0,23 мас. % до 0,1 мас. % [4].

На дилатометрической кривой видимы характерные точки, по которым мы видим температуру стеклования и размягчения.

Из необогащенного песка и обработанного (очищенного) синтезированы стекла оконного состава при температуре 1480 °С. В первом случае имеется небесный оттенок. Такое стекло возможно применять в мебельной промышленности. В дальнейшем необходимо использовать при стекловарении обесцвечиватели, чтобы получить стекло с высоким коэффициентом светопропускания [4].

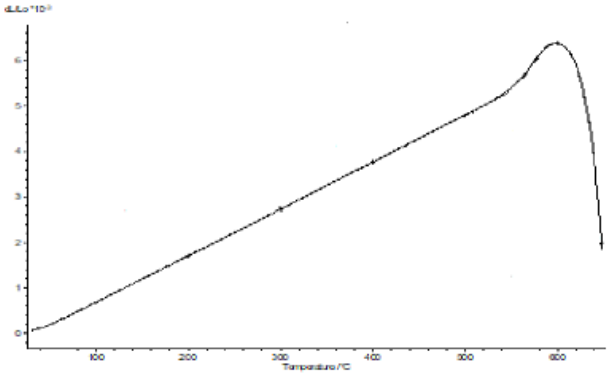


Рис. 1. *Дилатометрическая кривая*

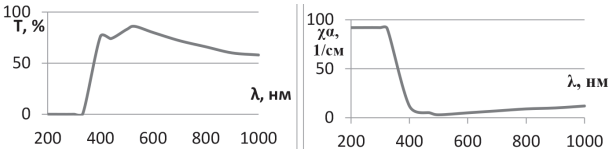


Рис. 2. *Спектральная кривая светопропускания, поглощения стекла*

Список литературы

1. *Минько Н. И. История развития и основы технологии стекла / Н. И. Минько, В. М. Нарцев, Р. Г. Мелконян. – Белгород : Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2008. – 395 с.*
2. *Химическая технология стекла и ситаллов / под общ. ред. Н. М Павлушкина. – Москва: Стройиздат, 1983. – 427 с.*
3. *Гулоян Ю. А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю. А Гулоян. – Владимир: Транзит-ИКС, 2015. – 712 с.*
4. *Аль-Саиди Ф. Х. Ф. Кварцевый песок Иракского месторождения как компонент шихты для стекольного производства / Ф. Х. Ф. Аль-Саиди, А. А. Кунгурова, С. Г. Власова. – Екатеринбург: Уральский Федеральный Университет, 2021. – 260–263 с.*

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Н. И. Лапекин, Н. С. Лазаренко, А. А. Шестаков, В. В. Головахин
Научный руководитель – к.т.н., доцент А. Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет
630073, Новосибирск, пр. К. Маркса 20, lapekin21@mail.ru

Повышение эффективности методов обнаружения токсичных газов является актуальной задачей для обеспечения промышленной безопасности, ввиду существующих проблем традиционных полупроводниковых датчиков [1]. Использование многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в качестве активного материала хеморезистивных газовых сенсоров перспективно благодаря уникальным свойствам, которые проявляются в процессе изменения размера частиц [2–3], а также низкой стоимости и высокой чувствительности. Особенностью МУНТ также является возможность присоединения функциональных групп путем химической обработки материалов. Химическая обработка рассматривается в качестве одного из подходов для повышения отклика газовых сенсоров для ряда углеродных материалов [4].

Данная работа посвящена изучению влияния химической обработки МУНТ на газочувствительные свойства сенсоров NO_2.

Для приготовления активного слоя сенсоров использовали коммерческие МУНТ диаметром 10–20 нм (маркировка МУНТ-1020) и 40–60 нм (маркировка МУНТ-4060). Для обработки были использованы H_2SO_4 (6М) и $H_2Cr_2O_7$ (1,5М). Сенсор был получен методом drop casting. Отклик газовых сенсоров был исследован с помощью установки динамического типа изготовленной на заказ. В качестве газа-носителя использовался синтетический воздух (79 % N_2, 21 % O_2). Вторая газовая линия использовалась для аналита: смеси 5000 ppm NO_2 в воздухе. Основным параметром датчиков был отклик датчика (%):

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100\ \%$$

где R – сопротивление сенсора при воздействии NO_2, Ом; R_0 – сопротивление сенсора при воздействии синтетического воздуха, Ом. Исследования реакции сенсоров к NO_2 проводились при комнатной температуре (25±2 °C) в диапазоне концентраций 100–500 ppm.

Исходя из результатов, представленных в таблице 1, видно снижение отклика МУНТ-1020 на NO_2 при обработке серной и бихромовой кислотами. Предположительно, обработка материалов приводит к травлению поверхности образца, а не образованию функциональных групп. Для МУНТ-4060 обработка в бихромовой кислоте также приводит к снижению отклика. Обработка в серной кислоте увеличивает отклик по отношению к NO_2.

Можно предположить, что в данном случае химическая обработка вносит большие изменения в электрофизические свойства материала, а не их структуру. Окисление МУНТ должно приводить к улучшению отклика по отношению к NO_2 за счет образования большего количества дефектов и повышению концентрации носителей заряда. Тот факт, что химическая обработка разных марок МУНТ оказывает различное влияние, говорит о том, что природа самого матери-

Таблица 1. Отклик газовых сенсоров

Материал	Окисляющий реагент, концентрация	Отклик S, %		
		100 ppm	250 ppm	500 ppm
МУНТ-1020	Необработанный	3,7	13,7	23,6
	$H_2Cr_2O_7$ (1,5М)	4,5	9,2	12,5
	H_2SO_4 (6М)	4,8	10,95	15,0
МУНТ-4060	Необработанный	2,84	8,37	14,16
	$H_2Cr_2O_7$ (1,5М)	2,96	8	11,68
	H_2SO_4 (6М)	3	10,68	17,94

ала и его электронные свойства могут оказывать более сильное влияние на чувствительность сенсора, нежели дефектность, пористость и другие свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Список литературы

1. *Bannov A.G. et al. High-Performance Ammonia Gas Sensors Based on Plasma Treated Carbon Nanostructures // IEEE Sensors Journal, 2017. – Vol. 17. – № 7. – P. 1964–1970.*
2. *Lapekin N. I. et al. Electrical properties of compacted carbon nanomaterials // MATEC Web Conf., 2021. – Vol. 340. – № 010447. – 5 p.*
3. *Bannov A. G. et al. Recent Advances in Ammonia Gas Sensors Based on Carbon Nanomaterials // Micromachines, 2021. – Vol. 12. – № 186. – 30 p.*
4. *Bannov A. G. et al. Comparative analysis of methods of oxidative modification of carbon nanofibers // Prot Met Phys Chem Surf., 2012. – Vol. 48. – P. 199–206.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГИДРОКСИАПАТИТА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА

А. В. Липеев, А. В. Лысова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. А. Хабас

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, avl59@tpu.ru

Гидроксиапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ГА) широко применяется во многих областях медицины и материаловедения. Причиной тому является его высокая биологическая и химическая совместимость, структура ГА очень близка к структуре костей, являющихся композитом ГА и коллагена.

Из существующих методов синтеза гидроксиапатита (осаждение из растворов; твердофазный синтез с механической и гидротермальной обработкой; золь-гель и др. [1–3]) в данных исследованиях применялся жидкофазный способ, так как таким образом можно сразу получить наноразмерный ГА, несмотря на длительность метода и относительную его трудоёмкость. Для получения воспроизводимых результатов при проведении процесса строго контролировалось скорость соединения растворов, время выдержки получаемого продукта в маточном растворе и температура раствора нитрата кальция перед и во время соединения реагентов.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния времени выдержки гидроксиапатита в маточном растворе и влияния показателя pH во время синтеза на фазовый состав полученного вещества.

Для получения объекта исследования в качестве исходных материалов были использованы: 0,5 М четырёхводный нитрат кальция и 0,3 М дигидрофосфат аммония, при этом значение водородного показателя поддерживалось на уровне 10–12 пунктов.

Синтез шел при постоянной температуре 80 °С в колбе объемом 500 мл. Для равномерного перемешивания раствора была использована магнитная мешалка. В колбу с $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ вливался по каплям раствор $(NH_4)_2HPO_4$. Средой для поддержания pH являлся раствор NH_4OH, добавляемый порциями во время синтеза.

Выдержка в маточном растворе составила 24, 48, 120, 240 и 1368 часов. Визуально полученные образцы не отличались, но при центрифугировании и последующем декантировании маточных растворов, в образцах, выдержанных при 24, 48 и 120 часов, при пропускании света наблюдался конус Тиндаля, что косвенно свидетельствует о содержании наноразмерных частиц. При наблюдении за растворами выдержкой 240 и 1368 часов данного эффекта замечено не было. Это свидетельствует об агломерации частиц со временем.

В дальнейшем был проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов. При сравнении рентгенограмм полученных образцов и возможных примесей, а именно $Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$,

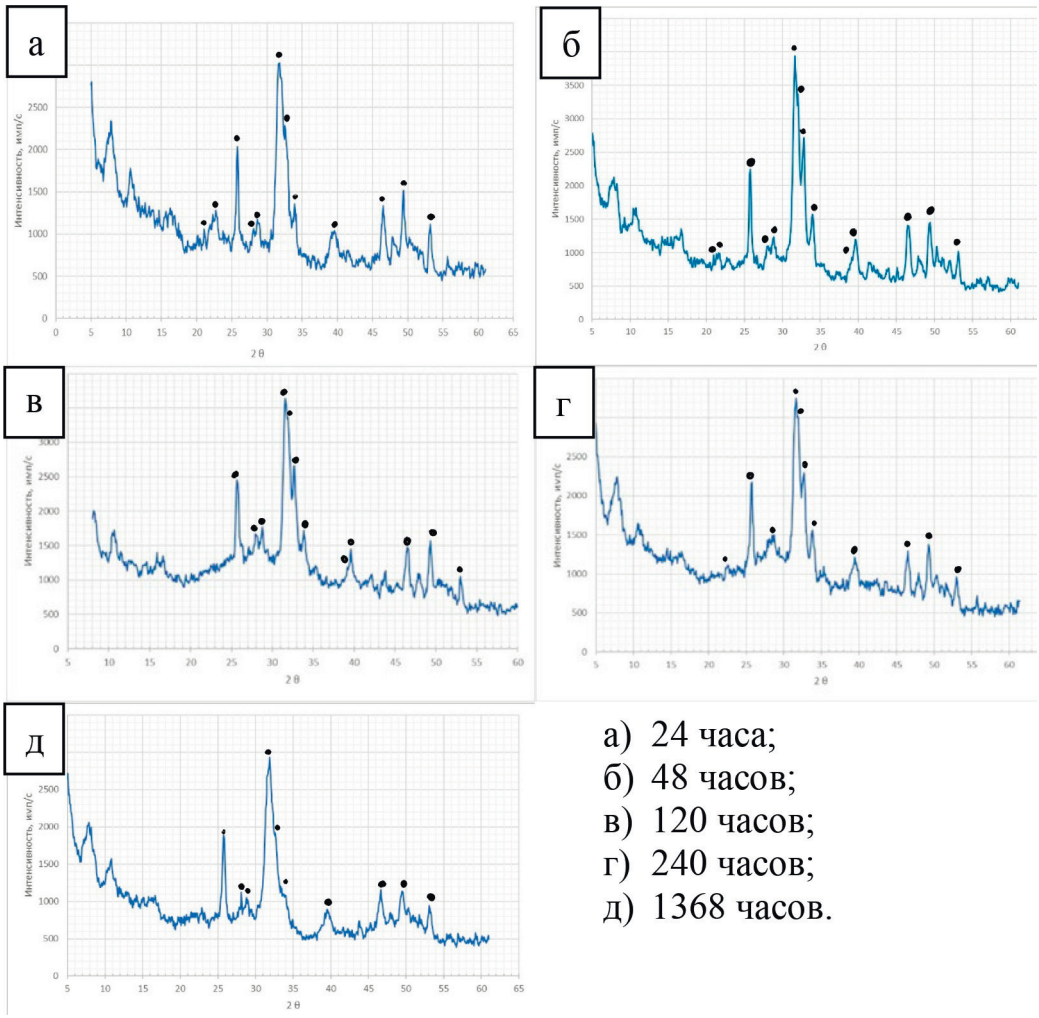


Рис. 1. *Рентгенограммы образцов ГА*

$Ca_3H_2(P_2O_7)_2 \cdot 4H_2O$ и $Ca_3(PO_4)_2$, данных примесей не обнаружено. Следовательно, при анализе был получен чистый гидроксиапатит.

Также было отмечено увеличение степени кристалличности гидроксиапатита от времени выдержки в маточном растворе.

Список литературы

1. *Л. А. Леонова, Т. И. Гузеева, В. В. Гузеев. Изучение процесса синтеза гидроксиапатита // Химия в интересах устойчивого развития, 2010. – № 18. – С. 107–110.*
2. *Рассказова Л. А. Технология получения магний- и кремний-модифицированных гидроксиапатитов и биорезорбируемых композиционных материалов с использованием полимеров молочной кислоты: дис…канд. тех. наук: 05.17.11. –Томск, 2015. – 137 с.*
3. *Синтетический гидроксиапатит – основа костнозамещающих биоматериалов / В. К. Крутько и др. // София, 2017. – № 1. – С. 50–57.*

ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ ПИРОХЛОРА В СИСТЕМЕ Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3–(H_2O)

М. С. Ломакин[1,2], О. В. Проскурина[1,3]
Научный руководитель – д.х.н., чл.-корр. РАН В. В. Гусаров[1]

[1]Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

[2]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5 лит. Ф

[3]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский просп., 24-26/49 лит. А, lomakinmakariy@gmail.com

Материалы на основе фаз со структурой пирохлора, формирующихся в тройных оксидных системах, обладают комплексом интересных электрофизических и оптических свойств, что определяет возможные перспективы их применения в таких областях «зелёной» энергетики, как фотокатализ и фотовольтаика. Одним из наиболее широко развивающихся направлений в этой области является синтез и исследование Bi-содержащих тройных пирохлоров, однако оксидная система Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3 в настоящее время является одной из наименее изученных [1–3]. Проведённые ранее исследования [3] показали, что фаза переменного состава со структурой пирохлора в системе Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3–(H_2O) (далее BFWO) с точки зрения электронной структуры является широкозонным полупроводником, причём значение ширины запрещённой зоны (ЗЗ) зависит в том числе от количественного состава фазы. Тем не менее, даже в случае обогащенных по железу составов значение ширины ЗЗ не опускается ниже 2 эВ, что, по всей видимости, свидетельствует о малой перспективности использования материалов на основе этой фазы в качестве светопоглощающего слоя неорганических солнечных элементов. С другой стороны, принимая во внимание наличие в этой фазе всех видов электронных переходов [3] можно ожидать получения перспективных показателей, применяя такие материалы в качестве электропроводящих слоёв солнечных батарей и фотокатализаторов.

Целью работы являлось изучение процессов формирования фазы BFWO в условиях гидротермально-микроволнового синтеза и определение оптических свойств образующихся на её основе композитов. Образцы для исследования получали методом соосаждения реагирующих компонентов из раствора и последующей гидротермально-микроволновой обработкой суспензии аморфного прекурсора. При прочих равных параметрах синтеза варьировалась продолжительность гидротермально-микроволновой обработки при T = 180 °C (1, 15, 30, 45 сек и 1, 2, ..., 5 мин). Синтезированные образцы были подвергнуты комплексному физико-химическому анализу, включающему порошковую рентгеновскую дифрактометрию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию (в том числе электронную дифрактометрию), рентгеноспектральный микроанализ (в том числе элементное картирование поверхности) и спектроскопию диффузного отражения.

Полученные образцы представляют из себя двухфазные композиты, в которых сосуществуют фаза BFWO и аморфная фаза, причём их количественное соотношение определяется продолжительностью гидротермально-микроволновой обработки. Средние размеры кристаллитов фазы BFWO (учитывая имеющиеся микронапряжения и инструментальное уширение дифрактометра) даже при небольших продолжительностях гидротермально-микроволновой обработки уже составляют около 300 нм. Во всех полученных образцах аморфная фаза "обволакивает" кристаллы фазы BFWO, что подтверждается данными как электронной дифрактометрии, так и просвечивающей электронной микроскопии в режиме разрешения решётки. Ширина ЗЗ полученных композитов меняется в некотором диапазоне, составляя в среднем около 2,3 эВ и уменьшаясь при увеличении доли кристаллической фазы в композите.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №20-63-47016.

Список литературы

1. *Lomakin M. S., Proskurina O. V., Danilovich D. P., Panchuk V. V., Semenov V. G., Gusarov V. V. Hydrothermal Synthesis, Phase Formation and Crystal Chemistry of the pyrochlore/ Bi_2WO_6 and pyrochlore/α-Fe_2O_3 Composites in the Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3 System, J. Solid State Chem., 2020. – 282. – Art. 121064.*
2. *Lomakin M. S., Proskurina O. V., Gusarov V. V. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the composition of the pyrochlore phase in the Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3 system, Nanosyst.: Phys. Chem. Math., 2020. – 11 (2). – P. 246–251.*
3. *Lomakin M. S., Proskurina O. V., Sergeev A. A., Buryanenko I. V., Semenov V. G., Voznesenskiy S. S., Gusarov V. V. Crystal structure and optical properties of the Bi–Fe–W–O pyrochlore phase synthesized via a hydrothermal method, J. Alloys Compd., V. 889, 2021. – Art. 161598.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt (II) С N^C^N-ЦИКЛОМЕТАЛЛИРУЮЩИМ ЛИГАНДОМ

Е. Е. Лунёва

Научный руководитель – к.х.н., ассистент А. И. Соломатина

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетский пр-т, 26, yevgeniyalunyova@gmail.com

Само явление люминесценции находит широкое применение в научных и технических сферах – электронике, оптике и многих других. В том числе и в медицине, как для биологических исследований, так и в самой практике. Молекулярный имиджинг – это метод визуализации позволяющий детектировать различные физиологические и патологические процессы в живых организмах на клеточном и молекулярном уровнях [1].

Использование в сенсинге неорганических и органических меток сопровождено такими труд-

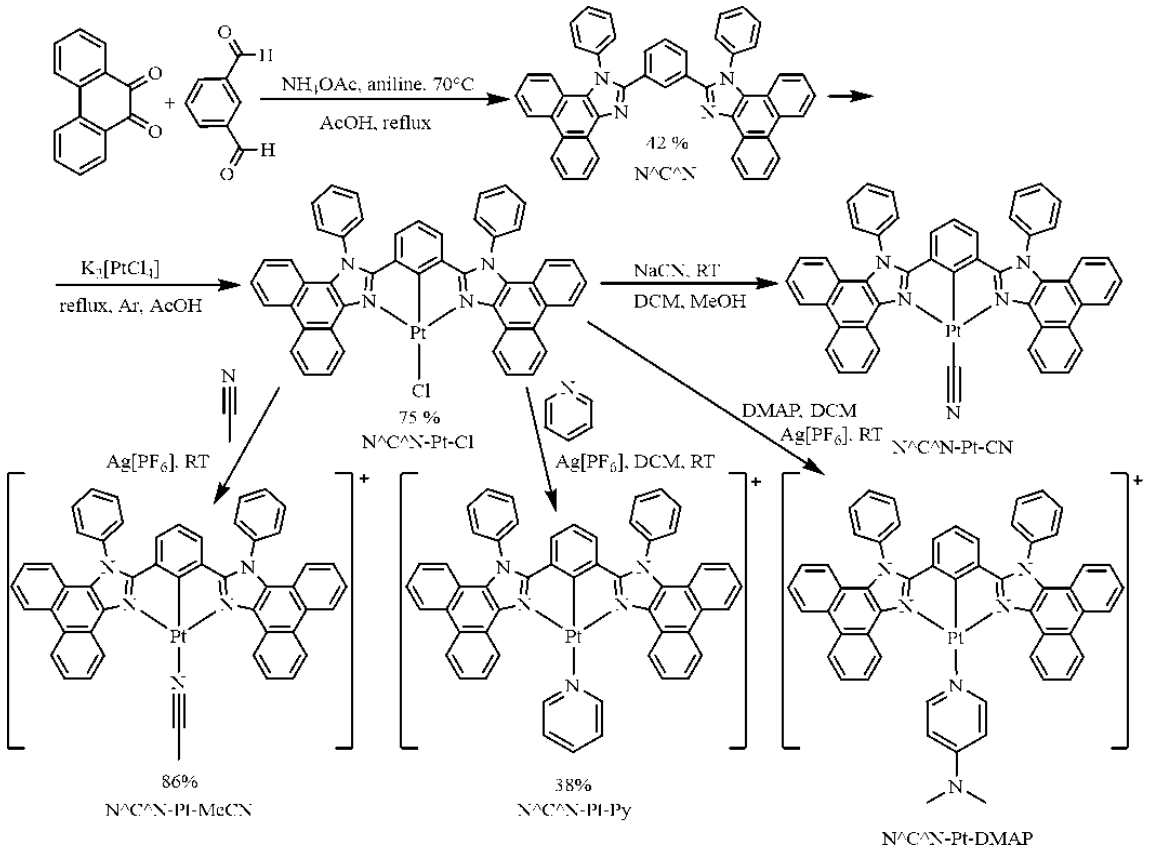


Рис. 1. *Схема синтезов комплексов Pt (II)*

ностями, как перекрывание с автофлуоресценцией и возбуждающим сигналом. Преимуществом комплексов переходных металлов, например, платины, является более длительные времена жизни и больший Стоксов сдвиг, обусловленные релаксацией триплетного уровня [2]. В отличие от синглетного во флуоресценции. Известно, что препараты, содержащие тяжёлые металлы, имеют ряд побочных эффектов, поэтому увеличение интенсивности эмиссии комплексов позволит снижать их концентрацию, а дизайном лигандного окружения можно варьировать стабильность получаемых соединений, следовательно, и их токсичность. Однако, данное требование строго применимо при использовании комплексов в диагностике. Стоит также отметить, что ввиду особенностей визуализации биологических объектов с помощью оптических люминофоров, в целом, ограничением являются пределы толщины ткани, через которую видимый или ИК свет может пройти без существенного рассеивания и поглощения. Таким образом, неинвазивным метод будет являться только при исследованиях кожных покровов и косвенно инвазивным во время проведения полосных операций. Также для комплексов можно использовать PLIM-микроскопию и детектировать изменения времени жизни комплекса прямо в клетке. Поэтому комплексы переходных металлов, которые чувствительны к определенным параметрам могут использоваться в качестве внутриклеточных сенсоров.

Нами были выбраны плоскоквадратные тридентатные комплексы Pt (II), синтез которых проводился из комплекса N^C^N–Pt–Cl (рисунок 1).

Люминесценция комплексов меняется от синего (N^C^N–Pt–CN) через голубой (N^C^N–Pt–Cl) и зелёный (N^C^N–Pt–MeCN) до жёлтого цвета (N^C^N–Pt–Py и N^C^N–Pt–DMAP). Времена жизни возбуждённого состояния комплексов N^C^N–Pt–Cl, N^C^N–Pt–MeCN и N^C^N–Pt–Py, измеренные в аэрированном дихлорметане при комнатной температуре, составляют в среднем 300 нс.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1953.2021.1.3, с использованием оборудования Научного парка СПбГУ: ресурсных центров «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. *Zhen X. et al. The development of phosphorescent probes for in vitro and in vivo bioimaging // Biomaterials science, 2021. – V. 9. – № 2. – P. 285–300.*
2. *Solomatina A. I. et al. Blood-Brain Barrier Penetrating Luminescent Conjugates Based on Cyclometalated Platinum (II) Complexes // Bioconjugate Chemistry, 2020. – V. 31. – № 11. – P. 2628–2637.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАВОЛЬФРАМАТА (VI) ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Е. В. Львова, Д. Ю. Амшеев
Научный руководитель – к.х.н., PhD, доцент кафедры общей и неорганической химии А. В. Кашевский
Химический факультет Иркутский Государственный Университет
664003, Россия, Иркутск, dekanat@chem.isu.ru

Исследуемый полиоксометаллат гексавольфрамат (VI) тетрабутиламмония (ТВАНМ (VI)) синтезировали по известной методике [1] и идентифицировали его с помощью ИК-спектроскопии, основываясь на литературных данных; его электрохимические характеристики были исследованы методом циклической вольтамперометрии, в различных средах со специально подобранными условиями на стеклоуглеродном электроде (GC-электроде).

Измерения проводились на GC-электроде, на который сначала была нанесена ионообменная пленка, состоящая из смеси ацетонитрила и нафиона (Aldrich), после чего растворитель испарялся. При измерениях варьировалась концентрация кислорода в фосфатном растворе – сна-

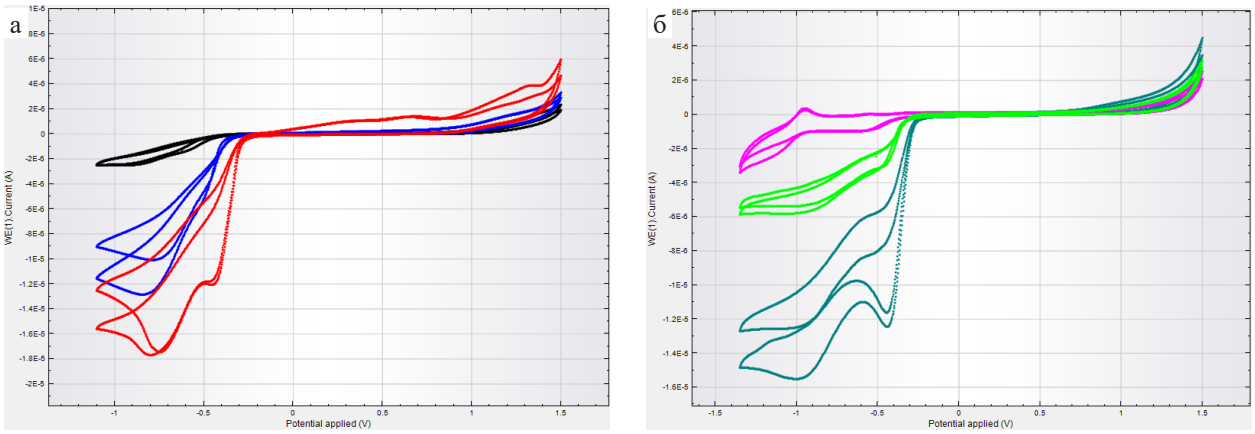


Рис. 1. *Циклические вольтамперограммы, измеренные на GC электроде в нафионовой пленке а) – без добавления полиоксометаллата и б) – с добавлением TBAHW (VI), в растворах, продутых аргоном, воздухом из компрессора и кислородом*

чала это была инертная атмосфера, создаваемая аргоном (0 % O_2), затем система продувалась потоком воздуха, создаваемый компрессором (21 % O_2), а последним этапом было насыщение раствора чистым кислородом (100 % O_2). Результаты измерения представлены на рис. 1, а.

Затем рабочий электрод модифицировали, нанося на поверхность раствор TBAHW (VI) в смеси с ионообменной пленкой и также варьируя концентрацию, как и в предыдущем случае, мы получаем результаты, представленные на рис. 1, б.

Из данных вольтамперограмм, измеренных на модифицированном электроде рис. 2., видно, что большое влияние на форму и величину пиков оказывает растворенный кислород.

Результаты вольтамперометрического тестирования показали, что, в ионообменной пленке, модифицирующей поверхность электрода, TBAHW (VI) проявляет электрохимическую активность. Он способен адсорбироваться на поверхности электрода, и, кроме того, он стабилизирует продукт одноэлектронного восстановления кислорода (супероксид анион) и затрудняет его дальнейшее восстановление.

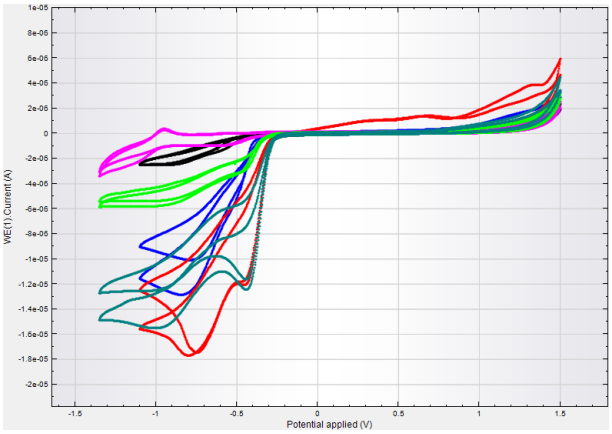


Рис. 2. *Циклические вольтамперограммы, измеренные на GC электроде в нафионовой пленке с добавлением TBAHW (VI), в растворах, продутых аргоном, воздухом из компрессора и кислородом*

Список литературы

1. *N. H. Hur., W. G. Klemperer, R.-C. Wang, A. P. Ginsberg. Inorganic Syntheses V. 27 (1990), 80–81.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОБАВКИ СТЕКЛА $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$, КАК СПОСОБ СНИЖЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ $LiCoO_2 / Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Е. Д. Лялин[1,2], Е. А. Ильина[1], Л. С. Першина[1,2], Т. А. Кузнецова[1,2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. А. Ильина[1]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, efim.lyalin.2013@inbox.ru

[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

Сегодня по всему миру идет активная работа над созданием полностью твердофазных источников тока. Чаще всего для таких источников тока в качестве твердого электролита рассматривают соединения с гранатоподобной структурой на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ). LLZ обладает высокой электропроводностью (~10^{-4} См/см при 25 °С), к тому же устойчив к металлическому литию, что позволяет использовать его для создания высокоэнергоемких полностью-твердофазных источников тока. Но основным недостатком твердофазных источников тока является отсутствие сплошного контакта на границе фаз электрод/электролит, приводящий к высоким межграничным сопротивлениям.

Целью данной работы являлось исследование влияния добавки стекла $65Li_2O–27B_2O_3–8SiO_2$ в $LiCoO_2$ на снижение сопротивление на границе катод / $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

Твердый электролит $Li_7La_3Zr_{1,89}Al_{0,15}O_{12}$ и катодный материал $LiCoO_2$ (LCO) синтезировали по золь-гель методике, подробно описанной в работах [2, 3]. Синтез композиционного электролита (LLZcomp) на основе кубической модификации LLZ с добавлением 1 мас. % LBS стекла проводили по методике подробно, изложенной в работе [2].

Термическое поведение смеси LLZcomp : LCO : LBS было исследовано с помощью дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК). На ДСК кривой присутствовали экзотермический пик при 339 °С, относящийся к кристаллизации стекла LBS, эндотермический пик при 628 °С, указывающий на плавление стекла, а также эндотермический пик при 670 °С, который предположительно связан с взаимодействием исследуемой смеси. На основании полученных данных температура 650 °С была выбрана для припекания композиционного катодного материала к используемому в работе твердому электролиту.

Были собраны (100-x)$LiCoO_2$+x мас. % LBS|LLZcomp с различным содержанием добавки стекла LBS в катодный материал 0 и 5 мас. %, методом импеданса измерено их сопротивление. При использовании композиционного катода с 5 мас. % LBS наблюдается снижение межграничного сопротивления с 440 до 90 Ом • $см^2$ при 270 °С по сравнению с чистым кобальтитом лития.

На рис. 1 представлены температурные зависимости проводимости полученных полуэлементов. Видно, что наибольший рост проводимости, как и меньшее сопротивление, полуэлемента достигается при небольшом количестве добавки – 5 мас. % LBS.

Таким образом добавка стекла $65Li_2O–27B_2O_3–8SiO_2$ в $LiCoO_2$ позволяет улучшить контакт на границе катод / $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и снизить сопротивление в несколько раз.

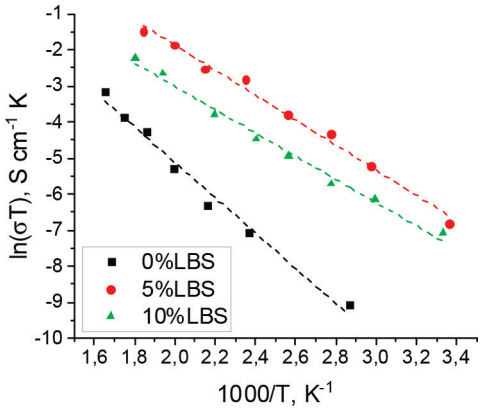


Рис. 1. *Температурные зависимости проводимости полуэлемента (100-x) $LiCoO_2$ + x мас. % LBS / LLZcomp*

Список литературы

1. *Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L. S., Murugan R. // Progress in Materials Science, 2017. – 88. – 325–411.*
2. *Il'ina E. A., Pershina S. V., Antonov B. D., Pankratov A. A., Vovkotrub E. G. // J. Alloys Compd., 2018. – 765. – 841–847.*
3. *Il'ina E. A., Antonov B. D., Vlasov M. I. // Solid State Ionics, 2020. – 356. – 115452 (1–6).*

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗО-КРЕМНИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

С. В. Макарова

Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. Н. В. Булина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

630128, Россия, г.Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, makarova@solid.nsc.ru

В последнее время много усилий уделяется разработке биоматериалов на основе гидроксиапатита с индивидуальными адгезионными и адсорбционными свойствами путем различных модификаций [1]. Железо является важным элементом в костях и зубах, оно влияет на кристалличность и растворимость апатита, а также контролирует метаболизм человека [2–3]. Гидроксиапатит, допированный железом, показал высокую биосовместимость. Кремний является важным элементом, который может влиять на формирование кости и кальцификацию. Кроме того, кремний стимулирует клеточную активность, такую как пролиферация и дифференцировка остеобластоподобных клеток [4–5]. Следовательно, гидроксиапатит с одновременным замещением на железо и кремний позволит получить биоматериал с перспективными медицинскими свойствами.

Данная работа посвящена получению железо-кремний-замещенному гидроксиапатиту путем механохимического синтеза.

Методом быстрого экологичного механохимического синтеза в планетарной мельнице АГО-2 со стальными барабанами был получен железо-кремний-замещенный гидроксиапатит в течение 30 мин механической обработки. Степень одновременного замещения на ионы железа и кремния равна x = 0; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 моль на 1 моль гидроксиапатита. Исходные реагенты были взяты в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакцией:

$$(4+x)CaO + (6-2x)CaHPO_4 + xFePO_4 \cdot 2H_2O + xSiO_2 \cdot 0{,}7H_2O \rightarrow Ca_{10-x}Fe_x(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_2 + nH_2O$$

Методом рентгенофазового анализа показано, что в ходе механохимического синтеза получены однофазные продукты (рис. 1). Все рефлексы на представленных дифрактограммах относятся к фазе незамещенного гидроксиапатита – карточка PDF [040-10-6315].

Уточнение параметров элементарной ячейки замещенных гидроксиапатитов показало, что введение ионов заместителей в структуру

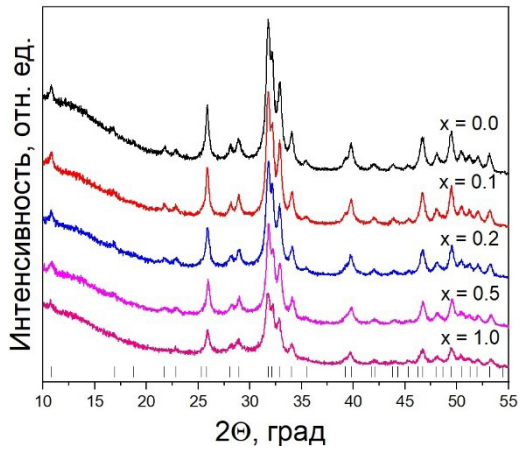


Рис. 1. *Дифрактограммы синтезированных замещенных гидроксиапатитов*

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки железо-кремний-замещенного гидроксиапатита

Образец	a, Å	c, Å	ОКР, нм
x = 0,0	9,4383 (6)	6,8922 (5)	18,0 (1)
x = 0,1	9,4370 (9)	6,8859 (6)	20,0 (1)
x = 0,2	9,4404 (9)	6,8838 (9)	17,9 (1)
x = 0,5	9,4407 (1)	6,8765 (8)	16,6 (1)
x = 1,0	9,446 (2)	6,869 (1)	13,0 (2)

гидроксиапатита приводит к увеличению параметра a и уменьшению параметра c. Размер кристаллитов с увеличением вводимых допантов уменьшается (табл. 1).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект №121032500064-8).

Список литературы

1. *Sergey V. D., Matthias E. // Angew. Chem. Int. Ed., 2002. – 41. – 1. – 3130.*
2. *Salviulo G., Bettinelli M., Russo U., Speghini A., Nodari L. // J. Mater. Sci., 2011. – 46. – 910.*
3. *Wang J., Nonami T., Yubata K. // J. Mater. Sci. Mater. Med., 2008. – 19. – 2663.*
4. *Boanini E., Gazzano M., Bigi A. // Acta Biomater, 2010. – 6. – 1882.*
5. *Julien M., Khairoun I., LeGeros R. Z., Delplace S., Pilet P., Weiss P., Daculsi G., Bouler J. M., Guicheux J. // Biomaterials, 2007. – 28. – 956.*

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu (I) С НОВЫМИ ЗАМЕЩЕННЫМИ ПИРАЗОЛО[1,5-*a*][1,10]ФЕНАНТРОЛИНАМИ

Ю. А. Малахова[1,2], А. С. Березин[2], В. А. Санникова[3]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. К. А. Виноградова[2]

[1]Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова 1, y.malakhova@g.nsu.ru

[2]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. ак. Лаврентьева 3

[3]Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
пр. ак. Лаврентьева 9

Технология OLED, изобретенная в конце XX века, показала огромный потенциал, она применяется при создании дисплеев, осветительные приборов и других устройств. При этом до сих пор существует ряд проблем, связанных с эмиттерами: например, получение синих люминофоров с большим сроком службы и ярких красных люминофоров. Часто используемым для люминесцирующих соединений лигандом является 1,10-фенантролин, он обладает хорошей координационной способностью и имеет плоское строение, а его функционализация позволяет существенно улучшать эмиссионные свойства получаемых комплексов. Недавно в литературе по-явилась методика, позволяющая легко синтезировать производные пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина (Сх. 1)[1], такой подход позволяет достаточно широко варьировать заместители в положениях 2 и 3 пиразольного цикла.

Цель данной работы – синтез серии комплексов меди (I) с новыми замещенными пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролинами L^1 и L^2 (Сх. 1), их характеризация различными физико-химиче-

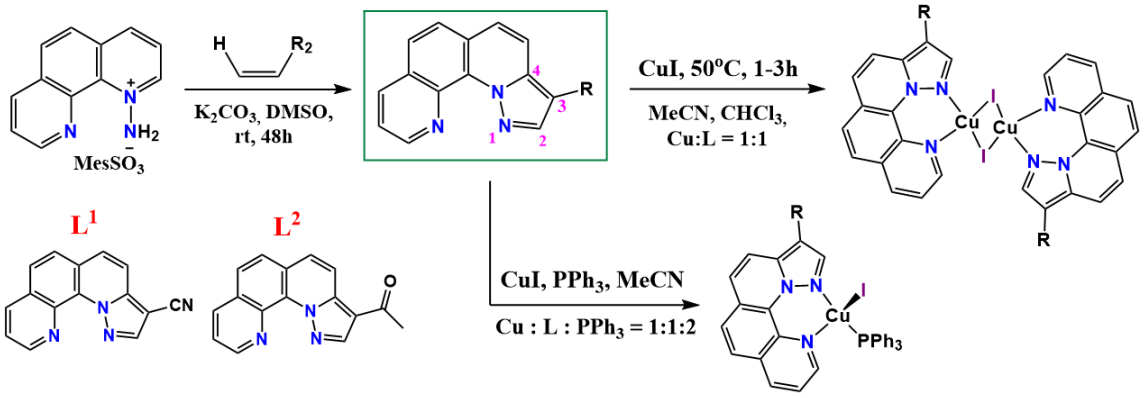


Схема 1. *Получение пиразоло[1,5-a][1,10]фенантролинов и комплексов с ними*

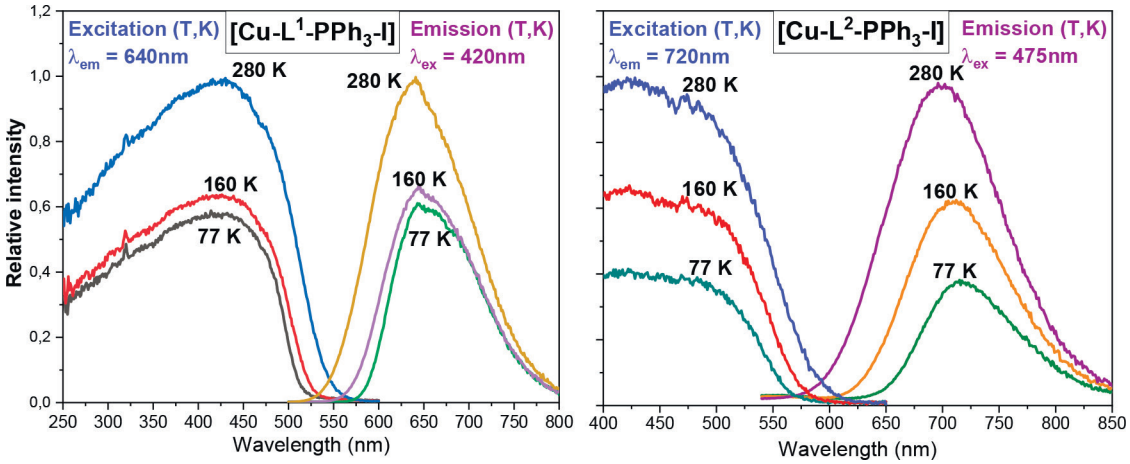


Рис. 1. *Спектры возбуждения и эмиссии соединений [Cu(L¹)PPh₃I] и [Cu(L²)PPh₃I] в зависимости от температуры твердом состоянии*

скими методами и исследование фотолюминесцентных свойств в твердом состоянии.

Комплексы иодида меди (I) можно получить при взаимодействии CuI с соединениями Li в мольном отношении 1:1 в растворе. По данным рентгеновских методов анализа комплексы имеют биядерное строение $[Cu_2(L^1)_2I_2]$ и $[Cu_2(L^2)_2I_2]\cdot CH_2Cl_2$, атом меди в обоих комплексах имеет искаженно-тетраэдрическое окружение ($CuN_2(\mu\text{–}I)_2$). При взаимодействии в растворе CuI с соединениями Li и трифе-нилфосфином в мольном отношении 1:1:2 получаются моноядерные изоструктурные комплексы $[Cu(L^i)PPh_3I]$, в которых атомы меди имеют искаженно-тетраэдрическиое окружение (CuN2PI).

Фотолюминесцентные свойства полученных комплексов и соединений Li были исследованы в твердом состоянии в температурном диапазоне 77–300 К. Положения максимумов в спектрах возбуждения и эмиссии комплексов $[Cu(L^1)PPh_3I]$ и $[Cu(L^2)PPh_3I]$ сильно отличаются – λ_{em}=640 нм (λ_{ex}=420 нм) и λ_{em}=720 нм (λ_{ex}=420 нм) соответственно (Рис. 1). Такой батохромный сдвиг может быть объяснен различным электронным строением ацетильной и нитрильной групп в положении 2 пиразольного цикла в соединениях Li. Интенсивность эмиссии комплексов $[Cu(L^i)PPh_3I]$ увеличивается с повышением температуры.

Список литературы

1. *V. A. Sannikova, I. R. Filippov, O. Yu. Karmatskikh, M. A. Panfilov, R. V. Andreev, A. Yu. Vorob'ev // Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2020. – V. 56. – № 8. – 1042–1047.*

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ЛИТИЙТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДА СКАНДИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ХЛОРИДА ЛИТИЯ ЧИСТОТОЙ 99,99 %

С. И. Малеева[1,2], Т. В. Добрынина[1], В. В. Апанасенко[1], Е. С. Кошель[1], С. В. Чижевская[2]
Научный руководитель – начальник лаборатории С. А. Василенко[1]

[1]АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»
111524, Россия, г. Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1.

[2]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, SAIVasilenko@rosatom.ru

Металлотермическое восстановление хлорида скандия – одна из стадий технологической цепочки процесса получения особо чистого металлического скандия.

При литийтермическом восстановлении хлорида скандия возможно получить металлический скандий высокой чистоты (99,95 масс. %):

$$ScCl_3 + 3Li = Sc + 3LiCl,$$

тогда как чистота образующегося при этом хлорида лития не превышает 99,4 масс. % вследствие загрязнения его примесями хлорида скандия, металлического лития и продуктов его взаимодействия с воздухом, а также примесями бария, кальция, щелочных элементов из исходного восстановителя.

Между тем чистый хлорид лития востребован в различных областях науки и техники. Так, он используется для получения металлического лития электролизом расплава его смеси с хлоридом калия, применяется в медицине, в органическом синтезе, в химических источниках тока и в других областях.

Цель настоящей работы – получение из отходов литийтермического восстановления хлорида скандия безводного хлорида лития чистотой не менее 99,99 масс. %.

Восстановление хлорида скандия литием проводят в интервале температур 450–600 °С в среде инертного газа, удаление хлорида лития происходит при дальнейшем вакуумировании и нагреве реторты выше 800 °С.

Процесс литийтермии проводили в тигле из тугоплавкого металла, помещенном в герметичную реторту с водоохлаждаемым конденсатором на крышке. Чистота полученного скандия и образующегося при этом хлорида лития зависит от температуры и длительности процесса восстановления.

Нами установлено, что при отгонке хлорида лития при температуре до 850 °С основная часть примесей из исходного восстановителя (натрий, калий, кальций, барий) остается в металлическом скандии, при этом в хлориде лития их содержание минимально. При проведении процесса при температуре выше 900 °С примеси удалялись из тигля и конденсировались совместно с хлоридом лития. Полученные результаты коррелируют с литературными данными и объясняются существенным отличием давления паров примесей от такового для лития и его хлорида (рис. 1.).

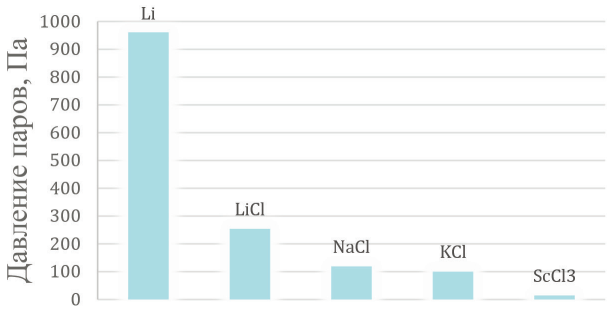


Рис. 1. *Давление паров веществ при температуре 800 °С [1]*

Дополнительную очистку полученного LiCl проводили после растворения его в дистиллированной воде. Для удаления ряда примесей среда должна быть сильнощелочной, что происходило за счет взаимодействия оставшегося металлического лития с водой. После отделения осадка фильтрованием раствор подкисляли соляной кислотой для перевода гидроксида лития в хлорид лития и упаривали в кварцевом стакане до появления первых кристаллов хлорида лития. Последующее упаривание до полной кристаллизации соли (с учетом высокой коррозионной активности LiCl) продолжали в ниобиевом тигле.

Полученный кристаллогидрат хлорида лития подвергали сушке под вакуумом и помещали в герметичную тару.

По данным масс-спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой чистота полученного хло-

рида лития составила 99,997 масс. %. Таким образом, благодаря оптимизации режима процесса литийтермии скандия и последующей гидрохимической очистке возможно получение хлорида лития чистотой не менее 99,99 масс. %

Список литературы

1. *Бибик Е. Е., Быкова Л. М., Вавилов В. Г. и др. Новый справочник химика и технолога. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 230 с.*

3D-ПЕЧАТЬ КОМПОЗИТНОГО АНОДА NiO/YSZ ДЛЯ ТОТЭ

И. А. Мальбахова, А. С. Багишев, А. М. Воробьев
Научный руководитель – к.х.н., заместитель директора по научной работе ИХТТМ СО РАН А. И. Титков

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, malbakhova.inna@yandex.ru

Водород и топливные элементы (ТЭ), преобразующие химическую энергию в электричество, были признаны перспективной технологией в будущей энергетической инфраструктуре. Прямое преобразование энергии с помощью топливных элементов обладает такими преимуществами, как более высокий КПД и низкий уровень выбросов по сравнению с классическими процессами сжигания топлива [1]. В настоящее время, одними из наиболее распространенных типов ТЭ являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), которые используются в крупномасштабных стационарных приложениях из-за высокой эффективности использования электроэнергии, высокой устойчивости к загрязнениям, большой вариативности в выборе топлива [2]. Одним из ключевых факторов, ограничивающих текущее развитие ТОТЭ, является технологическая сложность производства. Производство ТОТЭ является многостадийным процессом, что требует больших временных и денежных затрат и не обеспечивает должной воспроизводимости [2]. Таким образом, разработка новых подходов для изготовления ТОТЭ, обеспечивающих сокращение числа производственных стадий, снижающих денежные и временные затраты, и вместе с тем предоставляющих гибкость архитектуры и микроструктуры готового изделия, является актуальной задачей [1].

С ростом спроса на рынке и технологического развития промышленности, аддитивные технологии (АТ) активно начали применяться в таких областях, как строительство, медицина и энергетика, а в последнее десятилетие - для производства керамических изделий, в том числе элементов ТОТЭ [3]. Уникальные возможности 3D-печати, такие как высокая автоматизация процесса, низкие потери материала в процессе изготовления, возможность программируемого изготовления деталей со сложной иерархичной структурой, позволяют значительно облегчить как технологический процесс изготовления ТОТЭ, так и улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики топливных элементов. В данной работе было проведено послойное формирование несущего анода методом прямой струйной печати (DIW) с последующей селективной лазерной обработкой, интегрированной в 3D-принтер. Прямая струйная печать – это метод, основанный на капельном инжектировании дозирующей головкой суспензий или чернил для последовательного формирования единичного слоя или послойном формировании трехмерного объекта [4]. В настоящей работе разработан и исследован новый состав пасты на основе оксида никеля и оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для прямой 3D-печати с последующей лазерной и термической постобработкой. Проведены эксперименты по печати трехмерных тестовых образцов с использованием разработанной керамической пасты. Впервые методом струйной 3D-печати с лазерной постобработкой получено изделие из композита NiO/CGO с перспективой дальнейшего применения в создании ТОТЭ. Изделие имеет размеры 10 мм × 10 мм × 1 мм, плотность 5,26 г/см^3, пористость 26,6 %. Установлено, что лазерная постобработка напечатанных слоев при прямой струйной печати изделия позволяет провести частичное удаление органической компоненты пасты и сформировать конечную форму объекта.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (№21-79-30051).

Список литературы

1. *Tai X. Y., Zhakeyev A., Wang H., Jiao K., Zhang H., Xuan J. // Fuel Cells, 2019. – V. 19. – Is. 6. – P. 636.*
2. *Wei L., Zhang J., Yu F., Zhang W., Meng X., Yang N., Liu S. // International Journal of Hydrogen Energy, 2019. – V. 44. – Is. 12. – P. 6182.*
3. *Eickenscheidt M., Langenmair M., Dbouk A., Nötzel D., Hanemann T., Stieglitz T. // Materials, 2021. – V. 14. – Is. 1. – P. 636.*
4. *Shahzad A., Lazoglu I. Composites Part B., 2021. – V. 225. – P. 109249.*

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТЬ ЗЕРНА ПЛАВЛЕНОГО ГЛИНОЗЕМА

Л. Н. Малютин, А. Д. Киселев
ООО «Институт Легких Материалов и Технологий» (ООО «ИЛМиТ»)
119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 6, стр. 21, Lev.Malyutin@rusal.com

Плавленый глинозем применяют, главным образом, в производстве абразивного инструмента и огнеупорных изделий. Процесс получения плавленого глинозема состоит из стадии подготовки исходного сырья (бокситовой руды), восстановительной плавки в электродуговой печи и дробления корундового слитка с последующим рассевом для получения зерна и порошков фракций F4-F220 [1]. При использовании высокожелезистых бокситов (массовая доля Fe_2O_3 >10 %) получают слитки, дробление которых с целью изготовления абразивного зерна приводит к образованию большого количества мелочи. Истираемость производимого корунда фракции 125 составляет 54–57 %. Допустимый показатель разрушаемости для плавленого глинозема, получаемого из бокситов, составляет не более 52 % [2]. Согласно результатам микроскопического и рентгенофлюорисцентного анализов корундовая фракция – 0,2 мм обогащена примесями: железом, углеродом, кремнием, серой, цирконием и титаном. Таким образом, хрупкость корундового зерна объясняется тем, что металлизированные капли и прожилки сульфидов входят в структуру плавленого глинозема, и частицы разрушаются при механическом воздействии, в первую очередь, по линии раздела фаз Al_2O_3-примесь [3].

Для увеличения прочности абразивного зерна, полученного из высокожелезистого боксита, было предложено подвергнуть корундовую фракцию 125 (размер зерна +1,25–1,6 мм) термической обработке в среде воздуха. Цель обработки – окисление металлических вкраплений, сульфидов и карбидов. Масса навески составляла 500 г. Для реализации исследований использовали корундовые тигли. Прокалку зерна плавленого глинозема осуществляли в муфельной печи. Продолжительность выдержки образцов при целевой температуре обработки составляла 1 ч. Было установлено, что в результате прокалки происходит уменьшение массы навески, при этом происходит разрушение части зерен фракции 125: образуются частицы, проходящие сквозь сито с размером ячейки 1,0 мм (таблица 1).

Также отмечено изменение окраски термически обработанного зерна с серо-коричневого до сине-фиолетового. Регламентированного значения разрушаемости абразивного зерна, получаемого из боксита, – ≤52 %, удалось достичь при 1300 °С. Исследованием химического состава прокаленных фракций было установлено, что обработка позволила изменить содержание основных примесей в плавленом глиноземе и полностью удалить серу из зерна при 1300 °С (таблица 2).

Таблица 1. Влияние термической обработки на прочность зерна 125

Температура, °С	Уменьшение массы навески, %	Массовая доля фракции –1,0 мм, %	Разрушаемость зерна, %
900	0,11	1,30	55,7
1100	0,30	4,42	52,1
1300	0,49	9,65	48,4

Таблица 2. Химический состав зерен плавленого глинозема

Фракция, мм	Al_2O_3	ZrO_2	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	S
Исходная 125	93,67	1,73	3,29	0,51	0,33	0,21	0,26
Продукты прокалки при 1300 °С							
–1,0	92,74	2,21	3,82	0,86	0,14	0,22	0,02
+1,25–1,6	95,30	1,35	2,52	0,29	0,32	0,21	0,01

Таким образом, применение термической обработки (окислительного обжига) позволило уменьшить разрушаемость корундового зерна до 48,4 % при 1300 °С и снизить содержание примесных элементов в плавленом глиноземе фракции +1,25–1,6 мм. Образующуюся после прокалки и рассева фракцию –1,0 мм рекомендуется использовать для выделения фракций F22-F220 или для возврата в технологический цикл выплавки корунда.

Список литературы

1. *ГОСТ Р 52381-2005. Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава. Введ. 2005-10-27. – М.: Стандартинформ, 2005. – 15 с.*
2. *ГОСТ 28818-90. Материалы шлифовальные из электрокорунда. Технические условия. Введ. 1982-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2005. – 8 с.*
3. *Гаршин А. П. Материаловедение в 3 т. Том 1. Абразивные материалы. – М.: Издательство Юрайт, 2020. – 214 с.*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Ю. А. Машукова, М. А. Пономарева, С. А. Матвеева

Научный руководитель – д.т.н., заведующий кафедрой физической химии О. В. Черемисина

Санкт-Петербургский горный университет

199106, 21-я линия В.О., д. 2, mya55@mail.ru

В настоящее время решение проблемы рационального, комплексного использования добытого сырья, перехода на безотходные технологии его переработки является актуальной задачей. Применяемая в крупном промышленном масштабе сернокислотная технология переработки апатитовых концентратов не предусматривает попутного извлечения сопутствующих ценных компонентов – редкоземельных металлов (РЗМ), которые, распределяясь между нерастворимым остатком выщелачивания и фосфорной кислотой, направляемой на производство удобрений, подвергаются техногенному рассеянию. Разработка экономически эффективного метода их извлечения достаточно очевидна уже в связи с указанной значимостью проблемы.

Исследования по извлечению РЗМ из фосфорнокислых растворов проводили с использованием двух типов сорбентов. Один из них представляет собой полимерную смолу, импрегнирован Д2ЭГФК путем длительного смачивания до насыщения, содержание экстрагента в сорбенте 58,8–60,5 %. Другой сорбент [1], полученный путем сополимеризации Д2ЭГФК в смеси со стиролом и дивинилбензолом, имеет макропористую структуру, содержание экстрагента в сорбенте 35,7–36,3 %.

Твердофазное извлечение РЗМ осуществляли из фосфорнокислых растворов, моделирующих состав технологической фосфорной кислоты, получаемой в процессе переработки апатитового сырья на предприятиях «ФосАгро». Эксперимент проводили в статических условиях при температуре 298 K методом переменных концентраций при соотношении твердой и жидкой фазы 1 : 5, постоянном перемешивании и времени контакта фаз 3 часа.

Таблица 1. Значения эффективных констант экстракционного равновесия, предельных величин сорбции РЗЭ и энергий Гиббса процесса экстракции

РЗМ	ТВЭКС	Γ_∞, моль/кг	K	$-\Delta_r G^0_{298}$, кДж/моль
Yb	SIR	0,1107±0,0055	1968,64±98,43	18,79±0,94
	ERE	0,1132±0,0057	1129,07±56,45	17,42±0,87
Ho	SIR	0,0604±0,0030	104,41±5,07	11,52±0,58
	ERE	0,0720±0,0036	60,93±3,05	10,18±0,51
Eu	SIR	0,0191±0,0009	18,67±0,93	7,25±0,36
	ERE	0,0195±0,0010	18,67±0,93	8,33±0,42

По полученным экспериментальным данным были построены изотермы экстракции иттербия, гольмия и европия на полимерных материалах, импрегнированных (SIR) и иммобилизированных (ERE) Д2ЭГФК. Для описания термодинамических равновесий использовали закон действующих масс, адаптированный к экстракционным процессам, линейная форма которого может быть представлена выражением (1) для импрегнированного полимера:

$$\frac{1}{\Gamma_{Ln(H_2PO_4)R_2(HR)_S}} = \\ = \frac{1}{K^{1/\left(\frac{2+S}{2}\right)} \bullet \Gamma_\infty} \bullet \frac{a_{H^+}^{2/\left(\frac{2+S}{2}\right)} \bullet \Gamma_{Ln(H_2PO_4)R_2(HR)_S}^{\left(\frac{2+S}{2}\right)}}{a_{Ln(H_2PO_4)^{2+}}^{1/\left(\frac{2+S}{2}\right)}} + \frac{1}{\Gamma_\infty}, \quad (1)$$

где $\Gamma_{Ln(H2PO4)R2(HR)S}$ – концентрация комплексных ионов РЗМ в твердой фазе смолы, моль/кг; Γ_∞ – величина предельной сорбции, моль/кг; K – константа экстракционного равновесия; a_{H^+}, $a_{Ln(HPO4)2+}$ – активности ионов водорода и комплекса РЗМ с фосфорной кислотой, соответственно, моль/кг; $\left(\frac{2+S}{2}\right)$ – значение сольватных чисел РЗЭ [2];

И уравнением (2) для иммобилизированного полимера:

$$\frac{1}{\Gamma_{Ln(H_2PO_4)R_2}} = \\ = \frac{1}{K^{1/2} \bullet \Gamma_\infty} \bullet \frac{a_{H^+} \bullet \Gamma_{Ln(H_2PO_4)R_2}^{-1/2}}{a_{Ln(H_2PO_4)^{2+}}^{1/2}} + \frac{1}{\Gamma_\infty}. \quad (2)$$

Графическим решением линейных форм уравнения действующих масс являются значения эффективных констант термодинамического равновесия и энергий Гиббса, приведённые в таблице 1.

Экстракция РЗМ жестко закрепленной Д2ЭГФК в твердой фазе сорбента, по сравнению с импрегнированным экстрагентом, характеризуется незначительно меньшими значениями термодинамических констант ввиду особенностей химических взаимодействий в твердой фазе полимерной смолы. Согласно полученным результатам в полном соответствии с закономерностью процесса жидкостной экстракции, величина константы экстракционного равновесия возрастает с ростом эффективного заряда на атоме РЗЭ и его сольватного числа, что объясняется образованием прочных химических комплексов лантаноидов с Д2ЭГФК.

Список литературы

1. *ТВЭКС-D2EHPA (Ди-2-этилгексил-фосфат) [Электронный ресурс]: URL: https://gp-smoly.ru/tveks-d2ehpa-di-2-etilgeksil-fosfat. (Дата обращения 24.01.2022).*
2. *Cheremisina O. V., Sergeev V. V. Fedorov A. T., Iliyna A. P. // Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2019.*

СИНТЕЗ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕГЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ХММС

И. С. Медянкина
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Л. А. Пасечник
Институт химии твердого тела УрО РАН
620049, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, lysira90@mail.ru

В промышленности большой интерес вызывают пигменты синего цвета, в которых ион кобальта используется в качестве хромофора – $CoAl_2O_4$ и Co_2SiO_4 [1]. Однако, для уменьшения стоимости и токсичности таких соединений, необходимо снижать количество кобальта при этом сохраняя интенсивность цвета. Кремнегель полученный из отходов обогащения низкотитанистых ванадий содержащих титаномагнетитов – хвостов мокрой магнитной сепарации (ХММС) может быть использован в качестве основы для таких пигментов.

В результате разрушения силикатной матрицы техногенных отходов активным реагентом – гидрофторидом аммония NH_4HF_2, был получен раствор гексафторосиликата аммония, из которого аммиачным гидролизом выделили высокодисперсный аморфный кремнезем. Получаемый таким способом SiO_2 характеризуется малым размером частиц, развитой поверхностью, обладает высокими гидрофобными свойствами [2]. Целью нашей работы является получение кобальтсодержащих материалов на основе аморфного SiO_2.

Синтез пигментов на основе SiO_2 проводили путем пропитки влажного кремнегеля растворами формиата кобальта или смеси формиатов алюминия и кобальта с последующей упаркой суспензии до сухих солей. Также был проведен гидротермальный синтеза, при котором золь SiO_2 соединяли с раствором $Co(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ в соотношении 1 : 1 и выдерживали при 100 °С в автоклаве 12 ч.

Аморфный SiO_2 остается основой всех продуктов (рис. 1), что проявляется присутствием гало на рентгенограммах. При гидротермальном синтезе обнаруживается соединение $Co_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$, подтверждающее образование силиката при температуре 100 °С.

Значения удельной площади поверхности продуктов автоклавного синтеза достигают $S_{уд} = 189$ м^2/г, что практически соответствует значениям исходно взятого аморфного SiO_2, после отжига при 1050 °С $S_{уд}$ значительно снижается и составляет 38,9 м^2/г, в связи с кристаллизацией части кремнезема. Таким образом, образование связей между оксидом кобальта/алюминия и SiO_2 после высокотемпературного отжига приводит к уменьшению количества поверхностных активных центров, но способствует росту кристалличности и улучшению цветности образцов.

После термообработки при 1050 °С в соответствующих продуктах на фоне фаз SiO_2 методом РФА показано присутствие силиката Co_2SiO_4 (40 мас. %) и алюмината $CoAl_2O_4$ (43 мас. %). Повышение температуры отжига улучшает кристалличность образовавшихся соединений. Полученные материалы на основе кремнезема окрашены в сиреневый и ярко-синий цвета, что предполагает их использование в качестве наполнителей в керамической промышленности.

Работа выполнена в рамках государственного задания УрО РАН №АААА-А19-119031890028-0.

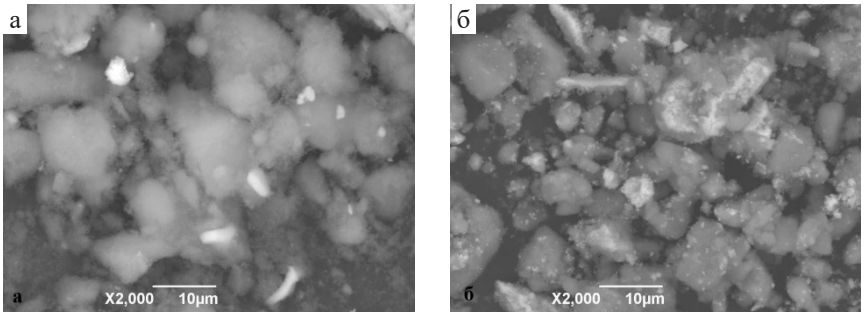


Рис. 1. *Изображения: исходный образец ($Co(HCOO)_2 \cdot H_2O/SiO_2$) – а, Co_2SiO_4/SiO_2 после отжига на 1050 °С – б*

Список литературы

1. *Wei Wena, Jin-Cheng Yao, Yu Luo, Lu-Lu Lai, Jin-Ming Wu // Ceramics International, 2018. – V. 44. – P. 4381–4384.*
2. *Medyankina I. S., Pasechnik L. A. // AIP Conference Proceedings, 2020. – V. 2313. – P. 050020.*

СИНТЕЗ ПРОТОЭНСТАТИТОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ ПРЕКУРСОРА

А. В. Меженин

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. И. Верещагин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, avm106@tpu.ru

Введение. Керамика на основе метасиликата магния $MgSiO_3$ благодаря своим электрофизическим свойствам в настоящий момент широко используется при производстве высокочастотных диэлектриков для отечественной радиоэлектронной промышленности. Традиционная технология стеатитовой керамики подразумевает использование маложелезистого природного талька $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ с добавками глин и оксидов-модификаторов для получения материалов с фарфороподобной структурой, содержащих значительное количество (25–40 % мас. [1]) стеклофазы, являющейся основным источником диэлектрических потерь в керамике.

Стеатитовая керамика с минимальным содержанием стеклофазы может быть получена по ситалльной технологии или путем твердофазного синтеза из MgO и SiO_2, недостатком данных способов является их энергоемкость. Альтернативой существующим технологиям является низкотемпературная обработка чистых разновидностей талька гидродифторидом аммония NH_4HF_2 с последующей сублимацией летучих фтораммонийных комплексов кремния. Данный метод позволяет изменять химический и фазовый состав получаемой керамики за счёт обескремнивания исходного сырья, а также активировать порошковые прекурсоры в процессах синтеза и спекания [2]. Исследования в области получения протоэнстатитовой керамики на основе фторированного талька являются актуальными.

Цель работы. Получение протоэнстатитовой керамики на основе фторированного гидродифторидом аммония талька.

Методика проведения работы. Исходный материал, прекурсор со стехиометрией метасиликата магния $MgSiO_3$ и удельной поверхностью 22 $м^2/г$, был предварительно получен при фтораммонийной обработке онотского талька по способу, описанному в работе [3]. В качестве добавки-модификатора был использован ZnO квалификации ЧДА.

Образцы из чистого прекурсора и смесей прекурсора с добавкой ZnO в количестве 10–40 % мас., сформованные полусухим прессованием, обжигались при температурах 1300–1425 °С и исследовались гидростатическим методом для определения пористости и кажущейся плотности. Были исследованы прочностные и электрофизические свойства керамики, а также ее фазовый состав и микроструктура.

Результаты. Керамика на основе чистого прекурсора спекается при 1425 °С, имеет кажущуюся плотность 2,85 $г/см^3$ и предел прочности при сжатии 160 МПа. Она представляет собой монофазный мелкокристаллический протоэнстатитовый материал, в котором отсутствует фаза кристобаллита SiO_2, образующегося при обжиге исходного талька и ухудшающего свойства материала.

Керамика, содержащая 10 % ZnO, спекается при 1325 °С, имеет кажущуюся плотность 3,13 $г/см^3$ и предел прочности при сжатии 660 МПа, что превышает прочность известных стеатитовых материалов практически в 2 раза (прочность керамики СК-1, измеренная в тех же условиях, составляет 345 МПа). Она не содержит стеклофазы, имеет малую закрытую пористость (относительная плотность 97 %) и мелкокристаллическую структуру со средним размером зерен 1–3 мкм, что обеспечивает надёжную стабилизацию фазы протоэнстатита.

Полученный материал обладает хорошими диэлектрическими свойствами: относительной диэлектрической проницаемостью 6,0 и

удельным электрическим сопротивлением 1014 Ом•см, что совпадает с показателями керамики СК-1, и тангенсом угла диэлектрических потерь $1{,}1 \cdot 10^{-4}$, что в 6 раз меньше, чем аналогичный показатель керамики СК-1.

Добавка ZnO до 10 % интенсифицирует твердофазное спекание керамики за счёт ускорения диффузии при изоморфном замещении Mg^{2+} на Zn^{2+} и образовании оливиновых твёрдых растворов состава $(Zn, Mg)_2SiO_4$, что также способствует разрыву образующих протоэнстатит пироксеновых цепочек и его мелкой кристаллизации. Увеличение количества ZnO до 20–40 % приводит к образованию фазы виллемита Zn_2SiO_4, повышению температуры спекания выше 1350 °С и снижению предела прочности при сжатии до 190 МПа.

Список литературы

1. *Аветиков В. Г., Зинько Э. И. Магнезиальная электротехническая керамика. – М.: «Энергия», 1973. – 184 с.*
2. *Вакалова Т. В., Кравченко В. В., Горбатенко В. В. // Новые огнеупоры, 2014. – 4. – С. 27–32.*
3. *Sharafeev Sh. M., Pogrebenkov V. M. // Refractories and Industrial Ceramics, 2020. – 61. – 2. – P. 200–200.*

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМОСИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА NMC С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ

Д. С. Меняйлов

Научный руководитель – к.т.н., ведущий инженер ООО «РЭНЕРА» (ГК «Росатом») С. А. Резвов

НИ ТПУ, ГБПОУ НСО «НХТК им. Д. И. Менделеева»

г. Новосибирск, ул. Земнухова, д. 6, кв. 80, DmitriiMeniailov@gmail.com.

Основным катодным материалом для применения в быстрорастущем сегменте ЛИА для электромобилей в настоящее время является литированный оксид никеля, марганца, кобальта (NMC) с различным мольным соотношением соответственно (его химическая формула: $Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$, где $x+y+z=1$). Требование увеличения содержания Ni для повышения плотности энергии препятствует широкой коммерциализации катодов типа NMC 811. Причины: высокая поверхностная реактивность, смешение Ni(2+)/Li(+), фазовый переход, микротрещины, растворение переходных металлов и т. д.

Режимы синтеза определяют характеристики катодного материала. В лаборатории НХТК им. Д. И. Менделеева по разработанному с участием специалистов ПАО «НЗХК» и ООО «РЭНЕРА» лабораторному технологическому регламенту синтезирован катодный материал NMC из хлоридов никеля, марганца и кобальта методом осаждения гидроксидов с использованием в качестве осадителя гидроксида лития. Переменный показатель – температура высокотемпературного синтеза. Анализ проведен по показателям: pH водной вытяжки, плотности с утряской, удельной поверхности, элементному составу.

Показатель pH определяется методом потенциометрии, основанный на измерении потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор. Проводились измерения pH водной вытяжки четырех образцов, синтезированных при температурах 600, 800, 900 и 1000 °С.

Измерение pH материала NMC показали соответствие требованиям и закономерность уменьшения показателя и содержания лития в образцах с повышением температуры синтеза за счет его испарения.

Элементный состав исследуемого материала определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Содержание основных элементов определялось в разбавленной в 100 раз пробе, в пробы без разбавления исследовали на содержание примесей. В таблице 2 представлено процентное содержание основных элементов и примесей в исследуемых веществах (в навесках).

При максимальной температуре синтеза содержание лития – наименьшее. Установлено несоответствие содержания некоторых элементов

в пробах (Li должен составлять 7–8 %, Ni, Mn, Co – примерно по 20 %).

Содержание примесей незначительно, основные примеси – щелочные и щелочноземельные металлы (таблица 3).

Анализ истинной плотности итогового продукта (катодного материала NMC) проведен на гелиевом (автоматическом) пикнометре.

Анализ насыпной плотности после утряски итогового продукта (катодного материала NMC) проведен на AUTOTAP AT-4. Для анализа было взято два образца: при 600 °C и при 900 °C температуры синтеза.

Значение истинной плотности вещества зависят в основном от его химического состава, и у материалов с близким химическим составом значения плотности почти не отличаются. При переходе с 600 °C до 900 °C меняется истинная плотность, следовательно, меняется химическое строение. Это означает, что расчет истинной плотности важен, как инструмент получения информации о достижении целевого химического строения продукта. Это показано на примере, что при 600 °C не обеспечивается формирование структуры NMC.

Значение плотности с утряской продукта после второго этапа термосинтеза (при 900 градуса, значение 1,73 г/см^3) близко к рекомендуемым значениям (1,8–2,3 г/см^3), но не достигает нижней границы. Следовательно, в качестве рекомендации, требуется внести изменения в лабораторный регламент на основании проведения анализов с большей температурой и/или длительностью. Сохранение уровня показателя при синтезе 600 и 900 градусов позволяет предположить более сложную зависимость показателя (не только от изменения температуры).

Таким образом показано, что режимы термосинтеза в части изменения температуры оказывают значительное влияние на показатели элементного состава, плотности и pH водной вытяжки катодного материала NMC. Зафиксировано, что при высокотемпературном синтезе по стехиометрическому составу возникает недостаток лития в готовом продукте. Тем самым, требуется внесение его избытка.

Также в результате исследования сделан вывод о необходимости комплексного анализа более широкого перечня показателей при изменении технологии синтеза и необходимость анализа влияния длительности этапа высокотемпературного синтеза. При этом показатель истинной плотности может рассматриваться и как экспресс-метод контроля соответствия химического соединения (при сравнении с выбранным эталоном.

СВОЙСТВА СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Мин Хейн Хтет, Тхет Наинг Мьинт, Чжо Мьо Манн
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Потапова

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, silver.coconut555@gmail.com

Цементы на основе сульфоалюмината кальция (САК) вызывают широкий интерес во всем мире как потенциальная и экономичная альтернатива портландцементу (ПЦ) с низким содержанием CO_2 благодаря меньшему содержанию известняка, более низкой температуры спекания и меньшей энергии, потребляемой при измельчении [1]. Кроме того, сульфоалюминатные цементы (САЦ) обладают быстрым схватыванием и твердением, высокой начальной прочностью, компенсацией усадки, самовыравниванием, низким содержанием щелочей, высокой стойкостью к сульфатной и хлоридной коррозии и т. д. Исследования влияния различных температур обжига, химического состава сырьевых смесей, минералогического состава клинкеров на свойства САЦ позволяет расширить его применение в составе композиций в традиционных технологиях строительства и сложных климатических условиях при низких отрицательных температурах [2]. Технические характеристики цементов САЦ связаны с образованием эттрингита ($C_6A_3\hat{S}H_{32}$) в результате гидратации сульфата кальция (принадлежащего и / или добавленного в клинкер САК) с $C_4A_3\hat{S}$ [3].

В работе изучались свойства САЦ, полученные на основе промышленных отходов – алюминатных шлаков. Сырьевые смеси обжигали в течении 1 час при температуре 1300 °C. Рас-

Таблица 1. Содержание минералогический состав клинкера

Составы	Содержание минералов, мас %					
	C_3S	C_2S	CAK	C_4AF	MgO	$CaSO_4$
Состав 1	1,3	26,2	59,9	11,1	2,8	0,0
Состав 2	1,4	28,4	55,8	12,3	3,6	0,0

Таблица 2. Прочностные характеристики САЦ

САЦ	Прочность МПа, при твердении, сут							
	Изгиб				Сжатие			
	1	3	7	28	1	3	7	28
Состав 1	7,1	8,2	9,4	14,5	22,9	26,5	28,3	45,6
Состав 2	7,5	8,7	9,1	15,1	29,3	30,5	32,8	50

считанный минералогический состав клинкеров приведен в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ синтезированных клинкеров показал, что реальный фазовый состав отличается от расчетного. Состав 1: $C_3A_3C\hat{S}$ (d=3,7517 Å) и $C_{12}A_7$ (d=4,8875; 2,7857; 2,6815 Å). Состав 2: $C_3A_3C\hat{S}$ (d=3,7509 Å) и $C_{12}A_7$ (d=4,8955; 2,6846; 2,4509 Å).

В начале были изучены нормальная густота и сроки схватывания сульфоалюминатнных цементов. Для этого клинкер измельчали в лабораторной шаровой мельнице до достижения заданной дисперсности материала ~3500 $см^2/г$. Нормальная густота, составила 32,5 мас %. Начало и конец схватывания сульфоалюминатных цементов изменялся с 10 мин до 45 мин и с 5 мин до 15 мин, соответственно, в зависимости от их состава.

Из теста нормальной густоты были зафомованы образцы-балочки, размером 1×1×3 см. Образцы твердели при температуре 20 °С 1 сут во воздушно-влажной среде и далее – в воде до 1, 3, 7, 28 сут, соответственно. Результаты определения прочностных свойств цементов в зависимости от различных составов представлены в таблице 2.

Для сульфоалюминатных цементов характерен сравнительно быстрый набор прочности в первые трое суток твердения, с последующим его замедлением, что очевидно связано с расширением твердеющих систем. Основной фазой в в составах САЦ 1, САЦ 2 (до 80 %) является сульфоалюминат кальция с максимальным пиком на рентгенограмме: 3,7517 Å; 3,7503 Å; Эти составы по данными РФА являются оптимальным для получения сульфоалюминатного клинкера на низкосортных бокситах.

Список литературы

1. *M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, J. H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, Cem. Concr. Res. 41 (12) (2011) 1232–1243.*
2. *Влияние выбросов CO_2 на мировой рынок цемента // Цемент и его применение, 2020. – ISSN 1607-8837.*
3. *Hargis CW, Telesca A, & Monteiro PJM (2014). Calcium sulfoaluminate (Ye'elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. Cement and Concrete Research. – V. 65. – P. 15–20.*

ИССЛЕДОВАНИЕ БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОТОХИМИИ КСАНТОГЕНАТНОГО КОМПЛЕКСА $Ni(S_2COEt)_2$ В CCl_4

А. В. Михейлис, В. П. Гривин, В. Ф. Плюснин
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией В. Ф. Плюснин
ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 3, mikheylis@kinetics.nsc.ru

На данный момент известно большое количество координационных соединений переходных металлов с дитиолатными лигандами. Такие комплексы выступают в качестве прекурсоров для создания катализаторов, полупроводниковых материалов и пленок, служат стабилизаторами наночастиц и квантовых точек [1]. Кроме того, дитиолатные комплексы часто являются компонентами для создания оптических и фотохромных материалов, фотоэлементов и OLED устройств, играют роль фотостабилизаторов и протекторов излучения в полимерах [1]. Однако фотохимические свойства данных соединений остаются мало изученными. В связи с этим является актуальным исследование быстрых первичных фотопроцессов и конечных продуктов для дитиолатных комплексов.

В литературе есть работы по стационарному фотолизу дитиолатных комплексов (оптика и ЭПР), в которых предполагается, что основным процессом в фотохимии этих комплексов является перенос электрона с лиганда на центральный ион металла и последующий выход дитиолатного радикала из координационной сферы [2]. Однако использование лазерного импульсного фотолиза показало, что в фотохимии комплексов $Ni(S_2P(i\text{-}Bu)_2)_2$ [3] и $Cu(S_2CNEt_2)_2$ [4] ключевым моментом является образование радикальных комплексов – первичных интермедиатов. Исчезновение этих короткоживущих частиц может происходить по различным каналам (в зависимости от типа комплекса) и часто сопряжено с возникновением более сложных интермедиатов: димеров, тримеров, тетрамеров. Таким образом, механизмы фотопроцессов для дитиолатных комплексов оказались сложнее, чем предполагалось ранее в литературе.

В настоящей работе рассмотрена фотохимия комплекса никеля (II) с ксантогенатными лигандами ($Ni(S_2COEt)_2$) в CCl_4. Методом стационарного фотолиза определены изменение спектра поглощения комплекса $Ni(S_2COEt)_2$ в CCl_4, установлены зависимости квантового выхода фотолиза от типа растворителя (CH_3CN, CCl_4), его концентрации, а также длины волны возбуждающего света.

Методом лазерного импульсного фотолиза изучен механизм фотохимических реакций. После лазерного импульса (XeCl, 308 нм, 5 нс) в спектре промежуточного поглощения возникают широкие полосы радикального комплекса $[ClNi(S_2COEt)(^{\bullet}S_2COEt)]$ (рис. 1).

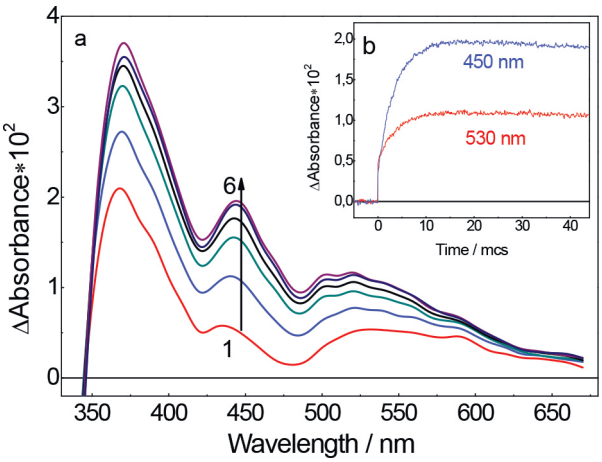


Рис. 1. *Спектр поглощения при лазерном импульсном фотолизе $Ni(S_2COEt)_2$ в CCl_4. (308 пт, l = 1 см). 1–6 – спектры через 0, 1,6, 3,9, 6,3, 13,3, 43,7 мкс после лазерного импульса, соответственно. Во вставке – кинетика изменения поглощения на 440 и 530 нм.*

Данный интермедиат в быстрой реакции с молекулой исходного комплекса образует димер, спектр и кинетика которого показана на Рис. 1. Константа скорости образования димера $k_1 = 2 \cdot 10^9\ M^{-1}c^{-1}$ близка к диффузионному пределу. Исчезновение димерных частиц происходит в миллисекундном временном диапазоне и связано с их рекомбинацией. Конечными продуктами этого процесса являются дисульфид $(S_2COEt)_2$ и комплекс $Ni(S_2COEt)Cl$. За счет медленной реакции диспропорционирования $Ni(S_2COEt)Cl$ преобразуется в нерастворимый в CCl_4 осадок хлорида Ni (II), что и является завершающей стадией фототрансформации $Ni(S_2COEt)_2$ в CCl_4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №20-03-00708 и 20-33-90193).

Список литературы

1. *Hogarth G. Transition metal dithiocarbamates: 1978–2003. Progress in inorganic chemistry 53, 2005. – 561 p.*
2. *Jeliazkova B. G., Sarova G. C. // Polyhedron, 1997. – V. 16. – P. 3967.*
3. *Solovyev A. I., et al. // J. Photochem. Photobiolog. A. Chem., 2019. – V. 381. – 111857.*
4. *Plyusnin V. F., et al. // J. Phys. Chem. A., 2011. – V. 115. – P. 1763–1773.*

ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Е. М. Мощенко
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. А. Хабас
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, emm14@tpu.ru

Защита поверхности металлических частей различных механизмов, в том числе деталей подвижного состава, работающих на воздухе в условиях агрессивного воздействия пыли и влаги, требует разработки новых составов покрытий. При этом ставится задача уменьшения вредного влияния органической составляющей лакокрасочных покрытий на органы дыхания и общее самочувствия персонала, занятого в процессе окраски, и, с другой стороны, требования к прочности и качеству покрытия не должны быть снижены. В этой связи перспективным при окраске является применение водно-дисперсионных композиций, которые обладают гораздо меньшей токсичностью, чем чисто органические лаки, и одновременно практически не горючи. Для увеличения прочности такого покрытия, кроме прочих рецептурных компонентов, необходимо применение минеральных добавок, которые могут повысить плотность и износостойкость покрытия.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния минеральных добавок на свойства водно-дисперсионных лакокрасочных покрытий, в том числе адгезионную прочность покрытия в рецептурах промежуточной грунтовки для металлических поверхностей.

Для получения объекта исследования в качестве материалов были использованы наполнители: тальк и слюда. Данные наполнители заменяли карбонат кальция в базовой рецептуре [1], в соотношении 5, 10, 15 и 20 %.

Для проведения эксперимента были подготовлены металлические пластины, согласно ГОСТ 9.402-80. Составы лакокрасочного материала нанесены пневматическим способом, с использованием сжатого воздуха. Толщина мокрого слоя после нанесения составляла 70–80 мкм, после высушивания толщина слоя уменьшалась до 35–40 мкм.

Для исследования показателя адгезионной прочности использовался метод решётчатых надрезов, согласно ГОСТ 31149-2014 [2].

Во время испытаний на лакокрасочное покрытие специальным острым инструментом наносятся надрезы в виде параллельных линий на определенном расстоянии в группах, которые в свою очередь расположены под разным углом друг к другу. Далее производится визуальная оценка состояния надрезов по пятибалльной си-

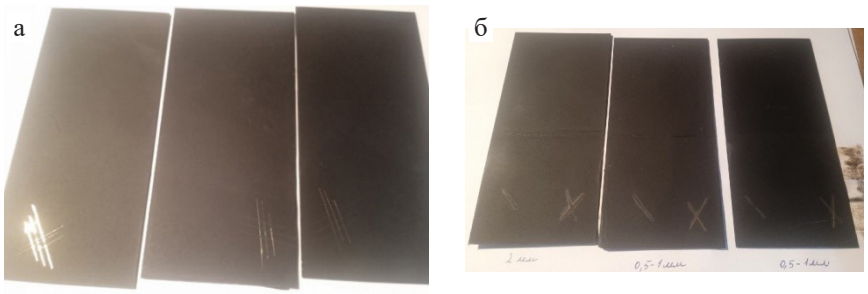


Рис. 1. *Образцы после эксперимента на адгезионную прочность (а) и после эксперимента на стойкость к распространению коррозии от надреза (б)*

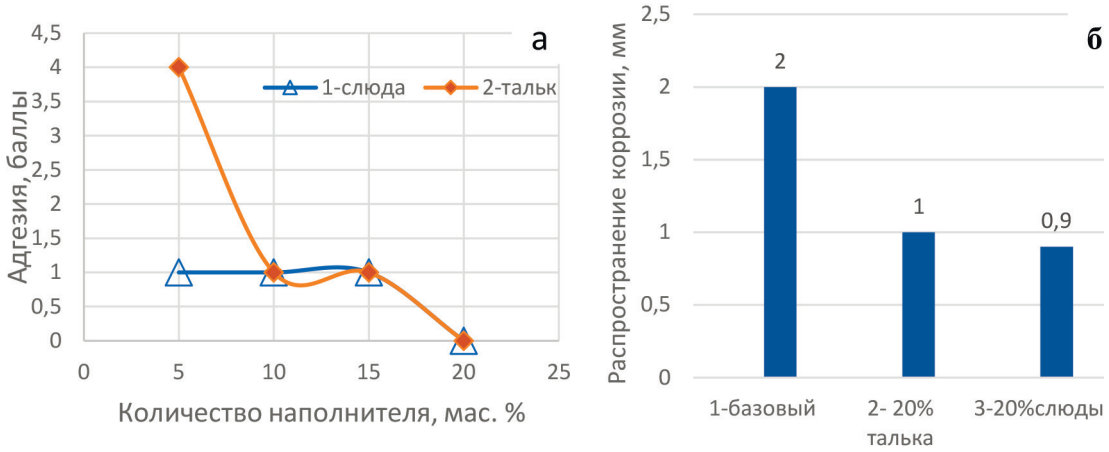


Рис. 2. *Зависимость адгезионной прочности от количества наполнителя (а) и стойкость к распространению коррозии в сравнении с образцом, без добавок (б)*

стеме, где пять баллов – наихудший результат, а ноль – высший.

Также для оценки влияния минеральных добавок на полученное лакокрасочное покрытие металлические пластины испытывались на стойкость к распространению коррозии от надреза. Сущность данного метода заключается в отслеживании распространения коррозии от надреза, при погружении образца в статическую воду.

Исследование свойств лакокрасочного покрытия (рис.1, 2) показало, что с увеличением в составах наполнителей талька и слюды увеличивается адгезионная прочность, а также увеличивается стойкость к распространению коррозии от надреза.

Список литературы

1. *Бодо Мюллер, Ульрих Пот Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. – М.: ООО «Пэйнт- Медиа», 2007. – 237 с.*
2. *ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013) Материалы лакокрасочные. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДГЕЗИИ МЕТОДОМ РЕШЕТЧАТОГО НАДРЕЗА. Дата введения 2015-09-01.*

ПОВЫШЕНИЕ ТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 20 НИТРОЦЕМЕНТАЦИЕЙ В КАРБАМИДО-ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ И ПОЛИРОВАНИЕМ В РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

И. М. Наумов, Е. К. Пская, В. С. Авакян, Р. Д. Белов,
Е. В. Сокова, А. К. Мухина, К. И. Бесчетникова
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. В. Тамбовский

ФГБОУ ВО Костромской государственный университет
156005, Россия, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17, info@kstu.edu.ru

Данная работа посвящена изучению эффективности использования анодного электролитно-плазменного полирования для улучшения поверхностных характеристик и эксплуатационных свойств стали 20, поверхность которой предварительно подвергалась катодной нитроцементации и закалке.

Катодная электролитно-плазменная нитроцементация (КЭПНЦ) цилиндрических образцов из стали 20 высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводилась при температуре 850 °С в водном растворе электролита, содержащем 5 % хлорида аммония и 20 % карбамида. Температура электролита поддерживалась равной 30±2 °С, а скорость его циркуляции в системе составляла 2,5 л/мин. В конце катодного процесса образцы закалялись в электролите. Последующее анодное электролитно-плазменное полирование (АЭПП) проводилось в течении 1 и 2 минут при напряжении 325 В в 5%-ном растворе сульфата

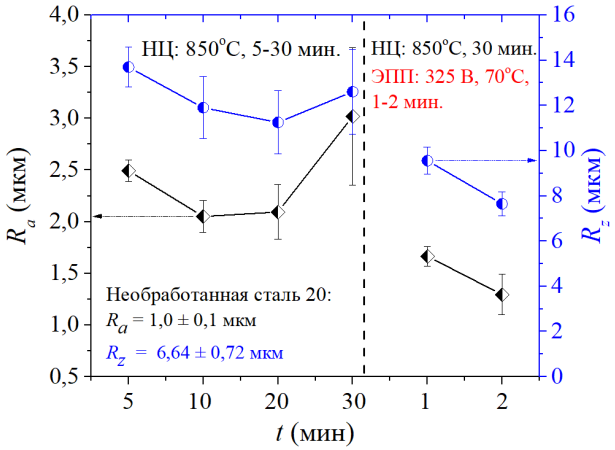


Рис. 1. *Шероховатость поверхности образцов из стали 20 до электролитно-плазменной обработки, после КЭПНЦ и КЭПНЦ + ЭПП*

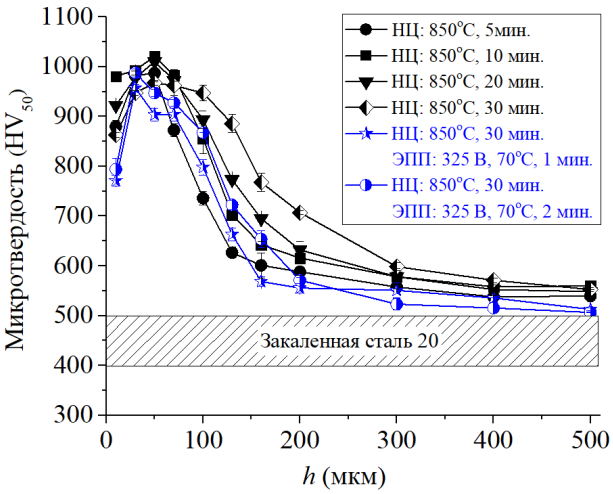


Рис. 2. *Распределение микротвердости в поверхностном слое образцов из стали 20 после электролитно-плазменной закалки, КЭПНЦ и КЭПНЦ + ЭПП*

аммония, температура которого поддерживалась равной 70 °С. Скорость циркуляции электролита при АЭПП составляла 1,0 л/мин, а температура образцов не превышала 100 °С.

Распределение микротвердости в поперечном сечении образца изучалось методом Викерса с помощью тестера микротвердости Falcon 503 при нагрузке 0,1 Н. Шероховатость поверхности образцов до и после азотирования измерялась с помощью профилометра TR200. Износостойкость образцов была изучена с помощью лабораторной машины трения в условиях сухого трения с использованием в качестве контртела закаленной стали ХВГ при нагрузке 10 Н, скорости скольжения образца по контртелу 1,555 м/с на пути трения 1000 м.

КЭПНЦ при 850 °С в электролите, содержащем карбамид и хлорид аммония, в течение 5–30 минут приводит к росту шероховатости R_a и R_z (рис. 1). Анодное полирование в 5%-ном растворе сульфата аммония при 70 °С, 325 В в течение 1 и 2 минут позволяет в 1,5 раза уменьшить поверхностную шероховатость образцов.

КЭПНЦ и закалка в конце обработки позволяют повысить микротвердость стали 20 до 1020 HV, что более чем в 6,5 раз превышает микротвердость необработанных образцов (рис. 2). Толщина упрочненного слоя коррелирует с продолжительностью нитроцементации. АЭПП в исследуемых условиях не значительно уменьшает микротвердсть и толщину модифицированного слоя.

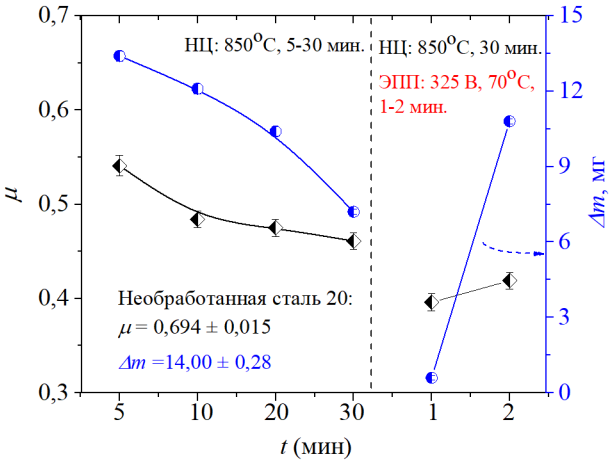


Рис. 3. *Коэффициент трения и убыль массы при трении образцов из стали 20 до электролитно-плазменной обработки, после КЭПНЦ и КЭПНЦ + ЭПП*

В результате трибологических испытаний образцов из стали 20 до электролитно-плазменной обработки, после КЭПНЦ и КЭПНЦ+ЭПП установлено, что максимальное снижение коэффициента трения поверхности и убыль массы при трении образцов наблюдается после нитроцементации в течение 30 минут (рис. 3). Анодное ЭПП в течение 1 минуты при 70 °С и 325 В значительно снижает коэффициент трения и интенсивность изнашивания образцов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

Нгуен Зоан Тунг Лам
Научный руководитель – д.т.н., профессор С. В. Самченко
НИУ МГСУ
129337, Москва, Ярославское ш., 26, nguyendoan-tunglam1110@gmail.com.

Цементная промышленность выпускает различные виды цемента: портландцемент, пуццолановый портландцемент, шлакопортландцемент, специальные цементы (декоративные, сульфатостойкий, глинозёмистый, тампонажный, цемент для гидротехнических сооружений, быстротвердеющий цемент и др.), выбираемые для использования с учетом эксплуатационных условий в сооружениях. Портландцемент – это гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путём тонкого совместного помола цементного клинкера с гипсом и добавками, в составе которого содержатся высокоосновные силикаты кальция (70–80 %). С целью улучшения его свойств и обеспечения специальных качеств используются добавки в портландцемент [1–3].

В данной работе исследовали влияние комплексных добавок, состоящих из глиноземистого цемента, гипса и осадочной горной породы (трепел) на свойства цемента. В качестве сырья использовали портландцемент (ПЦ) ЦЕМ I 42,5 (Евроцемент М500 Д0) по ГОСТ 30515-2013, добавки включают в себя: глиноземистый цемент ГЦ 40 (SRB 400 Secar, Франция) в соответствии ГОСТ 969-91, гипс (Г) 2-ого сорта в соответствии ГОСТ 4013–2019 с удельной поверхностью 4500 см^2/г (ПСХ), трепел Хотынецкого месторождения (Тр) с удельной поверхностью 12000 см^2/г (ПСХ). В результате проведённых исследований для дальнейшей работы принято использование вышеуказанных материалов и добавок в количествах от массы вяжущего вещества (ВВ), указанных в следующей таблице 1.

Для оценки влияния добавок на свойства композиционного вяжущего с трепелом был выбран стандартный метод испытаний: Определение нормальной густоты, сроков схватывания цементного теста согласно ГОСТ 310.3-76. Результаты испытаний показаны на рисунке 1.

По полученным данным видно, что с увеличением количества комплексных добавок при замене части ПЦ увеличивается значительно водопотребность композиционного материала. При этом значительно уменьшаются сроки

Таблица 1. Составы вяжущих смесей, содержащих трепел

		Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4
Вяжущее вещество	ПЦ	100 %	82,5 %	78 %	73,5 %
	(ВВ)	–	7,5 %	10 %	12,5 %
	ГЦ	–	10 %	12 %	14 %
Тр/ВВ		–	15 %	20 %	25 %

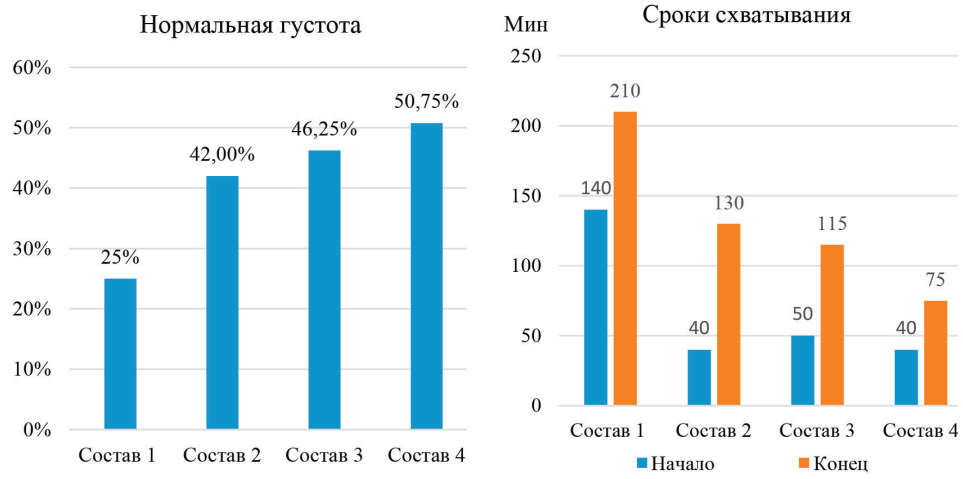


Рис. 1. *Влияние добавки на свойства цемент*

схватывания цементного теста, что объясняется увеличением скорости коагуляции при введении комплексных добавок в портландцемент.

В результате проведённой работы, исследовано влияние комплексных добавок на свойства цемента. Полученные результаты будут положены в основу дальнейшей работы по производству композиционного вяжущего содержащего трепел.

Список литературы

1. *Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.*
2. *Ерофеев В. Т., Родин А. И., Бикбаев Р. Р., Пиксайкина А. А. Исследование свойств портландцементов с активной минеральной добавкой на основе трепела // Вестник Поволжского государствен-ного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии, 2019. – № 3. – С. 7–17.*
3. *Фереферов М. Ю., Татарникова Е. В. Влияние минеральных добавок на водоотделение цемента // Современные технологии и научно-технический прогресс, 2020. – Т. 1. – № 7. – С. 79–80.*

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ФОРМОВАНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

О. О. Николаева, Н. М. Балтабаева

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

В настоящее время фосфаты кальция широко применяются в ортопедии и челюстно-лицевой хирургии, а также в стоматологии [1]. В этой области широко используется гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, поскольку его химический состав близок к минеральной фазе костей, которую можно определить как кальций-дефицитный гидроксиапатит с частичным замещением ОН-групп группой CO_3^{2-}.

Биорезорбируемость материала на основе кальцийфосфатных соединений зависит от состава и дисперсности. Большое внимание, в связи с этим, уделяется получению наноразмерных материалов, как наиболее активных при растворении в жидкой среде организма. В то же время скорость резорбируемости может быть отрегулирована получением спеченных материалов из нанодисперсного исходного вещества.

Гидроксиапатит, из-за его сложного состава, очень чувствителен к нестехиометрии и различным примесям, плохо спекается и имеет низкие прочностные свойства.

Целью данной работы является изучение влияния методов формования на свойства керамического материала на основе гидроксиапатита.

Материалы на основе стехиометрического синтетического гидроксиапатита формовали различными методами с дальнейшим обжигом при различных температурах. Насыпная плотность применяемого в работе порошка гидроксиапатита очень мала (0,825 г/см^3), это затрудняет процесс прессования. Поэтому для формования первой и второй групп образцов была подобрана специальная пластичная связка. Третья группа образцов получена с предварительным формованием пористых гранул в жидкой среде (средний диаметр 2,5 мм) (рис. 1) с последующим формованием из них цилиндрических образцов.

Анализ обжиговых свойств показывает, что изменение давления прессования в интервале 95–250 МПа мало сказывается на плотности материала, в то время как повышение температуры спекания и выдержки при конечной температуре приводит к уплотнению и повышению прочности керамики. Наиболее пористые образцы получены с применением операции гранулирования и прессования пористых гранул. Средний размер зерен в полученных образцах керамики на основе нанодисперсного гидроксиапатита после спекания при 1300 °С – 2,15 мкм.

Таблица 1. Свойства образцов керамики на основе гидроксиапатита

Вид подготовки образцов к спеканию	W, %	ΔL, %	По, %	$P_{каж.}$ г/см^3	$\sigma_{сж}$, МПа	Тспекания, °С выдержка
Одноосное прессование порошка, $P_{уд.}$=95 МПа	2,29	15,00	6,56	2,86		1300 2ч
	5,66	16,42	9,39	2,73		1200 3часа
	3,83	13,92	10,50	2,63		1200 2часа
Одноосное прессование порошка, $P_{уд.}$=250 МПа	4,05	14,44	11,10	2,74	46,5	1300 4часа
	5,07	13,73	13,58	2,68	26,2	1250 3часа
	4,88	13,79	13,29	2,72	–	1200 3часа
Гранулирование и прессование гранул, $P_{уд.}$=95 МПа	5,6	4,44	28,70	1,96		1300 4часа
	6,10	7,23	30,54	2,24		1250 3часа

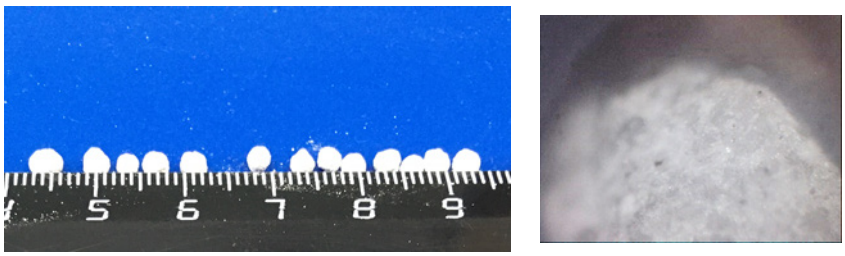


Рис. 1. *Внешний вид и срез пористой гранулы (×50)*

Список литературы

1. *L. L. Hench, Bioceramics, J. Am. Ceram. Soc. 81 (7) (1998), Pages 1705–1727.*
2. *Edward S. Ahn, Nathaniel J. Gleason, Atsushi Nakahira, and Jackie Y. Ying. Nanostructure Processing of Hydroxyapatite-based Bioceramics // J. Nano Letters, 2001. – Vol. 1. – № 3. – P. 149–153.*

ДЕГИДРАТАЦИЯ ФТОРИДА КАЛИЯ

Д. А. Никонов
Научный руководитель – к.т.н., доцент отделения ЯТЦ Ф. А. Ворошилов
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, dan21@tpu.ru

Фторид калия является важным соединением для современной промышленности. В основном, он используется как источник фторид ионов. Схема производства KF довольно сложная и энергоёмкая. Поэтому стоимость фторида калия высока. Использование вместо KF его кристаллогидрата $KF \cdot 2H_2O$ не всегда возможно, т. к. не позволяет взять точную навеску. Но если провести дегидратацию $KF \cdot 2H_2O$, то это позволит сократить расходы и увеличить доступность KF для лабораторных исследований. Поэтому целью данной работы является разработка метода дегидратации фторида калия.

При нагревании кристаллогидрата фторида калия, происходит его разложение. Процесс дегидратации можно разделить на три стадии:

1) Испарение несвязанной влаги;

2) Разрушение кристаллогидрата и отделение воды по первой ступени (Уравнение 1)

$$KF \cdot 2H_2O \rightarrow KF \cdot H_2O + H_2O; \quad (1)$$

3) Отделение воды по второй ступени (Уравнение 2).

$$KF \cdot H_2O \rightarrow KF + H_2O. \quad (2)$$

Для проведения экспериментов были взяты 5 образцов различных поставок $KF \cdot 2H_2O$. На-

чальное содержание влаги в образцах разнится и составляет от 10 до 40 %.

Исходя из источников, дегидратацию следует проводить при температурах 150, 180 или 400 °С [1, 2, 3]. Для уточнения информации были проведены дериватографические анализы образцов. Анализ проводили при скорости нагрева 10 град/мин, в атмосфере воздуха, до 950 °С. Результат показал, что при 200 °С отделяется большая часть влаги, а постоянство массы достигается при 361 °С. Поэтому дегидратацию фторида калия было решено проводить в два этапа.

Дегидратацию фторида калия проводили нагреванием в вакуумной печи. Навеску помещали в стеклоуглеродном тигле в герметичный реактор. Реактор помещали в печь с контролируемым нагревом. Для создания вакуума использовался насос 2НВР.

В первом этапе дегидратацию проводили при 200 °С в течение 4 часов. После чего фторид калия остужали и отгоняли выделившуюся влагу, вновь создавая вакуум.

Во втором этапе, чтобы исключить разбрызгивание расплава при достижении 200, 250, 300 и 350 °С навеску выдерживали в течение 30 минут. При достижении 400 °С навеску выдерживали в течение 4 часов. После чего образец достали из реактора и провели его ДТА.

Грубое определение содержания воды в обработанных образцах фторида калия проводили с помощью дифференциально термического анализа на приборе SDTQ600. Анализ проводился для нескольких образцов фторида калия после 4 часов выдержки под вакуумом при температуре 200 и 400 °С. Было установлено, что потеря массы при нагреве до 200 °С для всех проб составляет менее 2 %. При нагреве до 400 °С потеря массы составляет менее 0,2 % . Нашей задачей является получение максимально чистого KF. Поэтому для дальнейшего снижения содержания воды выдержку при 400 °С было решено проводить в течение 16 часов, но анализ KF на содержание воды провести с использованием более точного прибора.

Точный уровень содержания кислорода, азота и водорода в исследуемых образцах определяли с помощью прибора TC600 фирмы LECO. Результат анализа показал, что содержание воды в образце после 16 часовой выдержки составило 0,0586 %. Это является приемлемым результатом для дальнейших наших исследований.

Опробованы различные способы дегидратации фторида калия. Для достижения минимального содержания воды предложено использовать двухступенчатый процесс. В результате получен фторид калия с содержанием воды 0,0586 %.

Список литературы

1. *Карякин Ю. В. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – С. 142.*
2. *Ивлев С. И., Соболев В. И., Шагалов В. В., Оствальд Р. В., Жерин И. И. // Известия Томского политехнического университета, 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 38–41.*
3. *Макатун В. Н. Химия неорганических гидратов. – Минск: Наука и техника, 1985. – 246 с.*

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОГО ВЛИЯНИЯ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ И ТОНКОМОЛОТОЙ БАРИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ

Н. В. Новиков

Научный руководитель – д.т.н., профессор С. В. Самченко

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)
129337, Москва, Ярославское ш., 26, novikov177@yandex.ru

Бетоны, содержащие в своём составе минерал барит, имеют широкое распространение в области радиационно-защитных материалов. Из их преимуществ отмечают высокую эффективность радиационной защиты, безвредность для человека и окружающей среды и экономическую выгоду [1–2]. В данной работе рассматривается вопрос разработки облегчённых строительных материалов на основе барита, которые могут

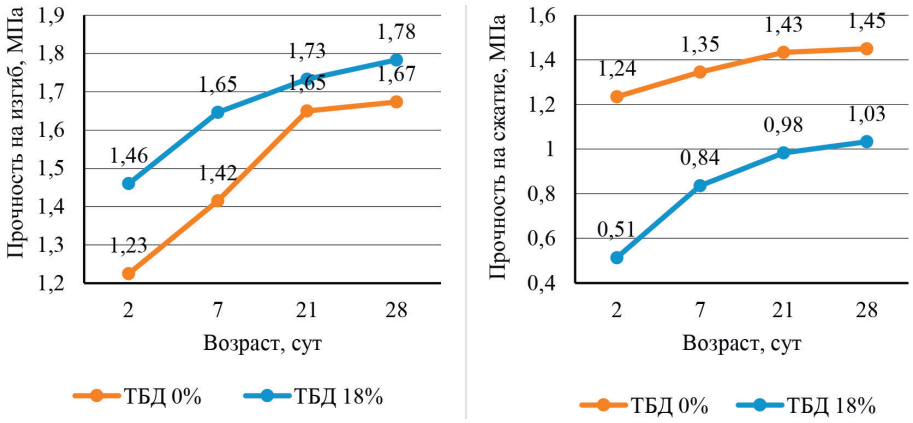


Рис. 1. *Влияние добавки на прочность исследуемых образцов*

быть использованы для защиты от ионизирующих излучений.

В работе [3] было определено влияние тонкомолотой барий-содержащей добавки на свойства затвердевшей цементной пасты в зависимости то её количества и тонкости помола. В качестве сырья для исследования использовался цемент ЦЕМ I 42,5 (Евроцемент М500 Д0) в соответствии с ГОСТ 30515-2013 и баритовый концен-трат КБ-3 в соответствии ГОСТ 4682-84, ГОСТ 30240-95, произ-водства ООО «Боградский ГОК» с долей сернокислого бария 90 %. В результате проведённых исследований для дальнейшей работы принято использование тонкомолотой барийсодержащей добавки с удельной поверхностью 310 м^2/кг в количестве 18 % от массы вяжущего.

Для исследования свойств ячеистых материалов изготавливались образцы пенобетона с использованием белкового пенообразо-вателя Rospena в соответствии с ГОСТ Р 50588-2012. Были изготовлены две партии образцов для определения влияния добавки на структуру и свойства цементной матрицы. Одна партия контрольная без использования добавки, вторая с введением 18 % добавки от массы вяжущего. Изучалось влияние тонкомолотой барийсодержащей добавки (ТБД) на плотность и пористость цементной матрицы (табл. 1), а также на прочностные характеристики (рис. 1).

По полученным данным видно, что использование тонкомолотой барийсодержащей добавки в размере 18 % от массы вяжущего способствует увеличению плотности композиционного материала на 28 сутки набора прочности на 6 %. Пористость затвердевшей поризованой цементной пасты снижается на 1,6 %. Введение добавки негативно сказалось на прочности материала на сжатие. Наиболее выраженное негативное влияние добавки на прочность наблюдается на ранних этапах, в процессе твердения разница в прочности материала с использованием добавки и контрольного сокращается и на 28 сутки составляет 29 %. Прочность на изгиб материала с добавкой оказалась выше прочности контрольного образца на 6 %.

Таблица 1. Влияние добавки на плотность и пористость исследуемых образцов

Состав	1. ТБД 0 %	2. ТБД 18 %
Плотность образцов ρ, кг/м^3	876,823	928,252
Плотность образцов, измельченных в порошок ρ_0, кг/м^3	1972,96	2015,54
Пористость П, %	55,56	53,95

В результате проведённой работы, исследовано влияние барийсодержащей добавки на свойства цементной матрицы ячеистого материала. Полученные результаты будут положены в основу дальнейшей работы по производству ячеистых барийсодержащих бетонов для защиты от ионизирующих излучений.

Список литературы

1. *Комаровский А. Н. Строительство ядерных установок. – М.: Атомиздат, 1969. – 503 с.*
2. *Королев Е. В., Прошин А. П, Баженов Ю. М., Соколова Ю. А. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строитель-ные материалы. – М.: Изд-во «Палеотип», 2006. – 272 с.*

3. *Самченко С. В., Давидюк А. Н., Новиков Н. В. Влияние дисперсности барийсодержащей-добавки для радиационно-защитных композиционных материалов на физико-механические свойства цемента // Техника и технология силикатов, 2021. – Т. 28. – № 3. – С. 95–100.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ПОЛИМЕРНЫЕ ФОРМЫ

Ю. А. Перкин, Р. А. Пимкин
Научный руководитель – д.т.н., доцент Д. В. Харитонов

Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина
249031, Калужская область, г. Обнинск, Киевское ш., д. 15, info@technologiya.ru

Волластонит – основной и перспективный материал, который используют в алюминиевой промышленности, ввиду своей низкой цены и большого количества месторождений минерала. Использование природного волластонита-β"$CaO \cdot SiO_2$ предполагает улучшение эксплуатационных свойств футеровочных материалов и изделий для литья алюминия, благодаря метасиликатному составу и цепочечной структуре минерала, игольчатому габитусу кристаллов и выраженной удлиненной форме частиц волластонитовой породы при любой степени измельчения, способствующих формированию прочностных структур изделий за счет армирующего эффекта; и свойств волластонитового минерала, который характеризуются высокой термо и химической стойкостью, выражающейся в несмачиваемости волластонитсодержащих изделий алюминиевым расплавом [1].

Данный материал не пластичен, по этой причине добавляют пластичный компонент из числа гидроалюмосиликатов для адаптации к формованию. Следует отметить, что технологии получения волластонитовой керамики из природного волластонита предусматривает формование заготовок способом полусухого прессования, имеющего ограничения по возможности изготовления крупногабаритных изделий, и шликерного литья, который решает проблему предыдущего метода, но, в свою очередь, нерационален с точки зрения продолжительности.

Поэтому настоящая работа направлена на изучение нового метода формования, обладающего ускоренным циклом, в сравнении с шликерным литьем.

В основе предлагаемого способа получения лежит использование внешнего давления, под действием которого шликер поступает в закрытую полимерную форму, отличающуюся от гипсовой отсутствием длительной сушки после очередного использования и долговечностью эксплуатации.

Для этого изготовили полимерную форму под существующее изделие «дюза» и упрочнили ее металлическим каркасом.

В целях экспериментальной работы был взят шликер на основе волластонита марки ВП-25, в качестве пластификатора добавлены каолин и глина, из расчета 10 и 10 % масс соответственно [2]. Количество вводимой в шликер воды должно обеспечивать влажность суспензии 29–32 % масс. В качестве разжижающего электролита использовали кальцинированную соду и жидкое стекло. pH таких шликеров 10,4–10,8.

Опытным путем было наглядно доказано, что величина давление, как и время выдержки практически не влияет на свойства изделия, в отличие от времени набора массы. Работая в интервале 0–0,7 МПа, был выбран оптимальный режим – 0,5 МПа выдержкой 1,5 часа. Так были получены образцы натурального изделия, схожие по значениям свойств с образцами классического литья (табл. 1).

Важный показатель, который получилось достичь, это значительное ускорение процесса. Классическим литьем изделия набирали нужную массу за 120 часов, приложение давления позволяет снизить время набора в 80 раз, что крайне важно для обеспечения достигаемой производительности. Образцы, полученные

Таблица 1. Свойства полученных образцов

Метод формования	Плотность ρ, г/см^3	Пористость П, %	Водопоглощение W, %
Литье под давлением	1,723	33,67	19,52
Шлик. литье	1,592	38,65	20,55

предложенным методом, отличаются более равноплотной структурой и отсутствием видимых дефектом, выдерживают 6–8 циклов нагревание-охлаждение (800–60 °С) в условиях близких к эксплуатационным. Пределы прочности таких образцов составили – $\sigma_{сжат}$ = 18,5 МПа; $\sigma_{изг}$ = 11 МПа, что практически идентично значениям образцов изготовленных с помощью литья в гипсовые формы.

Список литературы

1. *Харитонов Д. В., Горчаков Л. И., Лемешев Д. О. и др. Керамика из волластонита для литейных установок металлургической промышленности // Цветные металлы, 2021. – № 946. – С. 7–12.*
2. *Русанова Л. Н. и др. Керамика из природного волластонита для литейных установок алюминиевой промышленности // Огнеупоры и техническая керамика, 2008. – № 5. – С. 39–44.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ЛИТИЙ – ПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $Li_{7-3y}Al_yLa_3Zr_2O_{12}$

Л. С. Першина[1], Е. Д. Лялин[1,2], Е. А. Ильина[2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. А. Ильина

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г.Екатеринбург, ул.Мира 19

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20, lpershina01@yandex.ru

Литий-ионные источники тока широко используются в различных сферах жизни человека. В качестве электролитов применяют жидкие электролиты с высокой емкостью и ионной проводимостью. Однако, они не устойчивы при повышенных температурах, что может привести к самовоспламенению утсройства. Поэтому современные исследования направлены на создание полностью твердофазных источников тока. К перспективным твердым электролитам для подобных источников тока можно отнести соединения с гранатоподобной структурой – $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и соединения на его основе [1, 2]. Данное соединение имеет две структурные модификации: кубическую и тетрагональную. Наибольшей проводимостью обладает кубическая модификация ~ 10^{-4} См/см при 25 °С [2].

В данной исследовательской работе в качестве исходных материалов для синтеза $Li_{7-3y}La_3Zr_2Al_yO_{12}$ (y = 0,0; 0,05; 0,10) цитрат – нитратным методом использовали Li_2CO_3 (ос.ч.), La_2O_3 (ч.д.а.), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (х.ч.) и $ZrO(NO_3)_2$ (ч.д.а.). Исходные реактивы растворяли в разбавленной азотной кислоте и добавляли двукратный избыток лимонной кислоты. Полученный раствор выпаривали при 80 °С до образования прозрачного геля. Полученный гель высушивали и проводили отжиг при 200 °С, в результате чего получили черный порошок. Полученный порошок тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке. Потом проводили ступенчатый отжиг. Первую стадию проводили при температуре 500 и 700 °С в течение 2 ч. Далее отжиг проводили при 800 °С в течение 1 ч и при 900 °С – 1 ч. Согласно данным рентгенофазового анализа введение алюминия приводило к стабилизации высокопроводящей кубической модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

Для измерения электропроводности образцы диаметром 10 мм прессовали при давлении 240 МПа с выдержкой в 1 мин и спекали при температуре 1150 °С в течение 1 ч. Для измерений в качестве электродов на торцы таблеток наносили галлий – серебряную пасту. Измерения сопротивления методом электрохимического импеданса проводили в двух параллелях.

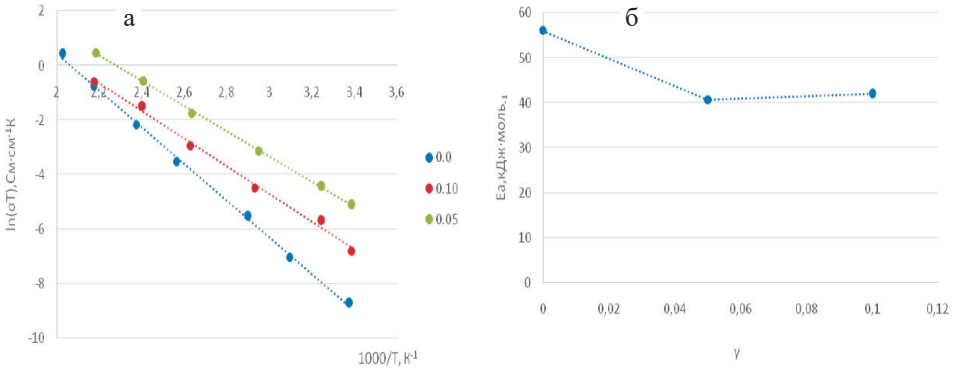


Рис. 1. *а)Температурные зависимости для $Li_{7-3y}La_3Zr_2Al_xO_{12}$ (y = 0,0; 0,05; 0,10); б) Зависимость энергии активации проводимости от содержания Al*

После обработки годографов импеданса были получены следующие температурные зависимости (рис. 1а). На рис.1а видно, что в исследуемом температурном интервале зависимости прямолинейны. Основываясь на этом можно предположить, что в указанном интервале температур не происходит фазовых переходов и химических взаимодействий. При температуре 23 °С электропроводимость твердых электролитов увеличивается при введение Al с $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ (y = 0,0) до $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ (y = 0,05) См/см.

Так же были построены зависимости энергии активации проводимости от содержания Al (рис. 1б). Из графика видно, что при содержании Al 0,0 энергия активации равна 55,99 ± 0,93 кДж/моль, при дальнейшем увеличении его содержания до 0,05 происходит уменьшение энергии активации (E_a = 40,71 ± 0,23 кДж/моль). Далее при введении Al снижения энергии активации не происходит.

Введение Al способствовало стабилизации кубической модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, полученный твердый электролит может быть использован в литий-ионных источниках тока.

Список литературы

1. *Yaroslavtsev A. B. // Solid electrolytes: Main prospects of research and development. Russian Chemical Reviews, 2016. – 85. – 1255–1276.*
2. *Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L. S., Murugan R. // Lithium garnets: Synthesis, structure, Li^+ conductivity, Li^+ dynamics and applications. Progress in Materials Science, 2017. – 88. – 325–411.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЛИТИЙ-АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ЛИТЬЯ С ПАРАФИНОВОЙ СВЯЗКОЙ

Р. А. Пимкин, Ю. А. Перкин
Научный руководитель – д.т.н., доцент Д. В. Харитонов

Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина
249031, Калужская обл., г. Обнинск, Киевское ш., д. 15, info@technologiya.ru

В настоящее время особое внимание уделяется разработке керамических материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. В частности, стеклокристаллические материалы – ситаллы пользуются повышенным спросом в разных областях промышленности благодаря своим уникальным характеристикам. Изделия из ситаллов обладают высокой эрозионной устойчивостью и способны сохранять стабильность своих характеристик при длительном пребывании в жестких климатических условиях. Материал ОТМ-357 является стеклокерамикой литий-алюмосиликатного состава, которая обладает идеальной поликристаллической структурой. Такое строение обеспечивается небольшим размером образованных кристаллов и их

Таблица 1. Свойства изделий при разных видах формования

Свойства	Наливное литье	Литье под давлением	Шликерное литье
Плотность, кг/м^3	1900	2000	2450
Открытая пористость, %	24	19	0,2
Водопоглощение, %	12	10	0,1
Прочность при изгибе, МПа	30	50	110
Удельная теплоемкость в интервале 20–600 °С, кДж/кг•К	0,99	0,87	0,92
Диэлектрическая проницаемость ε (f=10^{10} Гц; 20 °С)	4,56	4,8	7,1
Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ (f=10^{10} Гц; 20 °С)	0,0075	0,0060	0,0134

хаотичным расположением, которое означает, что свойства такой стеклокерамики не зависят от направления измерения. Процесс производства изделия из данного материала включает следующие основные операции: варка исходного литий-алюмосиликатного стекла, приготовление водного шликера на его основе, формование заготовки в гипсовой форме, сушка заготовки, кристаллизация и спекание. Однако такой способ изготовления требует последующей механической обработки, что является существенным недостатком. Помимо времязатратности данного процесса, возникает сложность при изготовлении фасонных деталей.

Способом решения данной проблемы может быть замена технологии получения изделий классическим шликерным литьем на горячее литье с парафиновой связкой, при которой механическая обработка изделий не требуется. Данный метод основан на получении керамического полуфабриката за счёт образования промежуточной дисперсной системы порошок-связка, которая и обеспечивает технологическую возможность получения изделий заданной формы [1].

Опытым путем была установлена методика эксперимента, которая заключается в следующих этапах. Помол исходного материала, приготовленного из закристаллизованного гранулята стекла, до площади удельной поверхности равной 6000–7000 см^2/г. Смешивание полученного порошка с разогретой до 70 °С термопластичной органической связкой, состоящей из парафина и воска, взятых в соотношениях к материалу 13 % и 0,8 % соответственно. Формование керамического полуфабриката методом наливного литья и методом горячего литья под давлением 0,2 МПа в алюминиевые формы. Первая стадия термообработки (удаление технологической связки), производящаяся с участием адсорбента и подъёмом температуры с шагом 10 °С в час до 1000 °С. Вторая стадия термообработки (спекание), производящаяся при 1200 °С.

В результате эксперимента были получены изделия со следующими характеристиками.

Таким образом, в ходе исследования были получены 20 образцов, которые по своим свойствам схожи с изделиями, полученными классическим шикерным литьем (таблица 1). Последующий вектор исследовательской работы будет направлен на снижение пористости и повышение прочности.

Список литературы

1. *Грибовский П. О. Горячее литье керамических изделий. – Москва: Госэнергоиздат, 1961. – 400 с.*

ЗОЛА-УНОС ОТ СГОРАНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА НА СЕВЕРСКОЙ ТЭЦ – СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Е. А. Платошина, Д. Д. Захарова, Н. П. Сергеев
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. В. Вакалова

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

Одним из самых распространенных и эффективных методов современной нефтедобычи является гидроразрыв пласта (ГРП) с использованием специальной жидкости разрыва с расклинивающими агентами (пропантами).

Многотоннажное производство керамических пропантов приводит к выработке качественного природного сырья и обусловливает необходимость поиска путей расширения сырьевой базы [1]. Особый интерес в этом направлении представляют такие нетрадиционные сырьевые материалы как промышленные техногенные отходы, такие как золосодержащие отходы от сгорания твердого топлива.

В данной работе рассматривалась возможность использования золы-уноса – продукта переработки золоотходов при Северской ТЭЦ (Томской области) в различных керамических технологиях, в том числе для получения керамических пропантов.

По химическому составу (таблица 1) исследуемая зола является кислой, низкокальциевой, по модулю основности – инертная (модуль основности менее 0,1) не обладающая вяжущими свойствами.

Данные электронной микроскопии показывают, что северская зола представлена частицами двух видов – нерегулярной формы (осколочные), и округлой формы, размерами от 2 до 80 мкм, преобладают частицы размером до 10 мкм.

Оценка поведения северской золы при нагревании проводилась методом последовательных обжигов на образцах золы с исходной дисперсностью и тонкоизмельченной до размера менее 0,063 мм

Образцы формовались методом полусухого прессования. Обжиг проводился в температурном интервале 1000–1050 °С с шагом 50 °С и выдержкой при конечной температуре 2 час.

Результаты определения физико-механических свойств обожженных образцов приведены на рисунке 2.

Проведенные исследования показали, что измельчение золы способствует активации процесса ее спекания, обеспечивая повышение прочности образцов полусухого прессования в

Таблица 1. Химический состав исследуемых зол

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
61,89	27,08	–	4,83	2,31	1,45	2,44	–

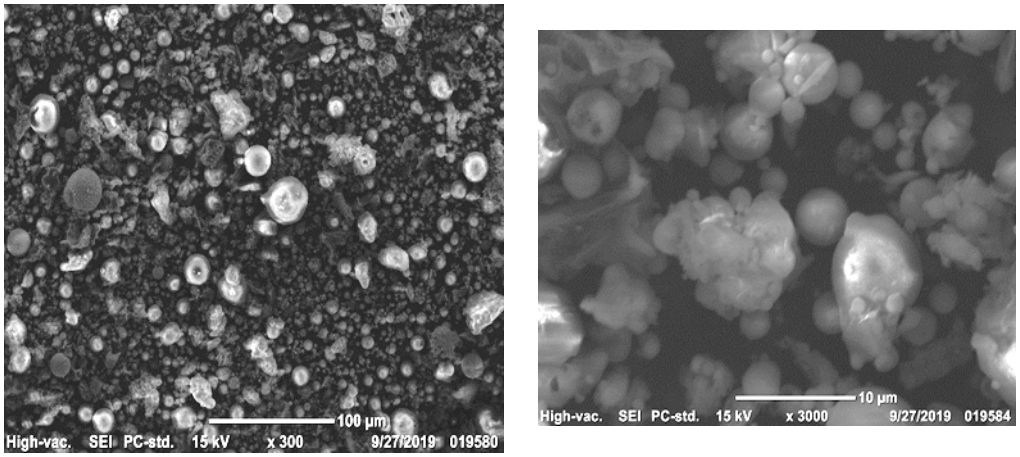


Рис. 1. *Электронные микроснимки северской золы*

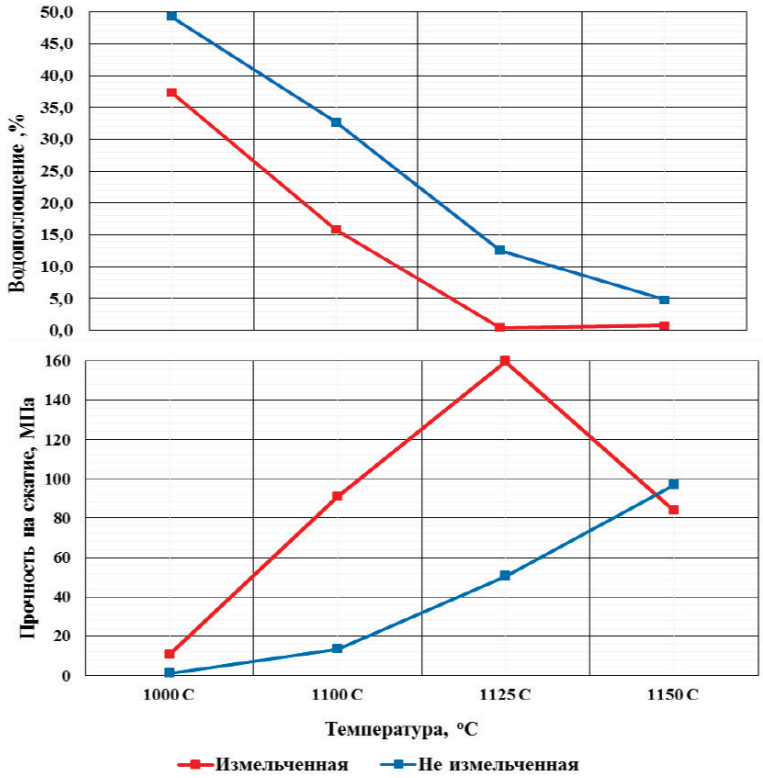


Рис. 2. *Влияние дисперсности золы и температуры обжига на физико-механические свойства образцов из исследуемой золы*

3–3,5 раза. Достижение плотноспеченного состояния при температурах 1100–1125 °С свидетельствует о перспективности использования данной золы в измельченном состоянии в качестве спекающей добавки в керамических технологиях.

Список литературы

1. *Vakalova T. V., Devyashina L. P., Sharafeev S. M., Sergeev N. P. Phase formation, structure and properties of light-weight alumosilicate proppants based on clay-diabase and clay-granite binary mixes (2021) Ceramics International, 47 (11). – P. 15282–15292.*

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА $Li_2MgTi_3O_8$ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА $3Li_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3$

Ю. А. Пономарёва, Д. И. Вершинин
Научный руководитель – доцент М. А. Вартанян

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9, yulyayulya558@gmail.com

Введение. Развитие современных технологий беспроводной связи требует разработки новых керамических материалов, используемых для создания приборов ВЧ- и СВЧ-диапазонов. Такие материалы производят по технологии низкотемпературного со-обжига керамики (НСК, LTCC), которая дает возможность осуществлять обжиг и вжигание металлизации (прежде всего, на основе серебра) в одну стадию при температурах ниже 950 °С [1]. Перспективными для данной технологии являются соединения системы $Li_2O–MgO–TiO_2$. Среди рассмотренных в [2] соединений этой системы большой интерес представляет $Li_2MgTi_3O_8$ из-за его высоких электрофизических свойств (относительная диэлектрическая проницаемость ε_r=21, тангенс

Таблица 1. Свойства керамики $Li_2MgTi_3O_8$, содержащей добавку $3Li_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3$

Концентрация добавки	1 мас. %			3 мас. %			5 мас. %		
Температура обжига, °С	850	900	950	850	900	950	850	900	950
$\rho_{ср}$, г/см^3	3,15	3,22	3,21	3,21	3,24	3,22	3,27	3,23	3,22
По, %	8,0	1,8	1,7	2,8	1,3	1,5	2,4	1,0	0,5
ε_τ	18,3	18,2	7,6	8,0	8,8	3,6	19,6	22,9	23,1
$tg\,\delta \cdot 10^2$	9,2	6,5	21,4	7,5	7,6	12,9	1,7	2,3	3,5

угла диэлектрических потерь $tg\,\delta = 10^{-4}$–10^{-5} [2, 3]). Однако, температура спекания чистого $Li_2MgTi_3O_8$ превышает 1000 °С, что не позволяет использовать его напрямую в технологии НСК.

Целью работы является получение керамики на основе $Li_2MgTi_3O_8$ с температурой спекания ниже 950 °С и электрофизическими свойствами на уровне: $\varepsilon_r \sim 20$, $tg\,\delta \sim 10^{-2}$. Для снижения температуры спекания керамики, предлагается использовать в качестве спекающей добавки эвтектический состав $3Li_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3$ (LMB) с температурой плавления 850 °С, успешно используемый для снижения температуры спекания аналогичных материалов [4].

Экспериментальная часть. Исходные материалы для синтеза керамических порошков, а именно Li_2CO_3, MgO, TiO_2 квалификации «ч» и выше, смешивали в валковой мельнице в среде ацетона в течение 24 ч с корундовыми мелющими телами. Полученную суспензию высушивали и дезагрегировали. Синтез соединения проводили в печи на воздухе при 800 °С и выдержке 6 ч. Для получения порошка спекающей добавки LBM в качестве исходных материалов использовали Li_2CO_3, MgO, H_3BO_3 квалификации «ч» и выше. Синтез добавки после смешивания исходных компонентов в течение 8 ч, сушки и дезагрегации порошка проводили путем плавления шихты при температуре 950 °С с последующей закалкой. Плавленый продукт измельчали в планетарной мельнице до размера частиц менее 10 мкм. Далее, шихту $Li_2MgTi_3O_8$ смешивали с порошком добавки в количестве 1, 3 и 5 мас. % в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 4 ч. После сушки и дезагрегации вводили 5 %-ный раствор поливинилового спирта и формовали образцы в виде дисков методом полусухого прессования при давлении 100 МПа. Полученные образцы обжигали в воздушной среде в интервале температур 850–950 °С с шагом 50 °С и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Полноту спекания образцов оценивали по величине открытой пористости По, кажущейся плотности $\rho_{ср}$, ε_τ и $tg\,\delta$ (@ 1 МГц). Результаты определения свойств полученных образцов представлены в табл. 1.

Заключение. По результатам исследования можно сделать вывод, что добавка состава $3Li_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3$ способствует спеканию керамики системы Li_2O–MgO–TiO_2. Наилучшим уровнем свойств обладает материал состава $Li_2MgTi_3O_8$, содержащий 5 % добавки и полученный при температуре 950 °С. Низкая температура спекания, а также высокий уровень свойств дает возможность рекомендовать рассматриваемый состав для использования в технологии LTCC.

Список литературы

1. *Кондратюк Р. // LTCC-низкотемпературная совместно обжигаемая керамика // Наноиндустрия, 2011. – № 2. – С. 26–30.*
2. *Zhang Y. D., Zhou D. // Pseudo phase diagram and microwave dielectric properties of Li_2O–MgO–TiO_2 ternary system // Journal of the American Ceramic Society, 2016. – Iss. 99. – № 11. – P. 3645–3650.*
3. *Chen X. et al. // Microwave dielectric properties and its compatibility with silver electrode of $Li_2MgTi_3O_8$ ceramics // Journal of Alloys and Compounds, 2011. – Iss. 509. – № 19. – P. 5829–5832.*
4. *Chen G., Hou M., Yang Y. // Microwave dielectric properties of low-fired Li_2TiO_3 ceramics doped with Li_2O–MgO–B_2O_3 frit // Materials Letters, 2012. – Iss. 89. – P. 16–18.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ ГЕКСАМОЛИБДАТА (VI) МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

И. А. Пономаренко, S. Kamakura

Научный руководитель – к.х.н., PhD, доцент Кафедры общей и неорганической химии А. В. Кашевский

Химический факультет Иркутский Государственный Университет
664003, Россия, Иркутск, dekanat@chem.isu.ru

Полиоксометалаты (POMs) представляют собой большой класс оксидов переходных металлов. POMs характерны для переходных металлов V или VI групп, обычно в самой высокой степени окисления (конфигурации d^0 и d^1). Полиоксометаллатные анионы образуют отдельный структурный класс, основанный преимущественно на квазиоктаэдрически координированных атомах металла. Гексамолибдат (VI) тетрабутиламмония (TBAHM (VI)) синтезировали по известной методике [1]; его электрохимические характеристики были исследованы методом циклической вольтамперометрии, в водной (0,1 М фосфатный буфер, pH 7,4) среде. Рабочие электроды были изготовлены из стеклоуглерода (СУ), и графитовой пасты. Графито-пастовый электрод импрегнировали TBAHM (VI), добавляя к графито-пастовой массе определенное количество синтезированного препарата (рис. 1). СУ электрод модифицировали, нанося на поверхность раствор TBAHM (VI) в смеси ацетонитрила и нафиона (Aldrich), и испаряя растворитель. Именно химически модифицированные электроды хороши вследствие наличия

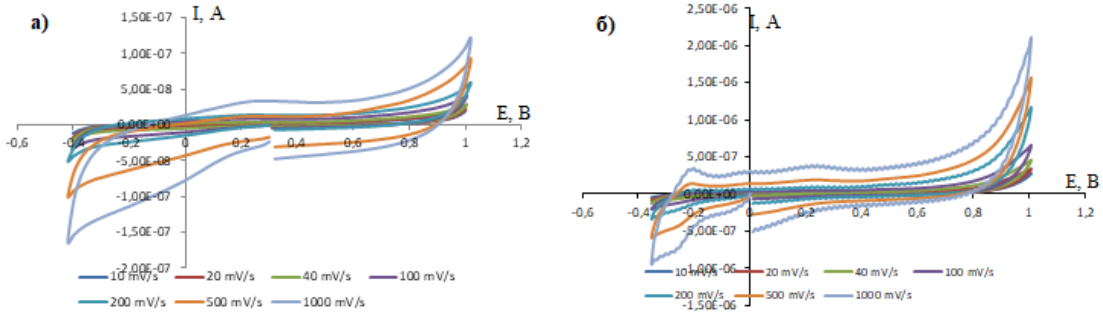


Рис. 1. *Вольтамперограммы измеренные на графит-пастовом электроде, содержащем TBAHM (VI): а) (1 : 10) масс. %, б) (1 : 1) масс. %*

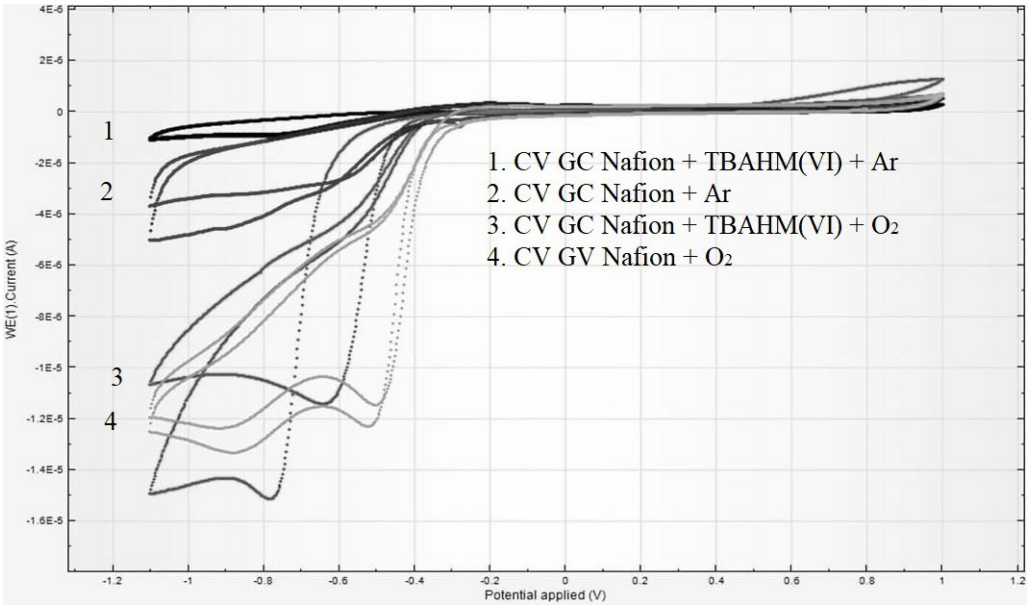


Рис. 2. *Циклические вольтамперограммы, измеренные на GC электроде в нафионовой пленке с добавлением TBAHM (VI), в растворах, продутых аргоном и кислородом*

реакционноспособных групп, закрепленных на электроде. Определяемое вещество концентрируется исключительно на поверхности электрода и в результате чувствительность определения повышается.

Из данных рис. 2, следует, что на форму и величину пиков влияет растворенный кислород. После продувания раствора аргоном пик восстановления уменьшился и сместился в сторону больших отрицательных потенциалов. Кроме того, после продувки аргоном наблюдается пик восстановления молибдена при E=–0,26 V, причем после насыщения кислородом этот пик становится неразличимым, но рост катодного тока, отвечающего восстановлению кислорода, начинается именно от этого потенциала.

Результаты вольтамперометрического тестирования показали, что, как в растворе, так и в пленке, модифицирующей поверхность электрода, ТВАНМ (VI) сохраняет электрохимическую активность. Он способен адсорбироваться на поверхности электрода, и может быть импрегнирован в материал пастовых углеродных электродов. Полученные результаты демонстрируют возможность использования иммобилизации в нафионовой пленке практически нерастворимого в воде полиоксомолибдата для создания модифицированных электродов, проявляющих электрокаталитическую активность в водных растворах.

Список литературы

1. *N. H. Hur, W. G. Klemperer, R.-C. Wang, A. P. Ginsberg, P. Wiley. Inorganic Syntheses. – V. 27 (1990). – 77–78.*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ Al И Fe ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Ю. С. Приходько[1], А. В. Мостовщиков[1,2]

[1]Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

Россия, prihodko.js@mail.ru

[2]Томский политехнический университет

Россия

Внедрение в производство металлических порошков позволяет получать новые материалы и продукты, которые не могут быть изготовлены с использованием традиционных технологий. Уникальная структура порошков позволяет значительно улучшить физические, механические и функциональные свойства изделий [1]. Микро- и нанопорошки железа и алюминия связаны с производством высокоэнергетических материалов, получением водорода в водородной энергетике, применяются в качестве компонентов и добавок в синтезе неорганических материалов, аддитивной технологии и материалах электронной техники. Методами исследования, позволяющими в достаточной мере раскрыть результаты воздействия излучений различной природы на порошки металлов, являются рентгеноструктурный анализ, дифференциальный термический анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, ИК-спектрометрия.

Для улучшения физико-химических свойств порошков металлов, используют различные виды излучений, такие как СВЧ, электронное, гамма-воздействие. При этом, в недостаточной мере изучено воздействие переменных полей промышленной частоты на свойства порошков металлов. Порошки металлов подвергаются влиянию этих полей при хранении вблизи источников излучения.

Целью настоящей работы является исследование изменения физико-химических свойств порошков алюминия и железа в результате воздействия переменным электромагнитным полем промышленной частоты.

В качестве объектов исследования были выбраны электровзрывные нанопорошки металлов: нанопорошок алюминия имел среднеповерхностный диаметр частиц 90 нм и площадь удельной поверхности 14 м^2/г, а нанопорошок железа ~110 нм и ~7,1 м^2/г, соответственно.

В качестве основного метода исследования физико-химических и химических изменений в облученном порошке являлся метод термического анализа (ТА) [2].

Эксперименты по облучению нанопорошков металлов были выполнены по методике, описанной в работе [3].

Установлено, что температура начала окисления нанопорошка алюминия не имела чётко выраженно зависимости от внешнего воздействия: она изменялась колебательным образом при увеличении напряженности электрической составляющей поля. Аналогичные результаты получены для нанопорошка железа. Наибольшая скорость окисления нанопорошка алюминия после воздействия, снизилась максимально на 0,045 мг/мин. Это коррелирует с данными об увеличении доли сорбированных поверхностью молекул воды – поверхность частиц порошка становится менее проницаема для окислителя и вследствие этого процесс окисления протекает медленнее. Максимальная скорость окисления нанопорошков железа после обработки электромагнитным полем снизилась на 0,041 мг/мин.

Установлено, что в результате такого воздействия увеличивается адсорбционная способность поверхности порошков. Это приводит к протеканию целого ряда физико-химических процессов в порошках при действии на него поля: сорбции воды, её диссоциации, процессам заряжения металлической составляющей частицы порошка и последующему увеличению её реакционной способности. Наиболее вероятной физической природой этих процессов является инициирование вихревых токов Фуко в металлической составляющей микро- и наночастиц порошков железа и алюминия.

Список литературы

1. *Гиршов В. Л. Современные технологии в порошковой металлургии: учеб. пособие / В. Л. Гиршов, С. А. Котов, В. Н. Цеменко // СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2010. – 385 с.*
2. *Голубков А. Н. Методы термического анализ. // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM 08, 2008. – С. 71–73.*
3. *Мостовщиков А. В. Влияние электромагнитного поля промышленной частоты на физико-химические свойства микро- и нанопорошков алюминия / А. В. Мостовщиков, Д. В. Тихонов, Ю. С. Приходько // Журнал технической физики, 2021. – Т. 91. – № 9. – С. 1415–1418.*

ПОВЫШЕНИЕ ТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 20 ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫМИ КАТОДНОЙ БОРОЦЕМЕНТАЦИЕЙ И АНОДНЫМ ПОЛИРОВАНИЕМ

Е. К. Пская, И. М. Наумов, В. С. Авакян, Р. Д. Белов,
Е. В. Сокова, А. К. Мухина, К. И. Бесчетникова
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. В. Тамбовский

ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет»
156005, Россия, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17, info@kstu.edu.ru

Данная работа посвящена изучению эффективности использования анодного электролитно-плазменного полирования для улучшения поверхностных характеристик и эксплуатационных свойств стали 20, поверхность которой предварительно подвергалась катодной бороцементации и закалке.

Катодная электролитно-плазменная бороцементация цилиндрических образцов из стали 20 высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводилась при температуре 850 °С в водном растворе электролита, содержащем 10 % хлорида аммония, 8 % глицерина и 3 % борной кислоты. Температура электролита поддерживалась равной 30±2 °С, а скорость его циркуляции в системе составляла 2,5 л/мин. В конце катодного процесса образцы закалялись в электролите. Последующее анодное полирование проводилось в течении 1 и 2 минут при напряжении 325 В в 5%-ном растворе сульфата аммония, температура которого поддерживалась равной 70 °С. Скорость циркуляции электролита при полировке составляла 1,0 л/мин, а температура образцов не превышала 100 °С.

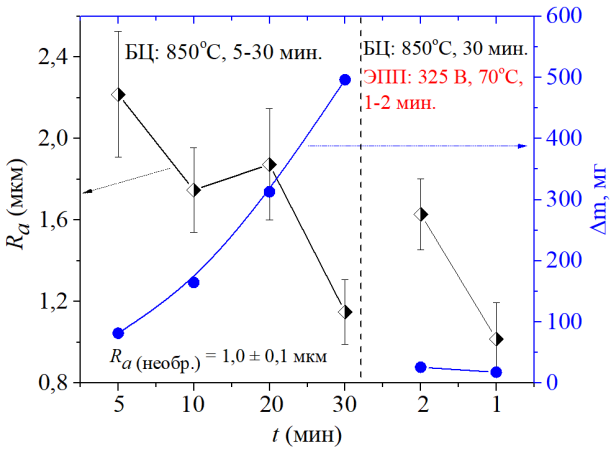


Рис. 1. *Шероховатость поверхности и убыль массы образцов из стали 20 после бороцементации в течение 5–30 минут и последующего полирования в течение 1–2 минут*

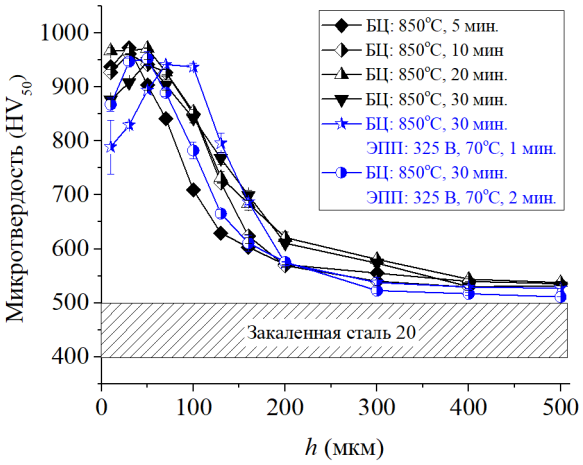


Рис. 2. *Распределение микротвердости в поверхностном слое образцов из стали 20 после электролитно-плазменной закалки, катодной бороцементации и анодного полирования*

Распределение микротвердости в поперечном сечении образца изучалось методом Викерса с помощью тестера микротвердости Falcon 503 при нагрузке 0,1 Н. Шероховатость поверхности образцов до и после азотирования измерялась с помощью профилометра TR200. Износостойкость образцов была изучена с помощью лабораторной машины трения в условиях сухого трения с использованием в качестве контртела закаленной стали ХВГ при нагрузке 10 Н, скорости скольжения образца по контртелу 1,555 м/с на пути трения 1000 м.

Изучение поверхностных характеристик и эксплуатационных свойств образцов из стали 20 после бороцементации показало, что наиболее оптимально насыщение бором и углеродом проводить в течение 30 минут, когда достигается минимальная шероховатость поверхности (рис. 1) и микротвердость насыщенного слоя 950 HV (рис. 2), толщина которого превышает 300 мкм. В этом случае коэффициент трения поверхности образцов снижается в 1,2 раза, а износостойкость увеличивается в 25 раз по сравнению с необработанным образцом.

Анодное полирование стали 20 в сульфате аммония в течени 1 и 2 минут, предварительно бороцементованной катодным способом в течение 30 минут, понижает коэффициент трения и увеличивает убыль массы образцов при трении

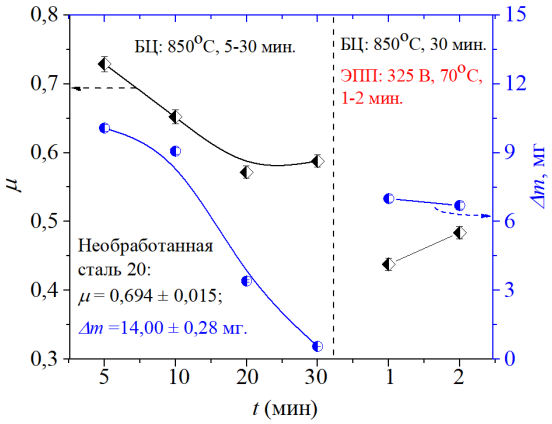


Рис. 3. *Коэффициент трения и убыль массы при трении образцов из стали 20 до электролитно-плазменной обработки, после бороцементации и анодного полирования в различных условиях*

(рис. 3). Увеличение убыли массы образцов при трении можно объяснить разрыхлением наружного окисидного слоя, неполным его удалением с поверхности при полировке и отслоением при трении. Микротвердость модиффицированного слоя после полирования не уменьшается.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ β-СИАЛОНА ИЗ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ И КАОЛИНА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

А. А. Регер[1,2], К. А. Болгару[2]

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. И. Верещагин[1]

[1]Томский политехнический университет

634028, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, regerwork1@gmail.com

[2]ТНЦ СО РАН

634055, Россия, Томск, Академический проспект 10/4, regerwork1@gmail.com

β-сиалон является материалом с уникальными физико-химическими свойствами. В настоящее время сиалон получают различными методами [1]. Однако подавляющее большинство из них имеют высокие энергетические и временные затраты. На наш взгляд, наиболее подходящим способ получения сиалона и материалов на его основе является метод фильтрационного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС характеризуется высокой энергоэффективностью, малым временем синтеза, простым оборудованием и экологичностью. Для инициирования СВС реакции требуется небольшой энергетический импульс, после которого реакция протекает в режиме самораспространения путем передачи тепла [2].

Целью данной работы является определение оптимального состава исходной смеси на основе ферросиликоалюминия (ФСА) с максимальным выходом сиалоновой фазы в режиме горения.

В качестве исходных материалов были использованы порошки ферросиликоалюминия (ФСА), каолина и фторида аммония. ФСА содержит в своем составе кремний 46,5 (масс. %), железо 40,1 (масс. %) и алюминий (13,3 масс. %). Мелкодисперсный порошок каолина состоит из SiO_2 – 37,1 %, Al_2O_3 – 46,1 %, Fe_2O_3 – 0,7 % и остальное примеси. NH_4F ГОСТ 4518-75.

Сжигание исходной шихты проводили в установке постоянного давления в условиях естественной фильтрации азота при давлении 4 МПа.

Оптимальным содержанием каолина в исходной смеси с ФСА является 15 масс. %. Как показано на рентгенограмме (Рисунок 1 (А)) в продуктах синтеза присутствует соединение Fe_xSi_y, которое свидетельствует о неполноте протекания реакции азотирования. Для увеличения выхода целевой сиалоновой фазы в исходную смесь ФСА с каолином были введены порошки предварительно азотированной смеси ((ФСА + 15 масс. % каолина) + N_2) и газифицирующей добавки NH_4F. Введение предварительно азотированной смеси приводит к уменьшению интенсивности рефлекса силицида железа (Рисунок 1 (В)). Получить двухфазный материал удалось при дополнительном введении фторида аммония (Рисунок 1 (С)).

Таким образом оптимальным составом смеси порошков каолина, ФСА и NH_4F с максимальным выходом сиалоновой фазы является 20 масс. % предварительно азотированной смеси (ФСА + 15 масс. % каолина), 1 масс. % NH_4F и остальное исходная смесь (ФСА + 15 масс.% каолина).

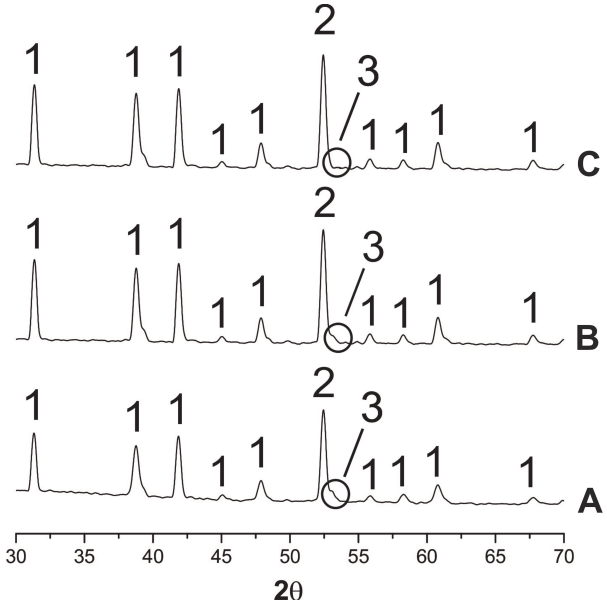


Рис. 1. *Фрагменты рентгенограмм*

А – ФСА + 15 масс. % каолина, В – (ФСА + 15 масс. %) + 20 масс. % азотированной смеси, С – (ФСА + 15 масс. %) + 20 масс. % азотированной смеси + 1 масс. % NH_4F (1 – β-SiAlON, 2 – α-Fe, 3 – Fe_xSi_y)

Список литературы

1. *Болгару К. А. Дисс. ... канд. техн. наук. ю Томск: Томский политехнический институт, 2015. – 147 с.*
2. *Чухломина Л. Н., Максимов Ю. М., Верещагин В. И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов. – Новосибирск: Наука, 2012. – 260 с.*

КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ CuI И 3,6-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ПИРИДАЗИНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

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

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

В настоящее время координационные соединения на основе CuI привлекают особенное внимание синтетиков. Это связано с их потенциальным применением в электролюминесцентных устройствах и прочих светоизлучающих материалах [1]. Так, немало работ посвящено люминесцентных сенсорам на основе CuI, а именно – термо-, механо-, термохромизму [2]. Учитывая богатую координационную химию Cu(I) с множеством лигандов, это открывает широкие возможности для дизайна люминофоров на основе йодида меди (I).

Большая часть люминофоров на основе меди (I) получена из ароматических фосфинов – сильных доноров электрона, обеспечивающих эффективный перенос заряда с металла на лиганд и соответственно – яркую фотолюминесценцию. Одним из малоизученных в химии CuI классов лигандов являются фосфины с гетероароматическими заместителями, например – содержащие пиридазиновый цикл. В то же время производные данного гетероцикла могут быть эффективным инструментом для дизайна люминесцентных комплексов металлов подгруппы меди (I), что показано на немногочисленных примерах [3].

В данной работе исследована реакция CuI с 3,6-бис(дифенилфосфино)пиридазином (dppz). Описан структурно необычный колесовидный комплекс $[Cu_8I_8(dppz)_6]$, характеризующийся оранжевой люминесценцией. Также, для комплекса найден выраженный термохромизм люминесценции. Аналогичная реакция в присутствии PPh_3 привела клеткообразному комплексу $[Cu_2I_2(dppz)_3]$ [4].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90253.

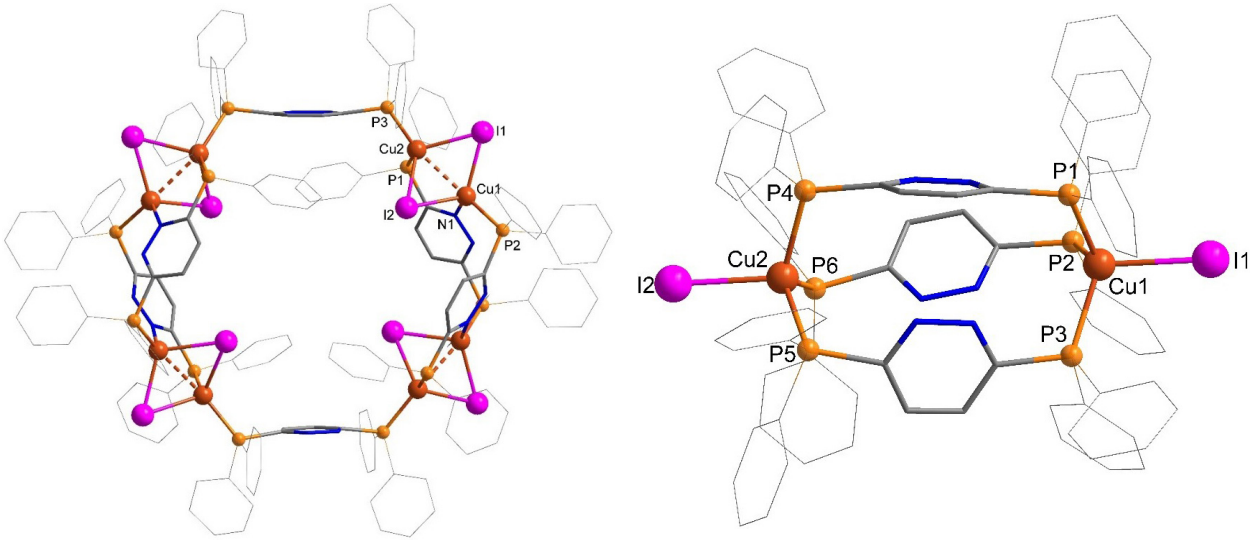


Схема 1. *Структуры комплексов $[Cu_8I_8(dppz)_6]$ (слева) и $[Cu_2I_2(dppz)_3]$ (справа)*

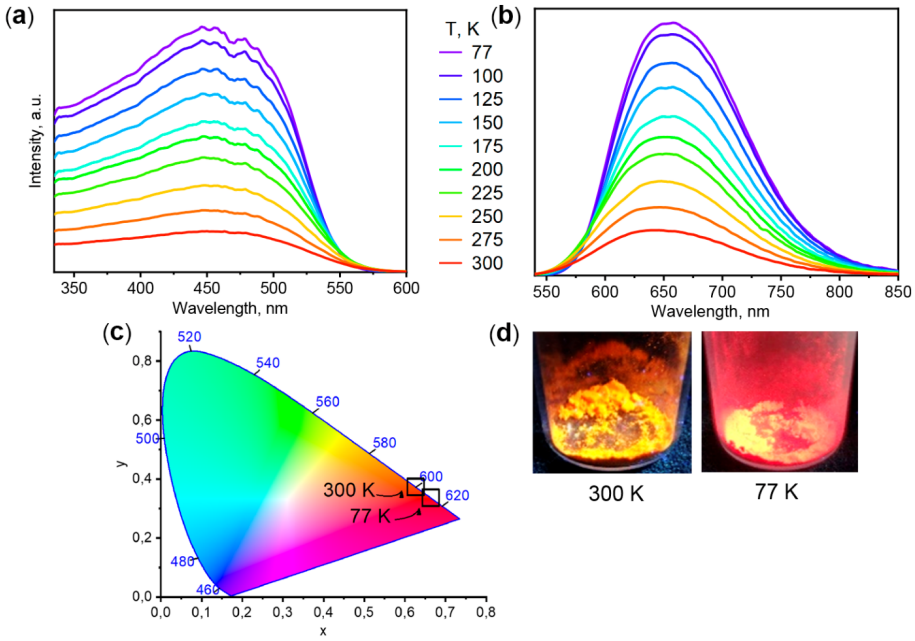


Рис. 1. *Спектры возбуждения (a, λ_{em} = 650 нм) и эмиссии (b, λ_{ex} = 450 нм) [$Cu_8I_8(dppz)_6$] при 77–300 K; (c) Термохромизм на диаграмме цветности (d) Люминесценция [$Cu_8I_8(dppz)_6$] при 300 и 77 K*

Список литературы

1. *Cariati E., Lucenti E., Botta C., Giovanella U., Marinotto D., & Righetto S. // Coord. Chem. Rev., 2016. – 306. – 566–614.*
2. *Tsuge K., Chishina Y., Hashiguchi H., Sasaki Y., Kato M., Ishizaka S., & Kitamura N. // Coord. Chem. Rev., 2016. – 306. – 636–651.*
3. *Koshevoy I., Koskinen L., Smirnova E., Haukka M., Pakkanen T., Melnikov A., & Tunik S. // Z. Anorg. Allg. Chem., 2010. – 636. – 795–802.*
4. *Rogovoy M., Rakhmanova M., Sukhikh T., & Artem'ev, A. V. // Mend. Commun., 2021. – 31. – 804–806.*

ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРА НА ПРОЧНОСТЬ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ

Ю. Е. Романенко, М. М. Климушина
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Р. Н. Румянцев

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, Romanenko@isuct.ru

Большая удельная поверхность, высокая прочность и химическая инертность обуславливают широкое использование γ-оксида алюминия в разных отраслях промышленного производства. Он применяется в качестве адсорбента газов и жидкостей, катализатора и носителя катализатора. Для получения катализатора гидрирования на носитель наносят металлы 10 группы (никель, платину, палладий), вольфрам или медь.

Цель работы – получить носитель катализатора гидрирования на основе γ-оксида алюминия с высокой удельной поверхностью и достаточной прочностью гранул.

Прекурсорами синтеза носителя в данной работе выступали гидраргиллит $Al(OH)_3$, псевдобемит AlOOH и γ-оксид алюминия γ-Al_2O_3. Порошок прекурсора смешивали с добавлением 20 % раствора азотной кислоты до оптимальной влажности – в зависимости от состава смеси 30–50 %. Из формовочной массы изготавливались гранулы размером 5 мм, которые сушили 24 часа при комнатной температуре и 2 суток в сушилке с температурой, возрастающей от 40 °C до 100 °C. Высушенные гранулы обжигали 3 часа при температуре 500 °C со скоростью нагрева 3 °C/мин.

В некоторые образцы на этапе приготовления формовочной массы вводились крахмал и

Таблица 1. Прочность на сжатие полученных гранул, Н

Прекурсор	Размер фракции	Добавки		
		–	5 % крахмала	5 % ПВС
γ-оксид алюминия Al_2O_3	2 мкм	2	34	13
	30 мкм		5	5
гидраргиллит $Al(OH)_3$	2 мкм	4	2	2

Таблица 2. Удельная поверхность полученных гранул, $м^2/г$

Прекурсор	Размер фракции	Добавки		
		–	5 % крахмала	5 % ПВС
γ-оксид алюминия Al_2O_3	2 мкм	208,9 ± 3,3	167,9 ± 1,5	176,5 ± 1,1
	30 мкм	–	267,0 ± 18,0	296,6 ± 27,1
гидраргиллит $Al(OH)_3$	2 мкм	184,1 ± 4,5	209,7 ± 6,4	203,6 ± 6,0

половиниловый спирт (ПВС). Предполагалось, что на этапе сушки добавки повысят прочность гранул, а в процессе обжига полимер распадётся и повысит пористость гранул и объём пор.

Гранулы, полученные из псевдобемита и крупной фракции гидраргиллита, разваливаются в процессе сушки. Данные прекурсоры плохо подходят для получения гранул.

Прочность на сжатие остальных гранул измерялась статическим методом на приборе ипг-1м. В таблице 1 приведены результаты измерения прочности для образцов, которые не развалились при обжиге. Погрешность измерения составляет 1 Н.

Как и ожидалось, добавки полимеров (крахмал и ПВС) в формовочную массу повысили прочность гранул.

У полученных гранул измерялись удельная поверхность и объём пор на аппаратном комплексе «Sorbi MS» (низкотемпературная адсорбция азота по методу БЭТ). Гранулы обладали следующим объёмом пор 0,163 $см^3/г$ (γ-Al_2O_3 + 5 % крахмала) и 0,174 $см^3/г$ (γ-Al_2O_3 + 5 % ПВС). Удельная поверхность полученных гранул приведена в таблице 2.

Наибольшая удельная поверхность была зафиксирована у образцов, полученных из крупной фракции γ-Al_2O_3. Однако их прочность была незначительна даже с добавками полимеров. Гранулы, полученные из мелких фракций оксида и гидроксида алюминия, обладали большей прочностью, но меньшей поверхностью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, https://rscf.ru/project/21-73-10210/ и использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ SEI ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВЫДЕЛЕНИИ ЛИТИЯ

М. А. Рябичева
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. П. Курбатов

Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби
050040, Казахстан, Алматы, проспект аль-Фараби, 71, info@kaznu.kz

Использование металлического лития в качестве анода для аккумуляторов имеет неоспоримые преимущества, так как данный металл обладает наиболее отрицательным потенциалом восстановления и наибольшей теоретической удельной емкостью. Однако, ввиду формирования дендритов на его поверхности, использование литий-металлических батарей небезопасно

в связи с риском возникновения короткого замыкания.

При восстановлении металлического лития изначально происходят процессы разложения компонентов раствора с образованием SEI – пленки межфазного электролита, под которую далее осаждается литий [1]. Для обратимого выделения лития необходимо, чтобы она обладала чисто ионной проводимостью и высокой механической прочностью. Проведено много исследований закономерностей ее формирования, причем в качестве подложки были использованы различные инертные материалы, а не только металлический литий [2–4]. В качестве способа подготовки электрода часто указывается полировка до зеркальной поверхности поскольку на неровностях образуется пленка с совсем иными свойствами, при этом не приводятся пути контроля однородности подложки.

В данной работе оценена воспроизводимость катодного выделения лития на никелевой и стальной подложках при различной подготовке их поверхности. Электроды были отполированы до зеркального блеска, выдержаны в УЗ-ванне в 5 % растворе КОН с 0,01 % ОП-10, промыты дистиллированной водой и высушены под вакуумом (Т=70 °С). В качестве альтернативных способов очистки рабочей поверхности внутри бокса были использованы наждачная бумага (Р3000) и мягкая ткань. Для очистки вне бокса – мягкая ткань с последующим промыванием и сушкой под вакуумом.

При контроле на оптическом микроскопе с увеличением в 600 раз поверхности электродов по мере их полировки установлено, что достижение «зеркального блеска» происходит много ранее, чем идеальной однородности поверхности. Это означает, что при отсутствии контроля качества поверхности, ее однородность маловероятна, как и воспроизводимость полученных результатов.

Для проведения электрохимического процесса осаждения лития использовали трехэлектродную ячейку, в качестве электролита выбран 0,5 М раствор $LiClO_4$ в пропиленкарбонате. Вспомогательный электрод – платиновая пластинка, электрод сравнения – металлический литий. Содержание воды в электролите не превышало 50 ppm согласно методу Карла-Фишера. Исследования осуществляли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), развертка потенциала производилась от потенциала разомкнутой цепи до –0,2 и –0,4 В относительно электрода сравнения, скорость развертки – 0,1 В/с.

На ЦВА кривых, полученных на полированных подложках, наблюдаются волны разложения электролита, пики катодного осаждения и анодного растворения лития. При снятии вторых циклов без очистки поверхности на кривой присутствует только пик выделения лития.

После снятия ЦВА кривых поверхность подложки темнеет и становится матовой, что подтверждает наличие пленки продуктов восстановления электролита. Применение каждого из способов очистки поверхности приводит к одинаковому визуальному эффекту для никеля и стали, но к разному влиянию на форму ЦВА кривых.

На никеле воспроизводимая кривая может быть получена только при подготовке поверхности полировкой, альтернативные способы не приводят к необходимому качеству поверхности, соответственно форма цикловольтамперограмм значительно изменяется.

На стали кривые незначительно отличаются друг от друга даже при тщательной полировке, тогда как очистка тканью вне бокса хоть и приводит к достаточной визуальной очистке поверхности, катодная кривая существенно отличается от полученной на электроде при подготовке полировкой.

Таким образом, отсутствие тщательного контроля при подготовке подложки не позволяет заметить критически влияющие на электроосаждение неоднородности поверхности.

Список литературы

1 *Peled E., Menkin S. // Journal of The Electrochemical Society, 2017. – Vol. 164. – № 7. – P. A1703–A1719.*

2 *Jeong S. K., Kim J. H., Jeong Y. T., Kim Y. S. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016. – Vol. 16. – № 3. – P. 3049–3053.*

3 *Jo M. H., Lee Y. H., Jeong S. K. // Materials Science Forum, 2017. – Vol. 900. – P. 93–97.*

4 *Haregewoin A. M., Leggesse E. G., Jiang J. C., Wang F. M., Hwang B. J., Lin S. D. // Journal of Power Sources, 2013. – Vol. 244. – P. 318–327.*

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ИЗНОСОСТОЙКОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

А. И. Сагун
Научный руководитель – к.т.н., доцент А. А. Дитц
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск Ленина проспект 30, ais43@yandex.ru

Введение. Керамический кирпич нашел широкое применение в строительной отрасли. В методе пластичного формования желаемую форму кирпичу придает мундштук пресса, оснащенный керамическими фильерами. Обычно фильеры изготавливают из корунда ввиду его высокой прочности и износостойкости. Однако корундовые фильеры обладают большой шероховатостью поверхности, вследствие чего стенки глиняного бруса, выходящего из пресса, также становятся шероховатыми, что затрудняет изготовление лицевого кирпича. Кроме того, для производства корундовой керамики необходимы высокие температуры, что делает процесс производства фильер более затратным. Решение данных проблем позволит повысить качество выпускаемой продукции, расширить ассортимент изготавливаемых изделий, а также уменьшить расходы на изготовление, замену и механическую обработку фильер. Для решения обозначенных проблем было предложено использовать добавки в системе $MgO–CaO–Al_2O_3–SiO_2$. Выбор системы обусловлен наличием в ней относительно легкоплавких эвтектик, позволяющих снизить температуру спекания корундовой керамики.

Цель работы. Разработка составов износостойкой корундовой керамики и определение их физических свойств.

Методика проведения работы. В качестве исходных материалов были использованы: технический глинозем, каолин Журавлиный Лог, диопсид слюдянский, тальк онотский, мел технический МТД-2 по ТУ 5743-008-05120542-96.

Материалы измельчались в шаровых мельницах корундовыми мелющими телами с последующим смешением компонентов в планетарной мельнице. Составы шихт (таблица 1) были составлены приняв содержание оксида алюминия во всех составах 94 % мас.. Состав стеклообразующей добавки рассчитывался на основании анализа равновесных диаграмм состояния $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ и $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ [1]. Полученные смеси брикетировались и обжигались при температуре 1400 °С в электрической печи с хромитлантановыми нагревателями. Обожженные брикеты сначала дробились в щековой дробилке, а затем измельчались в планетарной мельнице до $S_{уд} = 10000$ см^2/г.

Величина удельной поверхности определялась на приборе ПСХ-2. Окончательный обжиг сформованных методом полусухого прессования образцов производился в электрической печи с хромитлантановыми нагревателями. Ка-

Таблица 1. Компонентный состав исходных смесей

Шихта	Массовое содержание сырьевых материалов, % мас.					Температура плавления в тройной точке, °С
	Глинозем	Каолин	Мел	Тальк	Диопсид	
Ca-9	88,65	5,80	5,55	–	–	1318
Mg-3	93,73	0,64	–	5,96	–	1365
D	94,00	–	–	–	6,00	

Таблица 2. Физические свойства керамики

Состав	Свойство спеченной керамики				
	$T_{спекания}$, °С	В, %	$\rho_{каж}$, г/см^3	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
Ca-9	1500	0,01	3,703	1026	300
Mg-3	1600	0,02	3,666	795	227
D	1500	0,02	3,713	984	270

жущаяся плотность и водопоглощение образцов было определено методом гидростатического взвешивания. Прочностные характеристики определялись с использованием испытательного гидравлического пресса. Исследование микроструктуры керамики проводилось на электронном микроскопе JEOL JSM 6000.

Результаты. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 2.

Температура спекания керамики Mg-3 выше других составов. Это объясняется более высокой температурой плавления эвтектического расплава и менее интенсивным нарастанием количества стеклофазы при обжиге. Прочностные свойства керамики напрямую зависят от ее микроструктуры. Наименьшим значением прочности обладает керамика Mg-3. Это объясняется большими размерами зерен по сравнению с другими составами, что является следствием более высокой температуры термической обработки. Керамика D является более мелкозернистой, чем Ca-9, однако повышенная межкристаллическая пористость снижает ее прочностные свойства.

Список литературы

1. *Торопов Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем справочник: в 4 т. – Ленинград: Наука, 1972. – 448 с.*

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ОКСИДОВ ТИТАНА

П. А. Самойлов, М. Э. Гребнев, А. О. Сыченко, Н. А. Шевякова, А. В. Мостовщиков
Научный руководитель – д.т.н., профессор Отделения естественных наук
Томского политехнического университета А. В. Мостовщиков

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 40, vietskayaaaa@gmail.com

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

Диоксид титана является очень распространенным и актуальным материалом для использования его в различных сферах жизнедеятельности. Данное соединение имеет уникальные физико-химические свойства, благодаря которым можно исследовать и получать более усовершенствованные модификации материала.

Применение диоксида титана позволяет осуществлять производство пластика, лакокрасочных материалов, фармацевтической продукции. В отрасли микроэлектроники и полупроводниковых технологий, это: тонкие пленки TiO_2 в оптическом приборостроении, также это материал для создания полупроводниковых диодов, работающих при высоких температурах. Одним из актуальных направлений для применения оксида титана – мемристоры.

В настоящее время существует различное множество методов получения диоксида титана. Основными методами являются: прямое окисление, сольвометрический, сернокислотный, гидротермальный и хлорные методы. Наиболее оптимальным и простым, по своим составляющим этапам является золь-гель технология, включающая в себя хлорный метод. Благодаря данному методу осуществляется получение нанодисперсных частиц диоксида титана. Для получения оксида титана в работе была применена золь-гель технология, которая в дальнейшем будет рассмотрена.

Получение материала проходило в несколько основных этапов.

На начальной стадии за основу был взят терахлорид титана. Процесс начинался после смешивания $TiCl_4$ с водой. Гидролиз данных веществ парами воды формировал жидкость с осадком на дне, которую в дальнейшем необходимо привести к нейтральной среде, где концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид ионов.

Далее было осуществлено процеживание остатка через обеззоленный фильтр «синяя лента». В результате фильтрации был получен гель диоксида титана, который был отправлен в керамический тигель, где просушивался неделю при комнатной температуре, в результате чего затвердел при длительном стоянии в белую мас-

су. После этого образец прокаливался пару часов при температуре 240 °С.

Определение поверхности полученного материала частиц проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Структура образца представляла собой отдельные частицы-сферолиты, крупные агломераты которых имели достаточно высокую пористость. Наблюдались трещины, различная геометрическая форма и отличие частиц по размеру: максимально зафиксированный размер – 100 мкм, минимальный – 5 мкм. Данное отличие в размерах объясняется следующим образом: получение материала осуществлялось большими порциями, что и повлияло на различие размера зерен, также стоит учитывать, что производство частиц определенной морфологии и фазового состава зачастую дорого и труднодостижимо. Возможность контроля морфологии и размера частиц диоксида титана имеет большое значение для различных областей науки и техники, что подчеркивает актуальность данного анализа. Дальнейшее исследование при большем увеличении давало возможность оценки структуры агломератов: отдельные частицы имели субмикронный размер диаметром 0,2–0,3 мкм.

На основе полученных результатов можно сказать, что для полного исследования морфологии частиц необходимо учесть влияние различных факторов, таких, как: обработка ультразвуком, воздействие электрического тока, влияние ультрафиолетового облучения для оценки изменения физико – химических параметров в целом, и размера дисперсности частиц, в частности.

Список литературы

1. *Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом / П. Е. Хохлов, А. С. Синицкий, Ю. Д. Третьяков Альтернативная энергетика и экология, 2007. – 48 с.*
2. *Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 / А. Ю. Степанов, Л. В. Сотникова, А. А. Владимиров. Вестник КемГУ, 2013. – Т. № 2 (54). – 249–255 с.*
3. *Костин А. С. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом. – 169 с.*

ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА NaA

Я. А. Свахина, М. Е. Титова

Научный руководитель – д.т.н., директор-научный руководитель Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» И. Н. Пягай

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург
199106, Васильевский остров, 21 линия д.2, rectorat@spmi.ru

Кремнегель является многотоннажным отходом производства фторида алюминия и содержит более 70 % масс. тонкодисперсного диоксида кремния. Ежемесячно в отвалы производств направляется порядка 50 тыс. тонн кремнегеля [1]. При этом высокое содержание аморфного диоксида кремния дает возможность использовать данный вид отхода в качестве альтернативного кремнесодержащего источника в производстве товарного жидкого стекла, которое в дальнейшем может быть широко использовано в производстве низкомодульных цеолитов.

Поскольку кремнегель является отходом производства, он содержит в себе нежелательные примеси фторида алюминия (более 20 % масс.), которые отрицательно влияют на растворимость кремнегеля в растворе гидроксида натрия и препятствуют получению жидкого стекла [2]. Поэтому непосредственно перед получением раствора жидкого стекла, пригодного для синтеза цеолитов, необходимо из кремнегеля получить чистый диоксид кремния с минимальным содержанием сторонних примесей.

Авторами работы были проведены исследования по получению чистого аморфного диоксида кремния путем обработки отходного кремнегеля различными щелочными и кислотными агентами. После процесса очистки и получения продукта, содержащего практически чистый диоксид кремний с долей SiO_2 более 99,8 % масс.

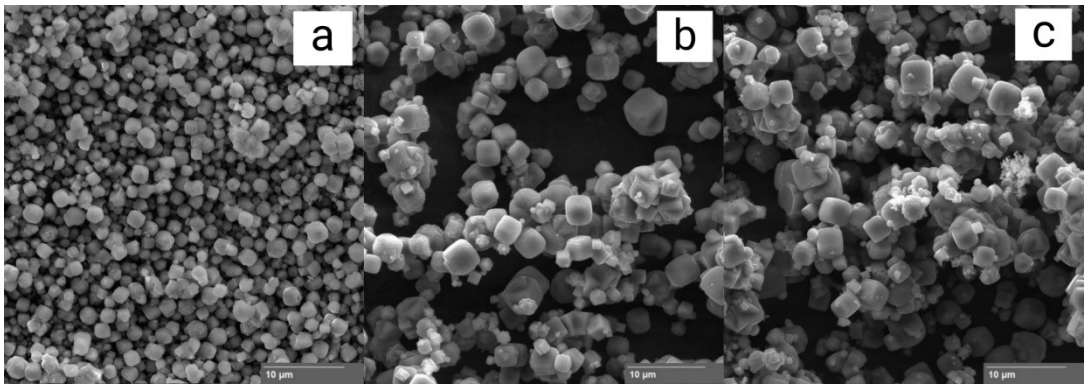


Рис. 1. *Морфология цеолитов, синтезированных в течение 1 часа при 95 °C на основе приготовленного жидкого стекла с использованием очищенного кремнегеля: (a) $SiO_2/Al_2O_3 = 2,1$; $H_2O/SiO_2 = 80$; (b) $SiO_2/Al_2O_3 = 2,1$; $H_2O/SiO_2 = 60$; (c) $SiO_2/Al_2O_3 = 2,1$; $H_2O/SiO_2 = 40$*

На его основе было получено жидкое стекло в изотермических условиях растворением очищенного кремнегеля в растворе гидроксида натрия, которое впоследствии использовалось для синтеза цеолитов. Силикатный модуль жидкого стекла находился в районе от 3,1 до 3,2, а содержание SiO_2 и Na_2O в растворе было равно 19,1 % масс. и 6,3 % масс. соответственно.

Далее полученное жидкое стекло совместно с алюминатным раствором, имеющим каустический модуль $\alpha_k = 1,45$, было использовано в качестве основного сырья в процессе гидротермального синтеза цеолита. Жидкое стекло и алюминатный раствор смешивались в соотношении 1 : 1 с целью получения алюмосиликатного геля. Полученный гель выдерживался в автоклаве от 1 до 4 часов при температуре процесса кристаллизации 95 °C. Полученные образцы цеолитов отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до pH = 7–8, и сушили в течение 3 часов при температуре 120 °C.

В результате синтеза был получен порошок, который по данным рентгенофазового анализа представлял собой монофазу цеолита структурного типа NaA. По данным гранулометрического анализа размер частиц основной фракции варьировался от 2 до 25 мкм в зависимости от соотношения H_2O/SiO_2. Результаты исследования морфологии представлены на рисунке 1.

Предварительно было получено, что при увеличении в реакционной смеси соотношения H_2O/SiO_2 с 40 до 80 во всех случаях приводило к получению монофазы цеолита NaA, однако размер кристаллов увеличивался с 2 до 25 мкм.

Таким образом, это является интересным исследованием в данном направлении, позволяющим получать товарный продукт с заданными характеристиками из отходного неиспользуемого сырья и проводить дальнейшие исследования в области применения полученных цеолитов в процессах ионного обмена или адсорбции различных нежелательных примесей.

Список литературы

1. *Терещенко И. М., Войтов И. В., Шетько С. В. // Инновационные технологии в обеспечении качества и безопасности химических и пищевых продуктов: сборник тезисов международной научно-технической конференции. – Ташкент: Издательство Ташкентского химико-технологического института, 2021. – С. 399–400.*
2. *Мамченков Е. А., Акаев О. П., Акаева Т. К. // Химия в интересах устойчивого развития, 2015. – Т. 23. – № 1. – С. 97–102.*

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ZrB_2

В. И. Свистун, А. В. Жуков, С. В. Чижевская
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. В. Жуков

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20 к 1, a.zhukov@muctr.ru

Сверхвысокотемпературная керамика на основе боридов тугоплавких металлов, используемая в качестве материала теплозащиты как возвращаемых, так и гиперзвуковых аппаратов разрабатывается с 1960-х годов. Такие материалы должны обладать уникальным сочетанием свойств: высокой температурой плавления, высокой стойкостью к тепловому удару и окислению. Рабочая температура изделий из этих материалов должна превышать 2000 °C.

В отличие от нитридов и карбидов, бориды обычно обладают более высокой теплопроводностью и более низким электросопротивлением. Кроме того, бориды устойчивы к химическому окислению [1]. В настоящее время основными сверхвысокотемпературными материалами считаются ZrB_2–SiC и HfB_2–SiC. Регулирование содержания SiC в материале позволяет повысить стойкость материалов к окислению за счет образования на поверхности цирконий-борсиликатного стекла [2]. Защитное многослойное покрытие и стекло, которые образуются на поверхности керамики, благодаря высокотемпературному окислению залечивают поры и трещины, при этом создавая газонепроницаемую пленку, которая в свою очередь препятствует диффузии кислорода внутрь материала. Композиты ZrB_2–SiC обладают высокими значениями трещиностойкости (до 5,5 МПа•м$^{1/2}$) и твердости (более 22 ГПа) [1].

На механические свойства керамики оказывают влияние не только способ и режимы спекания, но и состав композита, а также характеристики исходных порошков, в частности, размер частиц [1].

Механоактивация является эффективным методом предварительной обработки смеси компонентов, позволяющим уменьшить дисперсность и повысить гомогенность порошков, а также интенсифицировать твердофазные процессы [3].

Целью работы является изучение влияние длительности механообработки смеси ZrB_2–SiC на характеристики порошка, получение композиционного керамического материала и изучение его характеристик.

Механообработку смеси исходных порошков ZrB_2 и SiC проводили в планетарной мельнице Pulverisette 7 (Fritsch). Керамические образцы получали методом горячего прессования (давление 20–35МПа, температура 1800 °C). Порошки и керамику изучали методами лазерной гранулометрии (Analysette-22, Fritsch), рентгенофазового анализа (D2 PHASER, Bruker), электронной микроскопии (Vega 3, Tescan). Кроме того, определяли плотность, прочность, микротвердость и трещиностойкость керамики.

Было установлено, что при увеличении длительности механообработки (τ_{MA}) до 15 мин средний размер (d_{50}) частиц (агрегатов) смеси, содержащей 30 % SiC, снижается с 2,1 до 1,1 мкм. Дальнейшее увеличение длительности τ_{MA} не приводит к уменьшению d_{50}. По данным рентенофазового анализа (РФА) при увеличении τ_{MA} с 0 до 60 мин размер кристаллитов фаз ZrB_2 и SiC снижается с 100 и 70 нм до 27 и 23 нм соответственно (рис. 1). Дальнейшее увеличение τ_{MA} не целесообразно.

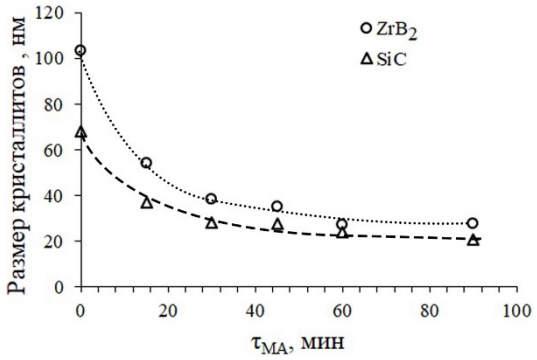


Рис. 1. *Влияние длительности механообработки на размер кристаллитов*

Полученный керамические образцы продемонстрировали высокие механические характеристики. Так, образец, полученный из смеси с τ_{MA} = 60 мин имел плотность 95 % от теоретической, твердость 24,7 ГПа, модуль упругости 214 ГПа, критический коэффициент интенсивности напряжений 4,18 МПа•м$^{1/2}$ и прочность при изгибе 467 МПа, что превышает характеристики многих образцов, описанных в литературе.

Таким образом, применение механоактивации и горячего прессования является эффективным методом получения композиционного керамического материала на основе ZrB_2.

Список литературы

1. *Watts J., Hilmas G., Fahrenholtz W. G. // J. Amer. Ceram. Soc., 2011. – V. 94. – P. 4410–4418.*
2. *Han J., Hu P., Meng S., Han W. // Composites Science and Technology, 2008. – V. 68. – P. 799–806.*
3. *Balaz P. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Berlin: Springer, 2008. – 413 p.*

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

В. В. Северенкова

Научный руководитель – д.т.н., доцент Д. В. Харитонов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, severenkova.valeriya@gmail.com

АО ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина
249031, Россия, Калужская область, г. Обнинск, Киевское шоссе 15, info@technologiya.ru

Одной из основных характеристик гипсового вяжущего являются его сроки схватывания. Данное свойство в обязательном порядке учитывают при выборе материала для изготовления пористых форм, используемых в керамической промышленности. В частности, крупногабаритные формы необходимо заливать раствором, сроки схватывания которого позволяют беспрепятственно осуществить заливку до загустевания материала во избежание образования дефектов поверхности форм в виде крупных пор и складок.

Как известно, на сроки схватывания гипсового материала влияет множество факторов, таких как технология изготовления, длительность хранения, водогипсовое соотношение, температура вяжущего и воды и т. д. Одним из основных способов регулирования времени схватывания гипса является введение различных добавок [1].

В данной работе изучали влияние пластифицирующих добавок (на меламинформальдегидной (Melment F 15 G) и поликарбоксилатной основах (Melflux 5581 F, Sika ViscoCrete G2)) на сроки схватывания гипсового вяжущего на основе α-полугидрата сульфата кальция (α-ПГ; гипс марки Г-16 производства ЗАО «Самарский гипсовый комбинат»). Определение сроков схватывания проводили на автоматическом приборе Вика. Оценку тепловыделения осуществляли с помощью адиабатического калориметра.

Влияние пластифицирующих добавок на время начала схватывания гипсового теста стандартной консистенции отражено на рисунке 1. Установлено, что сильное замедляющее действие при малых количествах добавки (0,05–0,20 масс. %) оказывает пластификатор на поликарбоксилатной основе Melflux 5581 F. Добавка Sika ViscoCrete G2 проявляет свою максимальную замедляющую эффективность при концентрации 0,3 масс. %. В то же время, пластификатор на меламинформальдегидной осно-

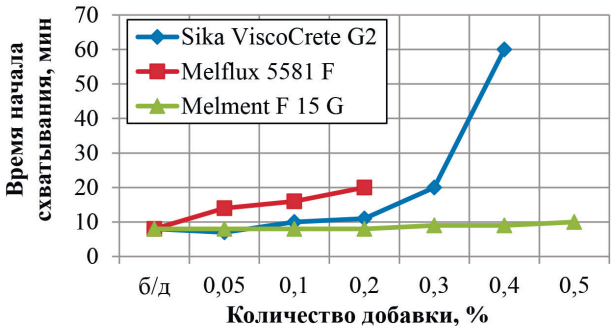


Рис. 1. *Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на время начала схватывания гипсового теста*

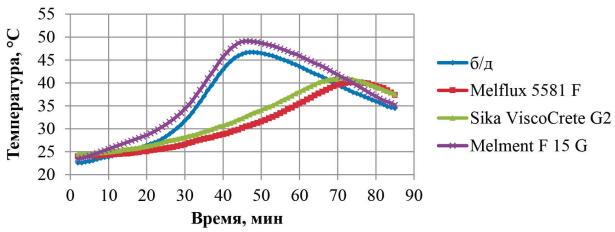


Рис. 2. *Температурные изменения в процессе гидратации α-ПГ в присутствии 0,1 масс. % пластификаторов*

ве Melment F 15 G практически не изменяет время начала схватывания гипсового теста.

Результаты определения тепловыделения в процессе гидратации гипсового вяжущего с добавлением пластификаторов на различной основе коррелируют с данными о влиянии добавок на время начала схватывания гипсового теста (рисунок 2). Добавки на поликарбоксилатной основе замедлили процесс гидратации и достижение максимальной температуры на 24–28 мин, в то же время пластификатор на меламинформальдегидной основе практически не повлиял на процесс.

Полученные данные позволяют оценить необходимость использования дополнительной добавки-замедлителя для регулирования сроков схватывания гипсовых материалов. Так, применение пластификаторов на поликарбоксилатной основе Melflux 5581 F и Sika ViscoCrete G2 в гипсовой системе на основе α-ПГ не требует дополнительного использования замедлителей схватывания.

Список литературы

1. *Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества: учеб. для вузов. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛЫ-УНОСА ОТ СГОРАНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА НА ПАВЛОДАРСКОЙ ТЭЦ (РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН) В КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Н. П. Сергеев, В. Е. Максимова, Д. Т. Толегенов
Научный руководитель – д.т.н., профессор НОЦ Н. М. Кижнера Т. В. Вакалова

Инженерная школа новых производственных технологий
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, vem13@tpu.ru

В современном мире наблюдается тенденция к увеличению спроса на керамические материалы. Объемы природных ресурсов не успевают возобновляться, поэтому приоритетным становится использование техногенного сырья, к примеру, золы-уноса от сгорания твердого топлива. Утилизация отходов в строительные и керамические материалы направлена в первую очередь на решение экологических проблем [1]. В данной работе описана возможность использования в качестве сырьевого материала золу-унос Павлодарской ТЭЦ-1 (Республика Казахстан).

Согласно установленному химическому составу исследуемая зола-унос является низкокальциевой разновидностью кислых зол с повышенным содержанием оксида алюминия (таблица 1).

Проведенный рентгеновский анализ показал, что исследуемая зола в исходном состоянии представляет материал со значительным содержанием стеклофазы, о чем свидетельствует наличие интенсивного аморфного гало на рентгеновской дифрактограмме. Кристаллическая часть золы сложена муллитом, кварцем и железистым минералом в виде гематита.

Согласно проведенному термическому анализу, потери массы при нагревании золы до 1200 °С составляют не более 2,4 мас. %, что обусловлено процессом окисления (горения) остаточного топлива.

Для проведения исследований поведения золы при нагревании исходная зола тонко измельчалась сухим способом в шаровой мельнице до размера менее 0,063 мм. Образцы формовались методом полусухого прессования под давлением 20 МПа. Обжиг образцов проводился при температурах 1000–1300 °С с интервалом

Таблица 1. Химический состав золы-уноса Павлодарской ТЭЦ-1, %

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
60,08	26,96	1,51	8,60	2,17	0,50	0,14	0,04

100 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 часа.

При сопоставлении рентгеновских дифрактограмм золы исходной и обожженной при 900 °С отмечается уменьшение интенсивности и площади аморфного гало, что указывает на снижение доли стеклофазы в золе при ее нагреве. Образование зачаточного кристобалита в золе при 1000 °С, по всей вероятности, вызвано процессом кристаллизации стеклофазы, приводящим к снижению площади аморфного гало. При 1000 °С зафиксировано образование еще одной новой кристаллической фазы – анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Повышение температуры обжига образцов из исследуемой золы с 1000 до 1300 °С практически не сказывается на изменении дифракционной картины продуктов обжига в отношении образования новых фаз. Различие состоит лишь в изменении интенсивностей присутствующих рефлексов. В частности, увеличивается высота рефлексов муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, что может быть связано с увеличением выхода муллита или с процессами совершенствования его кристаллической структуры. Резко растут рефлексы кристобалита, указывающие на увеличение его содержания. Увеличивается интенсивность рефлексов анортита, но в меньшей степени, чем у муллита и кристобалита. Что касается гематита Fe_2O_3, то с повышением температуры вплоть до 1300 °С наблюдается сохранение его рефлексов с некоторым снижением их интенсивности, что может быть связано с участием гематита в образовании железосиликатного расплава в процессе обжига исходной золы при температурах 1000–1300 °С.

Таким образом, минералогический состав кристаллической части исследуемой золыуноса, обожженной при 1000–1300 °С представлен исходными минералами – муллитом $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, и гематитом Fe_2O_3, а также образовавшимися в процессе обжига новыми фазами – кристобалитом SiO_2 и анортитом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Данный вывод свидетельствует о том, что зола представляет собой алюмосиликатное сырье с температурой полного спекания (до водопоглощения не более 5 %) выше 1300 °С.

Список литературы

1. *Макаров Д. В., Мелконян Р. Г., Суворова О. В., Кумарова В. А // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2016. – № 5. – С. 254–281.*

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРАСНЫХ ШЛАМОВ В КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Н. П. Сергеев, В. В. Максимова, Д. Т. Толегенов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. В. Вакалова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nps4@tpu.ru

В настоящее время в керамических технологиях остро стоит необходимость расширения сырьевой базы, замены высококачественных огнеупорных глин и бокситов на менее качественные легкоплавкие глины и техногенное сырье. В частности, представляет научный и практический интерес поиск путей утилизации отходов химико-металлургического комплекса, например, таких как бокситовые шламы [1].

Целью данной работы является комплексное изучение химического и минералогического состава, а также поведения при нагревании бокситового шлама Павлодарского алюминиевого завода – попутного продукта производства технического глинозема из железистых бокситов комбинированным способом.

Согласно проведенному химическому анализу (таблица 1) отвальный шлам глиноземного производства АО «Алюминий Казахстана» по химическому составу представлен преимущественно оксидами кремния, алюминия, железа и кальция, на долю которых приходится более 80 % массы материала.

Сопоставительный анализ данных химического и рентгеновского методов анализа свидетельствует о том, что кальциевая состав-

Таблица 1. Химический состав бокситового шлама Павлодарского алюминиевого завода, %

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
65,98	8,91	1,57	8,37	9,56	1,70	0,15	3,76

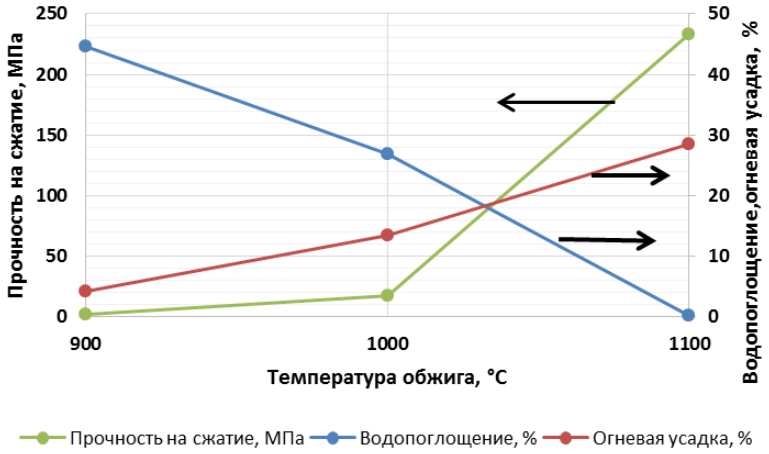


Рис. 1. *Кривые спекания образцов полусухого прессования из красного шлама*

ляющая в красном шламе представлена в виде кальцита $CaCO_3$, гидратированных силикатов и алюминатов кальция – двухкальциевого гидросиликата – γ–гидрата $C_2S(2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O)$, и шестикальциевого трехкарбонатного гидроалюмината $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$. Железистая составляющая представлена гематитом Fe_2O_3 и магнетитом Fe_3O_4.

Для использования красного шлама в технологии керамических материалов необходимо иметь представление о его поведении при нагревании. Обжиг образцов проводился при температурах 900–1100 °С с интервалом 100 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 часа.

Оценка физико-механических свойств обожженных образцов приведена на рисунке 1.

Оценка физико-механических свойств образцов полусухого прессования из тонкомолотого красного шлама, обожженных в температурном интервале 900–1100 °С свидетельствует об их полном спекании (до нулевого водопоглощения) при температуре 1100 °С с достижением прочности на сжатии до 230 МПа.

Сопоставительный анализ рентгеновских дифрактограмм свидетельствует о том, что термическая обработка красного шлама до 1100 °С сопровождается декарбонизацией кальцита, дегидратацией и декарбонизацией шестикальциевого трехкарбонатного гидроалюмината до трехкальциевого алюмината, а также синтезом новых кристаллических фаз – геленита и однокальциевого феррита.

Таким образом, минералогический состав кристаллической части красного шлама, обожженного при 900–1100 °С представлен трехкальциевым алюминатом $3CaO \cdot Al_2O_3$, гематитом Fe_2O_3, геленитом $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и однокальциевым ферритом $CaO \cdot Fe_2O_3$.

Список литературы

1. *Торпищев Ш. К., Бейсембаев М. К., Торпищев Ф. Ш. Современный опыт и перспективы утилизации отвальных шламов глинозёмного производства // Наука и техника Казахстана, 2001. – № 2. – С. 196–201.*

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА – СТАЛЬНЫХ ШЛАКОВ С АКП «KSP STEEL» (РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН)

Н. П. Сергеев, Д. Т. Толегенов, Д. М. Прохорова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. В. Вакалова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nps4@tpu.ru

В Казахстане накопление твердых отходов, прежде всего промышленных, связано с ресурсодобывающей и перерабатывающей специализацией промышленного комплекса. По разным оценкам в республике уже накоплено твердых техногенных отходов более чем 20 млрд. тонн, и ежегодный их прирост составляет 300 млн. тонн [1].

Металлургические шлаки составляют одну из основных долей таких отходов, утилизация которых является актуальной задачей. Шлаки представляют собой сложную систему, свойства которой зависят от вида топлива, режима его сжигания, и многих других факторов. Изучение фазового состава и поведение при обжиге шлаков является важной составляющей в определении перспективности использования в керамической промышленности [1, 2].

Целью данной работы является комплексное изучение структурно-фазовые изменения при нагревании техногенных отходов химико-металлургического комплекса – металлургических шлаков с АКП «KSP STEEL» республики Казахстан.

Вторичный металлургический шлак с АКП «KSP Steel» представляет собой тонкодисперсный порошок серого цвета, отмечается наличие стекловидной составляющей

Сопоставительный анализ данных химического и рентгеновского методов анализа свидетельствует о том, что кальциевая составляющая в металлургическом шлаке представлена гидратированным оксидом кальция - портландитом $Ca(OH)_2$, а также гидратированными силикатами кальция – тоберморитом $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$ и двухкальциевым гидросиликатом γ–$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Железистая составляющая представлена двухкальциевым ферритом $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

Согласно термическому анализу нагревание шлака до 1200 °С сопровождается потерями массы, равными 3,6 %. Наличие двойного эндотермического эффекта с минимумами при 220 и 253 °С обусловлено дегидратацией тоберморита $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$. Дальнейший нагрев тоберморита до 900 °С приводит к его полному разложению с образованием волластонита, что соответствует появлению экзотермического эффекта в интервале 850–950 °С.

Для более детального исследования структурно-фазовых изменений металлургического шлака при нагревании был применен метод последовательных обжигов формованных образцов при температурах 600–1300 °С с интервалом 100 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 часа.

Проведенные исследования показали, что образцы, обожженные до 1000 °С, отличаются высокой пористостью, незначительной прочностью, но сохраняют свою целостность (таблица 1). При нагревании до 1100 °С образцы покрываются сетью трещин, а, начиная с 1150 °С, полностью рассыпаются в тонкодисперсный порошок.

Сопоставительный анализ рентгеновских дифрактограмм до1000 °С, показал процесс разложения тоберморита $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$ с образованием волластонита $CaO \cdot SiO_2$:

$$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 5(CaO \cdot SiO_2) + SiO_2 + 5H_2O$$

При температуре выше 1000 °С дифракционная картина характеризуется исчезновением рефлексов двухкальциевого феррита (разложение с образованием CaO и расплава) при температуре 1200 °С, исчезновением рефлексов волластонита при температуре 1200 °С и резким усилением рефлексов двухкальциевого силиката γ–$2CaO \cdot SiO_2$, что вызвано активным синтезом двухкальциевого силиката за счет реакции:

$$CaO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2.$$

В результате при 1300 °С кристаллическая оставляющая металлургического шлака представлена практически единственной фазой – двухкальциевым силикатом, полиморфизм ко-

торого при охлаждении формованных образцов обусловливает их полное рассыпание.

Таким образом, в случае использования данного шлака в керамических технологиях необходимо проведение исследований по переводу двухкальциевого силиката в другие минералы, например, в в волластонит.

Список литературы

1. *Арынгазин К. Ш. и др. Использование отходов производства. Учебно-методическое пособие // Павлодар: Кереку, 2016. – 61 с.*
2. *Умбетова Ш. М. Техногенные отходы предприятий энергетики и пути их вторичной переработки // Вест. КазНТУ, 2009. – № 4. – С. 72–75.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БЕЛИТСУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА

А. С. Серпичев

Научный руководитель – к.т.н., профессор Л. И. Сычева

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

125047, Москва, Миусская 9, lis-46@mail.ru

Сульфоалюминатный цемент обладает такими важными свойствами, как ранняя прочность, высокая коррозионная стойкость и быстрое схватывание. Кроме того, синтез сульфоалюминатного клинкера происходит при 1250–1350 °С, в зависимости от исходных сырьевых материалов, что значительно ниже температуры получения портландцемента, а значит меньше расход топлива и выброс в атмосферу CO_2. Именно поэтому, в настоящее время изучению этого цемента уделяется большое внимание [1–2].

При получении сульфоалюминатного клинкера чаще всего используют такой дорогостоящий и дефицитный сырьевой материал как боксит, что ограничивает промышленное производство цемента.

Целью работы являлось получение белитсульфоалюминатного цемента из техногенных отходов и исследование его свойств.

Сырьевыми материалами для производства цемента явились: известняк, фосфогипс – отход при производстве фосфорной кислоты сернокислотным способом. Вместо боксита, который традиционно используют при производстве сульфоалюминатного цемента, в качестве глиноземсодержащих компонентов были выбраны глина и алюминиевый шлак, образующийся при вторичной переплавке алюминиевого лома.

Анализируя химический состав сырьевых компонентов (табл. 1), следует отметить, что в глине и отчасти в шлаке присутствует большое количество кремнезема, что и определило цель работы – получение белитсульфоалюминатного цемента.

Сырьевые смеси для получения сульфоалюминатного клинкера были рассчитаны по методике Т. А. Атакузиева и Ф. М. Мирзаева с использованием коэффициента насыщения (КН) и степени насыщения (СН) [3].

Были рассчитаны 3 смеси с различными модульными характеристиками: КН во всех случаях был равен 1, а СН изменялся от 0 до 1,5.

Обжиг сырьевых смесей проводили при 1300 и 1350 °С. О степени связывания сырьевых материалов судили по количеству CaOсв в клинкере. Свободный оксид кальция присутствовал только в клинкерах со степенью насыщения равной 1 и не превышал 0,5 %.

По результатам РФА установлено, что основными фазами клинкеров являются сульфоалюминат кальция $C_4A_3\hat{S}$ (3,75; 2,63; 2,15 Å), белит C_2S (2,78; 2,74; 2,18 Å), сульфосиликат кальция $2(C_2S)C\hat{S}$ (3,19 2,83 2,56 Å) и $CaSO_4$ (3,49 Å). Наибольшая интенсивность дифракци-

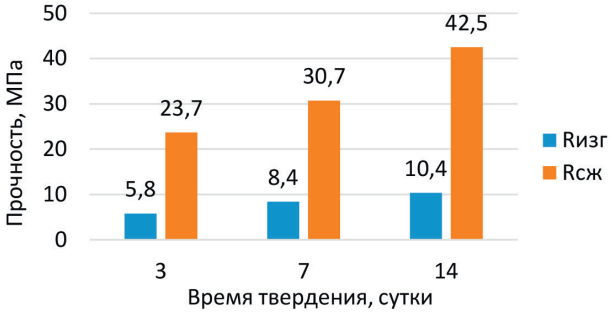


Рис. 1. *Прочность цементного камня*

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов, масс. %

Компонент	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	R_2O	TiO	ППП	Сумма
Известняк	54,20	4,33	3,40	0,80	0,20	0,15	0,00	0,00	35,68	98,76
Фосфогипс	39,50	0,61	2,40	0,15	0,06	57,00	0,00	0,00	0,00	99,72
Шлак	2,00	9,00	57,00	3,00	4,00	0,00	0,00	2,00	3,00	80,00
Глина	0,00	43,11	28,14	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00	26,63	98,84

онных максимумов $C_4A_3\hat{S}$ наблюдалась в клинкере, который имел модульные характеристики КН = 1, СН = 1,5 и был обожжен при температуре 1350 °С.

Для цемента, полученного помолом такого клинкера были определены основные свойства.

Нормальная густота составила 24,5 %, начало схватывания – 39 минут, конец – 55 минут.

Таким образом, показана возможность получения белитсульфоалюминатного цемента из некондиционного сырья и техногенных отходов. Изменяя степень насыщения клинкера можно регулировать его минералогический состав и свойства цемента. При СН > 1 и увеличении температуры обжига выше 1300 °С сульфосиликат кальция разлагается на белит и сульфат кальция, что повышает активность клинкера.

Список литературы

1. *Glasser F. P., Zhang L. // Cement and Concrete Res., 2001. – Vol. 31. – № 12. – P. 1881–1886.*
2. *Shaoyan Hu, Deyong Wang, Dong Hou, Wei Zhao, Xianglong Li, Tianpeng Qu, Qingde Zhu // Materials, 2021. – Vol. 14 (19). – № 5855.*
3. *Атакузиев Т. А. Мирзаев Ф. М. Сульфоминеральные цементы на основе фосфогипса. – Ташкент: ФАН, 1979. – 151 с.*

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu (II), Zn (II), Cd (II) И Pd (II) С ПРОИЗВОДНЫМ α-АМИНООКСИМА, СОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТ ПРИРОДНОГО (+)-ЛИМОНЕНА

К. Д. Сизинцева[1,2], Т. Е. Кокина[1,2], А. М. Агафонцев[2,3],
В. Ю. Комаров[1,2], М. И. Рахманова[1], А. В. Ткачев[2,3]
Научный руководитель – к.х.н., н.с. Т. Е. Кокина[1,2]

[1]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г.Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева 3

[2]Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1

[3]Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г.Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева 9, sizinceva-kristina@mail.ru

Научный и практический интерес вызывают материалы, полученные на основе хиральных координационных соединений. Возможность регулировки физических свойств материалов через целенаправленный синтез комплексов–предшественников делает перспективными исследования по разработке оптимальных методик синтеза комплексов переходных металлов с функционализированными природными терпенами, установления их строения и свойств. Комплексы металлов с лигандами – производными природных терпенов способны проявлять биологическую активность.

Получены соединения $CuLCl_2 \cdot H_2O$ (1), $[ZnLCl_2]$ (2), $[CdLCl_2]$ (3) $PdLCl_2 \cdot H_2O$ (4), где L – хиральный лиганд, содержащий углеводородный фрагмент природного (+)-лимонена.

Методом РСА показано, что одноядерные комплексы (1)–(3) обладают подобным строением. Атом металла (M = Cu, Zn, Cd) имеет тригонально-бипиримидальную координацию (КЧ = 5) за счет 3 атомов N (аминной, оксимной группы и пиридиновго цикла) и 2 атомов Cl. Ли-

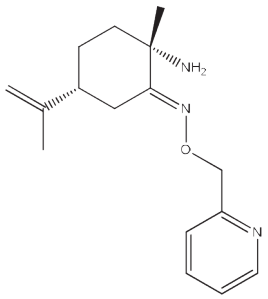


Рис. 1. *L*

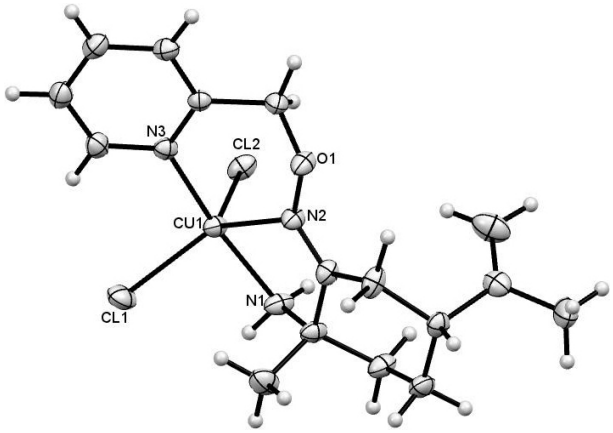


Рис. 2. *Строение комплекса (1)*

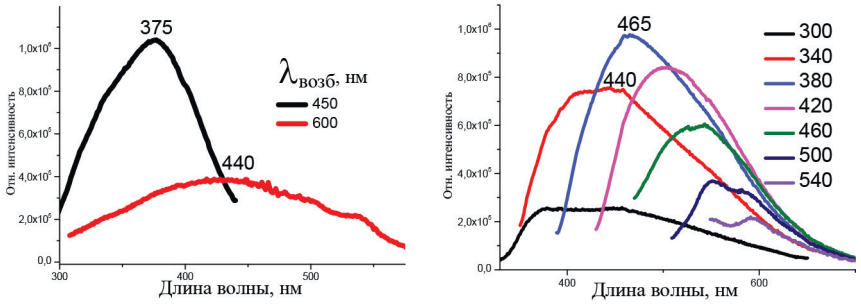


Рис. 3. *Спектр возбуждения и спектр эмиссии для комплекса (3)*

ганд тридентатно-циклический. В ИК-спектрах комплексов наблюдается смещение и расщепление полос, отвечающих за колебание функциональных групп (ν(N–O), δ(NH_2), ν(C=N), ν(C=C), ν(NH_2)) по сравнению с положением этих полос в спектре свободного L, что свидетельствует об участие этих групп в образовании координационных связей. В низкочастотной области спектра комплексов присутствуют новые полосы ν(M–Cl) и ν(M–N). Комплекс (4), вероятно, имеет ионное строение, координационный узел PdN_3Cl, другой Cl^- – внешнесферный. Изучены электронные спектры поглощения растворов L, (2) и (3) в ацетонитриле. Отнесение полос было сделано на основании квантово-химических расчетов. В области λ = 280–300 нм наблюдаются электронные переходы, отвечающие переносу заряда с атомов хлора на пиридиновый цикл L, в области 250–280 нм эти переходы сочетаются с внутрилигандными π-π*-переходами, а область 200–250 нм соответствует только внутрилигандным π-π*-переходам. При изучении фотолюминесцентных свойств твердых образцов комплексов (2), (3) и L выявилась редкая особенность – зависимость люминесценции от длины волны возбуждения. В спектрах эмиссии (2), (3) положение максимума полосы смещено в синюю область спектра относительно положения полосы в спектре L. Значения квантовых выходов находятся в диапазоне 15–21 %. Изученва кинетика затухания возбужденных состояний.

Исследована цитотоксичность комплексов на клетках HepG2 (гепатокарцинома) и MCF-7 (аденокарцинома молочной железы). Токсичностью обладают комплекс (3) на клетках HepG2 (IC50 = 14,3 ± 1,5 мкМ) и комплекс (1) на клетках MCF-7 (IC50 = 43,4 ± 0,4 мкМ).

Таким образом, синтезированы люминесцирующие комплексы с новым типом лигандов на основе природных терпенов. Изучены фотофизические и цитоксические свойства.

ВЛИЯНИЕ Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} И Cr^{3+} НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ГАДОЛИНИЯ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

М. Н. Смирнов[1,2], В. Е. Шаландин[1,2], Р. Г. Абдуллов[1,2]
Научный руководитель – к.х.н., начальник лаборатории, доцент К. В. Ротманов[1,2]

[1]АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
433510, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе, д. 9, orip@niiar.ru;

[2]Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
433511, Ульяновская обл., г. Димитровград, ул. Куйбышева, д. 294, diti@mephi.ru

АО «ГНЦ НИИАР» выпускаются медицинские калифорниевые источники нейтронов, предназначенные для внутритканевой лучевой терапии. Источник представляет собой стержневой активный сердечник, помещённый в цилиндрическую капсулу из нержавеющей стали. Активный сердечник изготавливается путём электрохимического осаждения калифорния из смеси разбавленной азотной кислоты и изобутилового спирта на платиновую проволоку [1, 2].

Важным для производства вопросом является влияние различных факторов, например, концентрации катионных примесей, на процесс электроосаждения калифорния.

Исходя из литературных данных [3, 4] в качестве имитатора калифорния было решено использовать гадолиний. Выбор имитатора был обусловлен близостью кристаллических и эффективных ионных радиусов соответствующих элементов.

Выбор исследуемых катионных примесей обуславливался возможными источниками таковых, имеющими место в технологическом процессе производства калифорния. Таким образом, в работе было изучено влияние катионов Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и Cr^{3+} на процесс электрохимического осаждения гадолиния из водно-органического электролита.

Осаждение проводится при постоянном токе в охлаждаемой электрохимической ячейке. Анодом выступает цилиндрический платиновый корпус, а катодом – платиновая проволока.

Время осаждения – 80 минут, объемное отношение изобутилового спирта к азотной кислоте – 30 : 1 [5]. Электролиз проводили без перемешивания электролита. Температура электролита задавалась расходом охлаждающей воды, подаваемой на электролизер. Минимальная температура электролита при использованной конструкции электролизера составила 25 °C.

Для определения влияния катионных примесей на процесс электроосаждения в состав электролита вносился раствор нитрата исследуемой примеси, таким образом, что объёмное отношение органическая/водная фазы и концентрация гадолиния оставались неизменными. Концентрации примесей в электролите варьировались в диапазоне 0,8–7,7 мг/л.

В результате электроосаждения из электролита, содержащего примесные катионы было выявлено, что:

1. Примесные катионы Ca^{2+}, Al^{3+} и Cr^{3+} оказывают сильное негативное влияние на полноту осаждения гадолиния из водно-органического электролита;
2. Примесные катионы Fe^{3+} в концентрации выше 0,8 мг/л незначительно снижают полноту осаждения гадолиния из водно-органического электролита.

Список источников

1. *Evans J. E., Lougheed R. W., Coops M. S. et al. The use of electrodeposition methods to prepare actinide targets for cross section measurements and accelerator bombardments // Nuclear Instruments and Methods, 1972. – Vol. 102. – № 3. – P. 389–401.*
2. *Короткин Ю. С. Получение циклотронных мишеней из трансплутониевых и редкоземельных элементов электроосаждением из изобутанола: Препринт. ОИЯИ, Р6-7400, Дубна, 1973.*

3. *R. Malmbeck et al. Separation of ^{248}Cm from a ^{252}Cf neutron source for production of Cm targets // Radiochim. Acta, 2001. – № 89. – P. 543–549.*
4. *R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. A, 1976. – № 3. – P. 751–767.*
5. *В. М. Николаев, Е. А. Карелин, Р. А. Кузнецов, Ю. Г. Топоров. Технология трансплутониевых элементов // Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 2000. – 359 с.*

ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ПРИМЕРЕ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Е. В. Сокова, Р. Д. Белов, А. К. Мухина, К. И. Бесчетникова,
И. М. Наумов, Е. К. Пская, В. С. Авакян
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. В. Тамбовский

ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет»
156005, Россия, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17, info@kstu.edu.ru

Целью данного исследования является изучение влияния комплексной электролитно-плазменной обработки, включающей катодное насыщение и анодное полирование, на характеристики поверхности и эксплуатационные свойства среднеуглеродистой стали.

Катодное электролитно-плазменное азотирование (КЭПА) цилиндрических образцов из стали 45 высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводилось в водном растворе электролита, содержащем 5 % хлорида аммония и 5 % аммиака, при температуре 750 °С в течение 10 минут. Температура электролита поддерживалась равной 30±2 °С, а скорость его циркуляции в системе составляла 2,5 л/мин. В конце катодного процесса образцы закалялись в электролите простым отключением напряжения. Последующее анодное электролитно-плазменное полирование (АЭПП) проводилось в течении 1 минуты при напряжении 275–325 В в 5%-ном растворе сульфата аммония, температура которого поддерживалась равной 70–90 °С. Скорость циркуляции электролита при АЭПП составляла 1,0 л/мин, а температура образцов не превышала 100 °С.

Распределение микротвердости в поперечном сечении образца изучалось методом Викерса с помощью тестера микротвердости Falcon 503 при нагрузке 0,1 Н. Шероховатость поверхности образцов до и после азотирования измерялась с помощью профилометра TR200. Исходная шероховатость поверхности образцов задавалась абразивной бумагой до необходимых значений R_a и R_z. Износостойкость образцов была изучена с помощью лабораторной машины трения в условиях сухого трения с использованием в качестве контртела закаленной стали ХВГ при нагрузке 10 Н, скорости скольжения образца по контртелу 1,555 м/с на пути трения 1000 м.

КЭПА при 750 °С в течение 10 минут позволяет в 4 раза (до 1050 HV) повысить микротвердость стали 45 и сформировать диффузионный слой толщиной 250 мкм, в 2 раза снизить коэффициент трения и в 4,7 раза увеличить износостойкость образцов по сравнению с необработанным материалом. Средняя шероховатость поверхности образцов после КЭПА увеличивается в 2 раза и составляет 2,0±0,2 мкм. КЭПА+АЭПП (условия АЭПП в 5%-ном растворе сульфата аммония: t=1 мин., $T_{эл\text{-}та}$=80 °С, U=300 В, $v_{эл\text{-}та}$=1 л/мин) позволяет уменьшить рельеф поверхности образцов и увеличить их износостойкость до 5,8 раза.

Установлено, что температура электролита и напряжение АЭПП значительно влияют на поверхностный рельеф образцов. Максимальное снижение шероховатости R_a достигается после обработки при температуре 70 °С и напряжении 275 В (рис. 1). При этом, АЭПП не уменьшает максимальную микротвердость диффузионного слоя и существенно не влияет на его толщину.

Трибологические испытания стали после КЭПА+АЭПП в различных условиях показали, что комплексная обработка поверхности приводит к незначительному повышению коэффициента трения азотированных образцов и заметному увеличению износостойкости. Макси-

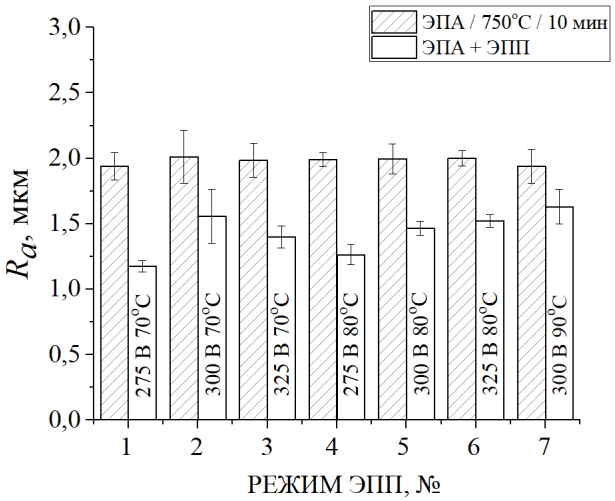


Рис. 1. *Шероховатость поверхности образцов из стали 45 после КЭПА и АЭПП в различных условиях*

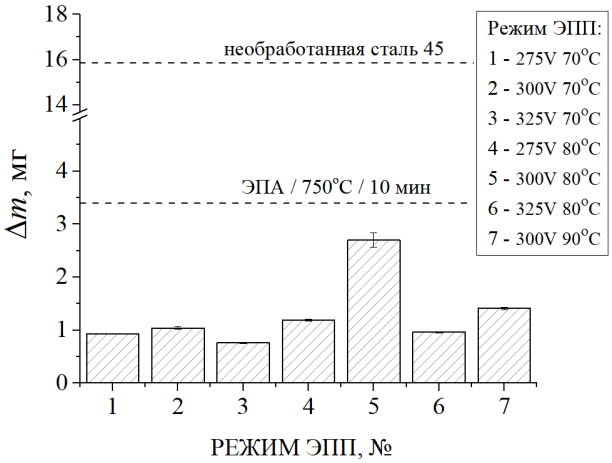


Рис. 2. *Убыль массы при трении образцов из стали 45 после КЭПА и АЭПП в различных условиях*

мальное снижение интенсивности изнашивания в 21 раз по сравнению с необработанным образцом наблюдается после КЭПА и полирования в течение 1 минуты при температуре электролита 70 °С и напряжении 275 В (рис. 2).

Таким образом установлено, что анодное полирование азотированной стали в 5%-ном растворе сульфата аммония при 325 В и 70 °С в течение 1 минуты снижает шероховатость образцов и до 21 раза увеличивает их износостойкость по сравнению с необработанной сталью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С АММИАКОМ

А. В. Старкова

Научный руководитель – д.т.н., профессор кафедры «Оборудования химических заводов» А. Ф. Махоткин

ФБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68, office@kstu.ru

В большинстве научных работ по кинетике абсорбции диоксида углерода водными растворами аммиака, процесс рассматривают, как хемосорбцию CO_2, осложненную химическими реакциями в жидкой фазе. Однако химические реакции протекают не только в жидкой фазе, но и в газовой фазе из-за присутствия паров NH_3 над водными растворами аммиака. В технологии получения кальцинированной соды аммиачным методом на стадии абсорбции химическая реакция в газе между диоксидом углерода и аммиаком приводит к зарастанию внутренних поверхностей абсорберов и холодильника газа дистилляции солями карбоната аммония и бикарбоната аммония. Для удаления солей с внутренних поверхностей аппараты промывают водным раствором соляной кислоты [1].

Для экспериментального исследования газофазной реакций в смеси аммиака с диоксидом углерода нами была собрана установка, состоящая из четырех последовательно соединенных круглодонных колб, объемом $1 \cdot 10^{-3}$ м^3 каждая. Эксперименты проводили при комнатной температуре 23–24 °С. Аммиак получали, продувая воздух через высококонцентрированный водный раствор аммиака. Концентрацию аммиака в газе проверяли методом абсорбционного поглощения [2]. Расход газов устанавливали с помощью реометров. Во всех экспериментах расход газовоздушной смеси через колбы составлял $\sim 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ м^3/с. Аммиак и диоксид углерода пода-

вали в первую колбу, затем смесь газов проходила последовательно все колбы. Диоксид углерода подавали из баллона. Объемная концентрация CO_2 в смеси во всех экспериментах составляла 20 % об., объемная концентрация NH_3 в смеси изменяли в диапазоне 25–40 % об. Время эксперимента составляло 300–330 секунд.

В процессе экспериментов на внутренней поверхности пустых круглодонных колб наблюдалось образование осадка в виде белой соли. В объеме газовой фазы туман не образовывался. Наблюдаемое явление образования осадка в результате газофазной реакции приводило к полному зарастанию осадком газоходов между колбами.

Полученный осадок после завершения эксперимента смывали со стенок дистиллированной водой. Осадок легко и быстро растворялся в дистиллированной воде. Образующийся раствор сразу анализировали на содержание аммиака (прямым титрованием 0,1 н. раствором соляной кислоты) и на содержание диоксида углерода (газоволюметрическим методом) [2]. Полученный раствор имел слабощелочную реакцию (pH=9 по лакмусовой бумаге). Анализ состава раствора показал, что мольное отношение NH_3 к CO_2 всегда составляет 2:1. Однако, при длительном хранении раствора в нем протекает реакция, в результате которой отношение NH_3 к CO_2 уменьшается. Например, через сутки это отношение составило 1:1. Последнее говорит о протекании в жидкости медленной реакции разложения карбамата аммония с образованием раствора бикарбонат аммония.

Раздельный анализ состава растворов, полученных при промывке каждой из колб, позволил определить реальные объемы прореагировавшего NH_3 и CO_2 и степень их превращения. На рисунке 1 показано как изменяется объем прореагировавших NH_3 и CO_2 в каждой из последовательно соединенных колб.

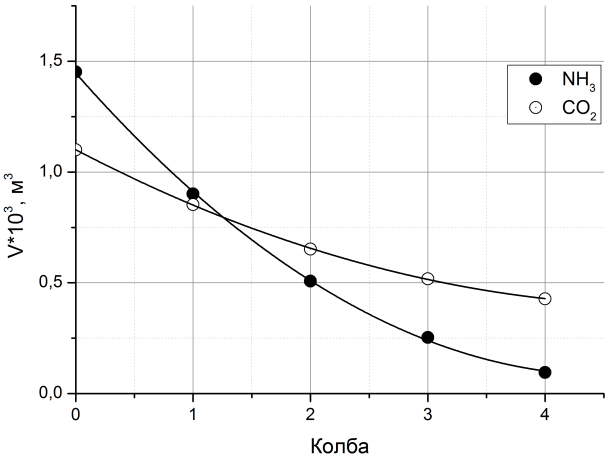


Рис. 1. *Количество прореагировавшего объема NH_3 и CO_2 в каждой из последовательно соединенных колб за время эксперимента 330 секунд. Объемная концентрация аммиака и диоксида углерода в смеси в первой колбе составляла 25 и 20 % соответственно*

Степень превращения аммиака достигает 95 %, а степень превращения диоксида углерода – 60 %. Причем с увеличением объемной концентрации аммиака в газовоздушной смеси первой колбы с 25 % об. до 40 % об. степень превращения CO_2 возрастает с 60 до 75 %.

В результате экспериментального исследования показано, что:

- независимо от стехиометрического отношения NH_3 к CO_2 в исходной газовоздушной смеси соотношение аммиака и диоксида углерода в продукте реакции составляет 2:1;
- газофазная реакция между CO_2 и NH_3 сопровождается конденсацией продукта реакции на поверхности, в объеме газовоздушной смеси конденсация не наблюдается.

Список литературы

1. *Крашенинников С. А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия: учеб. пособие для сред. ПТУ. – М.: Высшая школа, 1985. – 287 с.*
2. *Грошев А. П. Технический анализ. – М.: Госхимиздат, 1958. – 432 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА УРАН-АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЯ «МИШЕНЬ»

В. Д. Супруненко, В. П. Бахарев
Научные руководители – технолог цеха ИТВС, руководитель группы;
К. Г. Беликов, начальник участка цеха ИТВС Э. Б. Асанов

ПАО Новосибирского завода химконцентратов
Россия, г. Новосибирск, nzhk@rosatom.ru.

В статье приведены результаты исследования сплава уран-алюминиевого для производства изделия «мишень», который требуется для наработки молибдена-99 и технеция-99 в медицинских целях.

Производство мишеней является ключевой продукцией в ядерной медицине. Изделие мишень сплава урана с алюминием, используется для получение такого изотопа как ^{99}Mo.

^{99}Mo является ключевым изотопом, применяемый в медицине.

^{99}Mo производит короткоживущий изотоп ^{99}Tc, с использованием которого в мире проводится до 30 млн. лечебных и профилактических процедур в год.

Основная роль данного радионуклида ^{99}Tc применяется для уточнения диагноза и лечения при целом ряде заболеваний – в онкологии, кардиологии и неврологии [1]. Классическое производство ^{99}Mo выполняется по следующей технологической схеме. Изначально изготавливаются мишени уран-алюминиевого сплава требуемого обогащения по урану 235, затем они размещаются в каналах исследовательского реактора для облучения, основной реактором для наработки ^{99}Mo находится в г. Димитровграде. Мишени бомбордируют требуемым по мощности потоком нейтронов в результате ^{235}U распадается на множество элементов одним из которых является ^{99}Mo. Далее мишени извлекаются из реактора и подвергаются радиохимической переработке в горячих камерах, для того чтобы выделить ^{99}Mo.

На выходе получается готовый продукт, раствор азотнокислого ^{99}Mo, который упаковывается в стеклянные ампулы (типа пенициллиновых) и помещается в защитные контейнеры и направляется далее на выделение ^{99}Mo.

Уран металлический получаемый для сплава с алюминием получается из закиси окиси урана требуемого обогащения. Далее закись окись урана отправляется на переработку и доочистку. Финальным продуктом является урана металлического для сплава с алюминием.

Основным компонентом шихты(смесь твердых элементов) является металлический уран прошедший рафинировочную плавку и алюминиевые прутки. В соответствии с рисунком № 1 диаграмма состояния происходит шихтовка урана с алюминием. Работы по подбору шихты проводились в диапазоне от 30 % до 50 % содержанием основного вещества (урана). Среднее время протекания технологической плавки составляет от 45 до 60 минут.

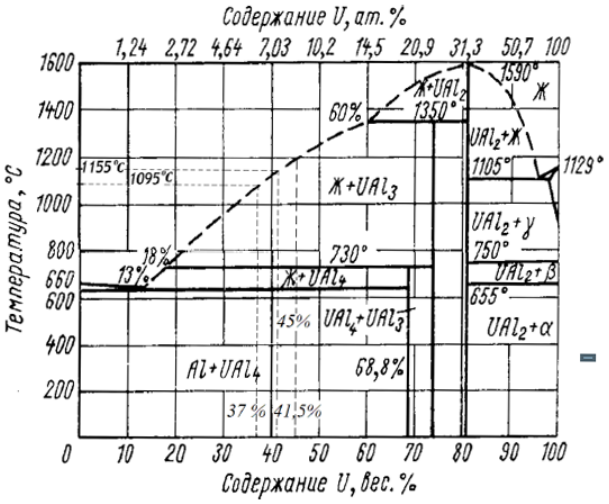


Рис. 1. *Диаграмма состояния*

В качестве вывода хочется отметить, что проделана значительная работа по подбору требуемого содержания урана в сплаве уран-алюминия для дальнейшего изготовления изделий «мишени» для наработки ^{99}Mo. Доработана оснастка для получения уран-алюминия, подобраны технологические режимы для уменьшения размеров кристаллов, что приводит к уменьшению разгерметизации изделий «мишень» в ректоре для получения ^{99}Mo.

Список литературы

1. *Ю. Б. Лишманова, В. И. Чернова. Радионуклидная диагностика для практических врачей / Под ред.– Томск: STT, 2004. – 394 с.*

РАЗРАБОТКА АЛЛИТИРУЮЩЕГО СОСТАВА ДЛЯ ФЕХРАЛЬНОГО НАГРЕВАТЕЛЯ

А. О. Сыченко, П. А. Самойлов, М. Э. Гребнев, Н. А. Шевякова, А. В. Мостовщиков
Научный руководитель – д.т.н., профессор отделения естественных наук
Томского политехнического университета А. В. Мостовщиков

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 40, speakingtravel13@gmail.com

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

Алитирование (или алюминирование) – это процесс насыщения поверхностного слоя атомами алюминия.

Поверхностный слой металла, который подвергается обработке, насыщаясь алюминием, приобретает высокие эксплуатационные свойства.

Сам метод имеет относится к химико-термической обработке изделий из сталей и сплавов в циркулирующей среде. Данный метод используется в различных отраслях промышленности, а также в авиационной и космической технике, энергомашиностроении и пр.

Задачей метода считается увеличение свойства диффузионных покрытий, скорости их формирования, понижение затраты начальных материалов и совершенствование экологии за счет резкого уменьшения вредоносных выбросов в атмосферу.

Большую применимость в промышленной отрасли получили такие способы алитирования как:

- алитирование методом погружения в расплав;
- алитирование плакирования;
- электролитическое алитирование;
- алитирование в порошкообразных смесях;
- алитирование в вакууме.

Каждый способ имеет преимущества и недостатки.

В предоставленной работе был использован метод алитирования в порошкообразных смесях. Сам способ алитирования рекомендовано использовать для деталей трудной конфигурации, так как алитирование в данных смесях выделяется сложностью процесса и его высочайшей ценой.

Недостатками данного способа является:

- высокая температура и длительность процесса;
- высокая трудоемкость и стоимость процесса.

Процесс алитирования был произведен два раза с различными составами смесей ($Al+NH_4Cl$ и $Fe+NH_4Cl$) и количеством часов в печи. Алитирующий состав ($Fe+NH_4Cl$) показал наиболее лучшие результаты, а именно, выступивший алюминий образовал достаточно равномерное покрытие для защиты подложки из фехраля от различных внешних факторов.

Нанесение и получение алитируещего состава производилось в несколько этапов.

Подложки были погружены в чашу с дистиллированной водой в ультразвуковую ванну при 25 °C на 10 минут. После были промыты под проточной водой, но на подложках все еще оставались следы коррозии. Решением было погрузить их в чашу с 20 % спиртом и оставить также в ультразвуковой ванне на 10 минут при 25 °C.

Для приготовления алитируещего состава использовали порошок алюминия с размером частиц 8 мкм в количестве 0,57 г и хлорид аммония NH_4Cl в количестве 0,057 г. (соотношение 10 %).

После приготовления алитируещего состава, его нужно ровным слоем нанести на очищенные подложки. Нанесение смеси $Al+NH_4Cl$ и $Fe+NH_4Cl$ на подложки из сплава фехраля происходило с помощью шпателя из нержавеющей стали. Закрепление состава на подложке производилось с помощью силикатного клея.

Сушка происходит в течении суток для закрепления слоев на подложке. Далее подложки погружают в печь на 3–8 часов, под 700–1000 °C.

В процессе сушки и отжига участвовали 5 подложек, которые находились в печи различное время под температурой 750 °C. После этапа отжига, мы уже наблюдаем разницу застывшего состава $Fe + NH_4Cl$ от $Al + NH_4Cl$, а именно смесь $Fe + NH_4Cl$ оказалась более пористой и с небольшой адгезией, лишние остатки смеси очень легко отходили от подложки.

После отжига и остывания подложек, они были очищены от лишних остатков силикатного клея и рассмотрены под микроскопом.

Подложки с различными составами смесей находились в печи 4, 6 и 8 часов, что показало различный результат.

На основе полученных данных, появляется возможность дальнейшего развития проекта. Точнее, будет интеграция с другими материалами, приваривание, контактная сварка с помощью термитов (т.е. приваривание провода проводника к металлической поверхности). А также разработка серебрящих составов этим же методом.

Список литературы

1. *Алитирование стали [Электронный ресурс] https://stankiexpert.ru/spravochnik/materialovedenie/alitirovanie-stali.html.*
2. *Характеристика процесса алитирования стали [Электронный курс] https://seventools.ru/metally/process-alitirovaniya.html.*
3. *Алитирование [Электронный курс] https://findpatent.ru/patent/210/2107112.html.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ТЕРБИЯ (III) И ЕВРОПИЯ (III) С ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Сяолинь Юй
Научные руководители – д.х.н, чл.-к. РАН В. П. Федин; д.х.н. Потапов А. С.

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, yuxiaolin@mail.ru

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

Металл-органические каркасы или металл-органические координационные полимеры (MOF) – это материалы, образованные координационной связью ионов металлов с органическими лигандами. После более чем десятилетних исследований было открыто большое количество координационных полимеров с новыми структурами и различными функциональными свойствами. Эти свойства в основном включают: разделение газов, сенсорные свойства, электрохимические свойства, каталитическая активность и другие. Особый интерес представляют MOF на основе ионов лантаноидов, поскольку они часто проявляют яркую люминесценцию с характерными спектрами излучения. В данной работе мы исследовали возможность синтеза люминесцентных MOF на основе ионов лантаноидов и поликарбоксилатного лиганда – 1,3,1',3'-тетракарбокси-4,5'-дифенилового эфира (H_4L). Гибкость таких лигандов позволяет получать MOF разнообразной структуры с широким рядом ионов металлов, однако для ионов лантаноидов с H_4L и подобными лигандами до сих пор получено ни одного примера координационных полимеров.

Металл-органические координационные полимеры MOF-Tb и MOF-Eu получали взаимодействием нитратов лантаноидов с H_4L в смеси вода-ацетонитрил при 120 °C в сольвотермальных условиях. Кристаллическая структура соединений MOF-Tb и MOF-Eu была установлена методом монокристального рентгеноструктурного анализа (РСА). Было установлено, что соединения являются изоструктурными и кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа P-1. Асимметрическая единица соедине-

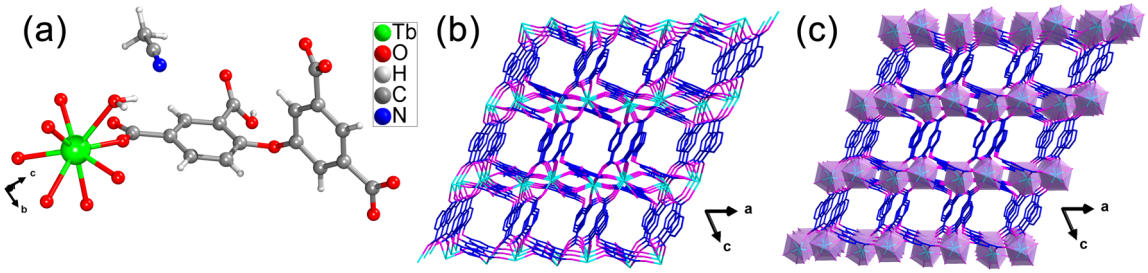


Рис. 1. *Строение MOF-Tb по данным РСА: асимметрическая единица структуры (a), проекция структуры каркаса вдоль оси b*

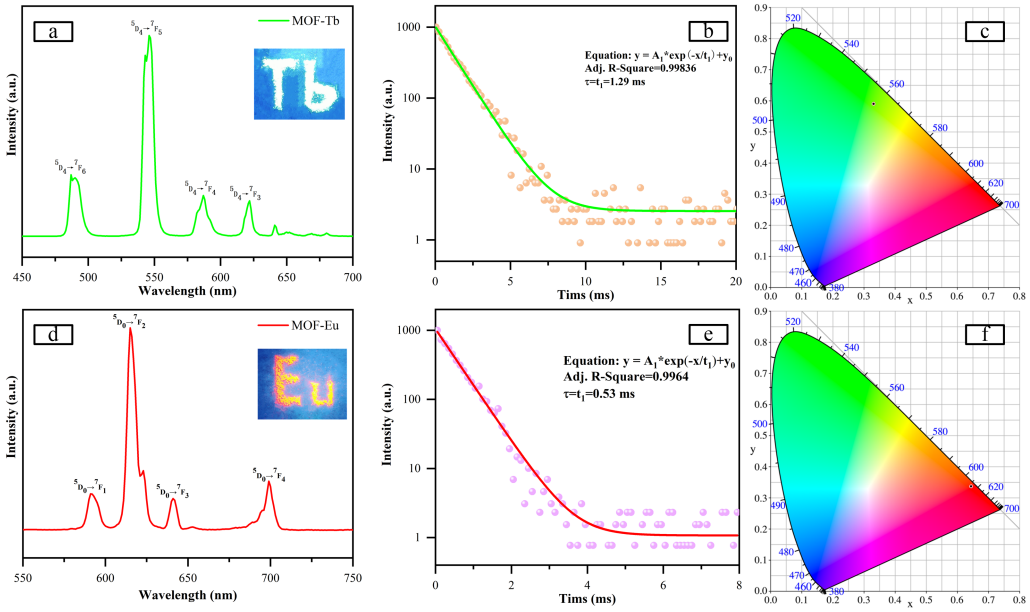


Рис. 2. *Спектры люминесценции соединений Tb-MOF (a) и Eu-MOF (d); кинетика затухания люминесценции (b, e); цветовые диаграммы CIE цветовые (c, f)*

ния MOF-Tb содержит один независимый ион Tb^{3+}, один лиганд HL^{3-}, одну координированную молекулу воды и одну сольватную молекулу ацетонитрила (Рис. 1a). Примечательно, что вдоль кристаллографической оси b каркас имеет открытые одномерные каналы размерами 7,5×6,3 $Å^2$ (Рис. 1b), свободный объем составляет 19 % от объема элементарной ячейки. Фазовая и химическая чистота соединений MOF-Tb и MOF-Eu была подтверждена методами рентгеновской дифракции порошков, элементного и термогравиметрического анализа.

Были изучены фотолюминесцентные свойства порошков MOF-Tb и MOF-Eu. Спектры флуоресценции MOF-Tb и MOF-Eu (рис. 2a, d) показывают характерную узкополосную эмиссию Tb^{3+} и Eu^{3+} при возбуждении 320 нм. Квантовый выход MOF-Tb составляет 37 %, а квантовый выход MOF-Eu составляет 43 %. Время жизни возбужденного состояния MOF-Tb составляет 1,29 мс, а MOF-Eu – 0,53 мс (рис 2b, e).

В данной работе впервые осуществлен синтез металл-органических координационных полимеров тербия (III) и европия (III) с тетракарбоксилатным лигандом. Яркая люминесценция этих соединений обеспечивает основу для дальнейшей работы по обнаружению вредных веществ в объектах окружающей среды.

ОЦЕНКА АГРОХИМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ

Е. В. Терещенко, Е. А. Пестрякова, И. М. Кочетова
Научные руководители – к.т.н., начальник отдела АО «НИУИФ» В. В. Соколов;
к.б.н., доцент РГАУ-МСХА им. К. А. Тимирязева В. С. Лапушкин

АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я. В.Самойлова (АО «НИУИФ»)
162622, г. Череповец, Северное шоссе, д.75, info@niuif.ru

РГАУ МСХА им. Тимирязева
127434, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49 info@rgau-msha.ru

Для повышения эффективности земледелия необходимо применять удобрения, содержащие не только макроэлементы (N, P, K), но и микроэлементы, среди которых по влиянию на урожай и качество растительной продукции лидирует цинк [1]. Цинк входит в состав многих ферментов, играет незаменимую роль в регуляции ростовых процессов, способствует росту урожайности и улучшению качества растительной продукции [2]. Также следует отметить экологический аспект применения цинксодержащих удобрений за счёт увеличения эффективности минеральных удобрений. В настоящей работе исследована агрохимическая эффективность комплексных цинксодержащих NP-удобрений, в состав которых цинк вводили в виде ZnO или $ZnSO_4$. В качестве контрольных опытов рассматривали внесение в почву цинка в форме оксида, сульфата и хелата. Дополнительно изучали эффективность предпосевной обработки семян и некорневой подкормки растений сульфатом цинка. Состав изучаемых удобрений представлен в табл. 1.

В качестве объекта исследования выбрана яровая пшеница сорта Тризо. В основные фазы развития растения (кущения, выхода в трубку, колошения) отбирали растительные образцы, определяли в них сырую и сухую массу, рассчитывали содержание сухого вещества, определяли содержание N, P и K, рассчитывали вынос элементов питания растениями. Проведен анализ структуры полученного урожая. По результатам исследования установлено, что применение всех форм цинксодержащих комплексных удобрений, а также внесение в почву сульфата и хелата цинка обеспечило получение достоверной прибавки урожая зерна на 12–23 % относительно контрольного варианта без цинка. Применение

Таблица 1. Перечень и состав изучаемых образцов удобрений

Образец	N, %	P_2O_5, %	Zn, %
NP+S(Zn) 12:40+7(1) (ZnO)	12	40	1,1
NP(S) 20:20(14)+0,4 ($ZnSO_4$)	20	20	0,5
Хелат цинка (ЭДТА Zn 15 %)	–	–	14,8
Сульфат цинка ($ZnSO_4$) (Внесение в почву)	–	–	22,5

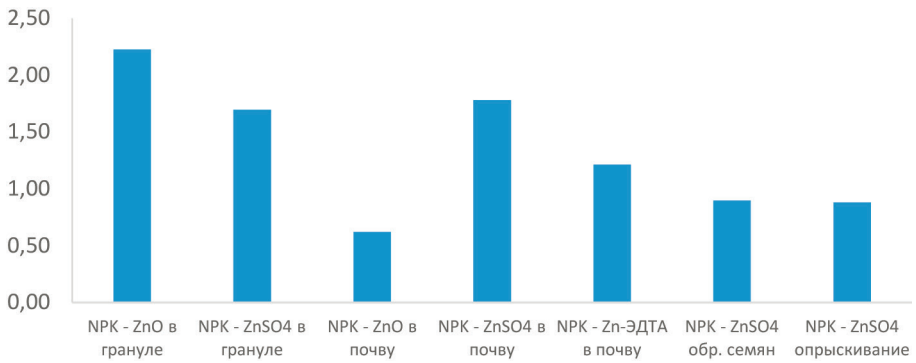


Рис. 1. *Прибавка урожая зерна яровой пшеницы в зависимости от форм и способов применения цинка, г/сосуд*

цинка во всех исследованных формах увеличивало коэффициента хозяйственной эффективности урожая. Установлено, что применение NP(S) – удобрения, в состав которого цинк был введен в виде оксида цинка способствовало наибольшему увеличению доли зерна в общей биомассе урожая – на 12 % по сравнению с контрольным вариантом; обеспечивало наиболее высокий вынос питательных элементов растениями, а также наиболее высокое накопление сырого протеина в урожае по сравнению с другими формами.

Применение окиси цинка в производстве цинксодержащих удобрений дает также значительный экономический эффект. Затраты при использовании окиси цинка (в пересчете на 100 % Zn) на 30 % ниже стоимости сульфата цинка и в 5 раз ниже стоимости хелата цинка.

Список литературы

1 *Виноградов В. В. Эффективность применения цинковых удобрений под озимую пшеницу на дерново-подзолистой почве северо-западного нечерноземья: диссертация канд. биол. наук: 06.01.04 / Вадим Вадимович Виноградов. – М., 2021. – 132 с.*

2 *Аристархов А. Н. Эколого-агрохимическое обоснование оптимизации питания растений и комплексного применения макро- и микроудобрений в агроэкосистемах: диссертация доктора биол. наук: 06.01.04 / Алексей Николаевич Аристархов. – М., 2000. – 88 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМОВЫХ ТЯЖЕЛЫХ СПЛАВОВ

Д. А. Ткачев, Я. Ю. Верхошанский, И. А. Жуков
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией химических технологий В. И. Сачков

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, d.tkachev11@gmail.com

Вольфрамовые тяжелые сплавы (ВТС) представляют собой композиционный материал, состоящий из двух фаз: труднодеформируемый W (90–98 мас. %) с объемноцентрированной кубической решеткой и пластичная матрица, являющаяся твердым раствором с гранецентрированной кристаллической решёткой из Fe, Ni, Co, Cu, которые выступают в качестве связующего вещества для зёрен W, это обеспечивает увеличение пластичности, обрабатываемости и электропроводности [1]. Ключевой вклад в формирование структуры и свойств вносят свойства исходных порошков. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых методов получения порошков ВТС с заданным составом и дисперсностью.

Целью работы является изучение порошков ВТС, полученных гидрометаллургическим методом из растворов солей сплавообразующих компонентов. В качестве исходных материалов были использованы: $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42})(H_2O)_4$ (паравольфрамат аммония); $CuSO_4$; $NiSO_4$; водный раствор аммиака; борогидрид калия $K[BH_4]$. Компоненты были взяты в соотношении, аналогичном промышленному сплаву ВНМ 90 % – W, 7 % – Ni, 3 % – Cu.

Микроструктура полученных порошков исследовалась методом растровой электронной микроскопии, элементный и фазовый анализ исследовались методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, гранулометрический состав исследовался методом лазерной дифракции.

Для получения порошков ВТС исходные компоненты по отдельности растворяли в водном растворе аммиака, затем растворы смешивались, далее из раствора осуществлялось обратное восстановление порошкового сплава, реализуемое в ходе следующих химических реакций с борогидридом калия:

$$(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42})(H_2O)_4 + 9K(BH_4) = 9KOH + 12W + 9B(OH)_3 + 10NH_4OH$$

$$CuSO_4 + 2K[BH_4] + 6H_2O = K_2SO_4 + Cu + 2B(OH)_3 + 7H_2$$

$$NiSO_4 + 2K[BH_4] + 6H_2O = K_2SO_4 + Ni + 2B(OH)_3 + 7H_2$$

Средний размер частиц полученного порошка составил порядка 5 мкм, имеются частицы субмикронного размера (рис. 1). Промышленный порошок аналогичного состава имеет средний размер частиц порядка 28 мкм.

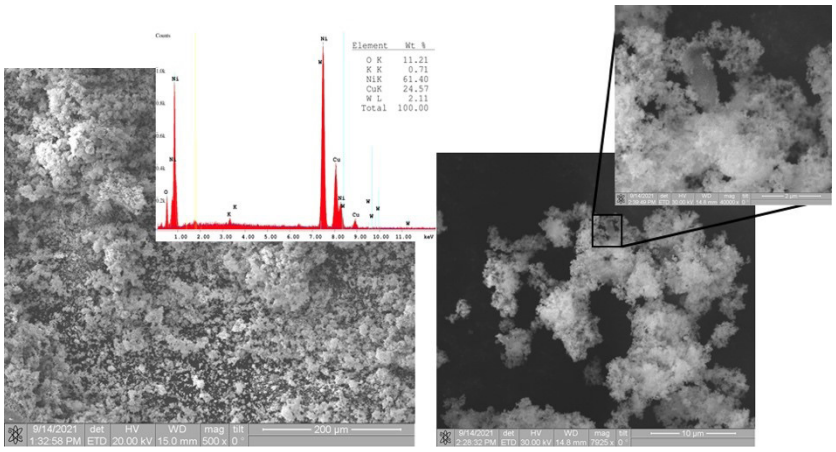


Рис. 1. *Снимки поверхности металлических порошков, полученные методом растровой электронной микроскопии*

Интегральный элементный анализ по всей поверхности порошка показал наличие никеля меди и вольфрама. Элементный анализ порошка в отдельных точках свидетельствует о равномерном распределении элементов по объему материала.

Таким образом, исследованный в работе метод может использоваться для получения многокомпонентных порошковых сплавов на основе вольфрама заданного химического состава и дисперсности.

Работа выполнена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.

Список литературы

1. *Черняк Г. Б., Поварова К. Б. Вольфрам в боеприпасах. – Москва: ФГУП «ЦНИИХМ», 2014. (355 с.).*
2. *Luo R. et al. // Materials Science and Engineering: A., 2016. – № 675. – С. 262–270.*

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $AlMgB_{14}$

Д. А. Ткачев, И. А. Жуков, П. Ю. Никитин, А. Е. Матвеев, И. А. Бельчиков
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией химических технологий В. И. Сачков

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, d.tkachev11@gmail.com

В работе методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) были получены керамические порошки на основе соединения $AlMgB_{14}$. Данный материал обладает перспективой для формирования износостойких изделий и покрытий с повышенной твердостью (до 32 ГПа), обладающих низким коэффициентом трения (до 0,01). Для синтеза использовался описанный ранее в работе [1] метод СВС. В качестве исходных компонентов были взяты порошки интерметаллида $Al_{12}Mg_{17}$ и аморфного бора в атомном соотношении $Al_{12}Mg_{17}$: B равном 2 : 14. Так как реакция между данными компонентами является эндотермической, для ее инициации и протекания требуется сопряжение с донорной смесью, в которой могут реализовываться высокотемпературные экзотермические реакции. В качестве такой смеси был использован состав на основе титана и кремния в массовом соотношении Ti : Si равном 74 : 26, что соответствует стехиометрическому соотношению компонентов для синтеза Ti_5Si_3, в ходе которого выделяется большое количество тепла. Из донорной смеси формировалась стенка толщиной 3 см вокруг спрессованной смеси порошков $Al_{12}Mg_{17}$: B.

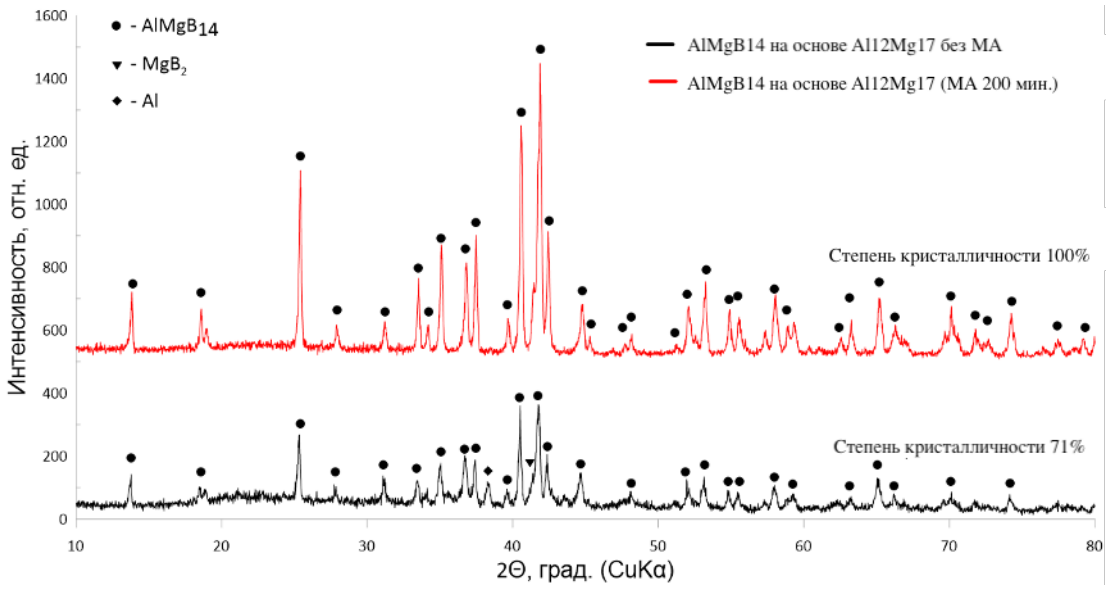


Рис. 1. *Рентгенограммы порошков $AlMgB_{14}$, полученных на основе интерметаллического порошка Al–Mg со средним размером частиц 1 мм и 19 мкм*

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния дисперсности исходного интерметаллического порошка $Al_{12}Mg_{17}$ на кристаллическую структуру и фазовый состав получаемых продуктов реакции. Так, был взят крупнодисперсный порошок $Al_{12}Mg_{17}$ в форме стружки со средним размером частиц порядка 1 мм и порошок после измельчения в планетарной мельнице в течении 200 мин со средним размером частиц порядка 19 мкм.

Кристаллическая структура, фазовый и элементный состав получаемых продуктов реакции исследовались методом рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, гранулометрический состав полученных порошков исследовался методом лазерной дифракции. Результаты рентгеноструктурного анализа приведены на рисунке 1.

По рентгенограммам видно, что дисперсность интерметаллического порошка вносит существенный вклад в формирование фазового состава и кристаллической структуры. Так, образец $AlMgB_{14}$, полученный на основе $Al_{12}Mg_{17}$ со средним размером частиц 19 мкм обладает большей степенью кристалличности и меньшим содержанием примесных фаз.

По результатам анализа элементного состава полученный порошок обладает равномерным распределением элементов по объему, средний размер частиц составляет 3,48 мкм.

Работа выполнена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-79-10042).

Список литературы

1. *Nikitin P. Y., Matveev A. E., Zhukov I. A. Energy-effective $AlMgB_{14}$ production by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) using the chemical furnace as a source of heat energy // Ceramics International, 2021. – Т. 47. – № 15. – С. 21698–21704.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА, ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, НИТРАТОВ КАЛЬЦИЯ И ЦИНКА

В. А. Ткачук
Научный руководитель – к.т.н., доцент Е. С. Лютова

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050, tk_valeria@bk.ru

Для лечения костных травм используются имплантаты, которые изготовлены из материалов, способных выдерживать нагрузки, прикладываемые к костному сегменту. Для увеличения биосовместимости такого имплантата используют кальций-фосфатные покрытия [1]. Эффективность таких покрытий уже доказана, однако увеличить их биоактивность можно путем введения различных добавок. В данной работе исследовано влияние оксида цинка на свойства кальций-фосфатных тонкопленочных покрытий.

Массовое содержание оксидов SiO_2–P_2O_5–CaO–ZnO в исследуемой системе составляет 52–17–29–2 масс. % соответственно. Для получения пленкообразующих растворов были использованы следующие исходные вещества: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, H_3PO_4 равной 0,08 моль/л и $(C_2H_5O)_4Si$ с концентрациями 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 моль/л для составов С_0,5; С_0,6; С_0,7; С_0,8 соответственно.

Для установления взаимосвязи меду вязкостью раствора, временем и составом оксидной системы был использован метод вискозиметрии.

На пятые сутки происходит стабилизация вязкости раствора, вязкость принимает значения от 1,97 до 2,18 мм^2/с для всех составов.

Определение условий и стадий формирования тонкопленочных систем осуществили методом синхронного термического анализа. По результатам которого, формирование материалов происходит в три стадии. Первая стадия процесса находящаяся при температуре до 300 °С характеризуется удалением воды. В диапазоне температур от 300 до 600 °С происходит разложение нитратов и сгорание спирта. При температурах больше 800 °С наблюдается третья стадия, связанная с полиморфным превращением этоксигрупп и кристаллизацией продуктов [2].

ИК-спектроскопией в образцах после отжига при 800 °С фиксируются деформационные колебания связей ионов кальция и цинка с кислородом, так же наблюдаются связи характерные для валентных колебаний фосфатов, фосфонатов, цепочек силоксанов кислородом.

По результатам рентгенофазового анализа образцов, при температурной обработке 800 °С в образцах фиксируется фаза псевдовалостонита.

Способность образцов формировать кальций-фосфатный слой на своей поверхности была исследована по методике предложенной Кокубо. Для изучения биоактивных свойств, полученные образцы были погружены в раствор SBF (Simulated Body Fluid), который по своему минеральному составу повторяет плазму крови человека, на 14 суток при Т = 37 °С с ежедневным обновлением раствора и измерением общего содержания ионов кальция и магния в растворе методом трилонометрического титрования [3]. По результатам титрования концентрация ионов кальция и магния уменьшается от 0,003 моль/л до интервала от 0,00015 до 0,000055 моль/л для различных составов. После погружения на поверхности образцов образуются большие рых-

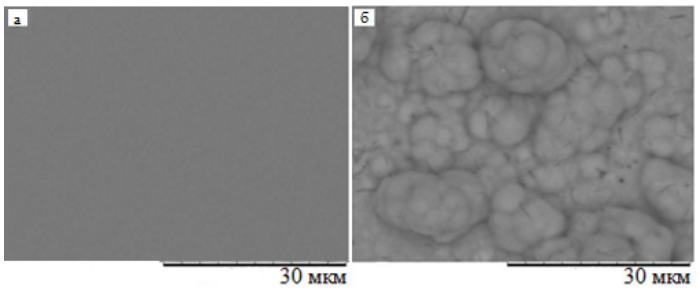


Рис. 1. *Типичные микрофотографии поверхности образца а) до погружения и б) после погружения в SBF-раствор на 14 суток для образца С_0,5*

лые частицы. Это объясняется осаждением ионов кальция и магния из SBF-раствора рис. 1.

При исследовании биологической активности тонкопленочных материалов в искусственных условиях, установлено, что добавка нитрата цинка в кальций-фосфатную систему увеличивает биоактивность материалов. Экспериментально доказано, что все исследуемые образцы обладают способностью к образованию аморфного слоя на поверхности материала и пригодны для дальнейшего изучения биоактивных свойств.

Работы выполнена в рамках гос задания FSWM-2020-0037.

Список литературы

1. *Larry L. Hench. // Bioceramics: From Concept to Clinic.// Journal of the American Ceramic Society, 1991. – Vol. 74. – № 7. – P. 1487–1510.*
2. *Borilo L., Lyutova E., A. Izosimova E. A. The effect of sodium and magnesium ions on the properties of calcium-phosphate biomaterials. // Progress in biomaterials, 2019. – V. 8. – № 2. – P. 127–136.*
3. *Kokubo T. H. Takadama How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? Biomaterials, 2006. – Vol. 27. – № 15. – P. 2097–2915.*

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЕМ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д. С. Токарев, Ю. А. Мировой, С. В. Матренин, А. В. Мостовщиков
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. В. Мостовщиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
63405, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dst13@tpu.ru

В настоящее время активно развиваются методы активации порошков металлов, направленные на повышение их химической активности. Преимуществом СВЧ-активации, в сравнении с прочими методами активации, является уменьшение необходимого времени воздействия на материал, снижении затрат на нагревание и отсутствие химического загрязнения.

Использование активированных порошков при получение различных конструкционных материалов позволяет получить на выходе более прочный и плотный материал, а также снизить энергетические затраты, возникающие в процессе его производства. Целью данной работы являлось исследование эффективности применения СВЧ-активированного нанопорошка алюминия при получении радиационно-защитного материал.

Для получения керамики и композитных материалов в работе были применены порошковые составы, представленные в таблице 1. Эффективность ослабления гамма-квантов в основном обуславливается значением плотности и атомного номера защитного материала. Так гафний и вольфрам, входящие в состав исследуемых образцов, в теории должны достаточно хорошо рассеивать гамма-кванты, поскольку обладают высоким зарядовым числом Z. Бор входящий в состав получаемых материалов, с точки зрения радиационной защиты, поглощает нейтроны во всей тепловой области энергий и способствует уменьшению выхода вторичного гамма излучения [1].

В работе применялись дублирующие составы образцов 2 и 3 содержащие облученный в СВЧ и необлученный нанопорошок алюминия.

Спекание образцов проводилось с применением метода изостатического прессования. Спекание образца 1 проводилось при температуре 2000 °С, образцов 2 и 3 при температуре 750 °С. Время спекания образцов составило 5 минут. Характеристики полученных в результате спекания образцов цилиндрической формы представлены в таблице 2. Оценка твердости образцов проводилась статическим методом.

В ходе оценки твердости и модуля упругости полученных образцов выявлено, что образец 2 не спекся при заданных параметрах давления и температуры в печи изостатического прессования. Однако стоит отметить, что образец 3 с аналогичным порошковым составом спекся при тех же параметрах спекания. Данный факт может объясняться применением в образце 3 активированного СВЧ-излучением порошка алюминия,

Таблица 1. Исходные порошковые составы материалов

Образец	Состав, масс. %				
	HfB_2	La_2O_3	$Al_{необлуч}$	$Al_{облуч}$	W
1	98	2	–	–	–
2	50	–	30	–	20
3	50	–	–	30	20

Таблица 2. Характеристики полученных керметов и керамики HfB_2

Характеристика	Образец №		
	1	2	3
Масса, гр.	4,53	4,67	4,61
Диаметр, мм	15,38	15,35	15,24
Высота, мм	2,57	5,5	5,22
Объем, $см^3$	0,48	1,02	0,95
Плотность, $гр/см^3$	9,51	4,59	4,83
Модуль упругости E_{IT}, МПа	796915	–	173440
Твердость по Мартенсу *HM*, МПа	21334	–	2907
Температура ГП, °С	2000	750	750

который снизил начальную температуру спекания и увеличил скорость протекания процесса спекания. Плотность образца 3 на 5% выше плотности образца 2, что может обуславливаться усадкой образца во время спекания.

Образец 1 обладает наибольшим значением модуля упругости и твердости, что говорит о низкой пластичности материала и высокой хрупкости. Образец 3 в 4,6 раз более пластичен и в 7,3 раза менее твердый, в сравнении с образцом 1, что в целом характерно для керметов.

Также стоит отметить, что несмотря на существенную потерю твердости и снижения модуля упругости получаемые металлокерамики все еще намного прочнее обычных металлов.

Таким образом, применение СВЧ-активированного нанопорошка алюминия позволяет повысить пластичность получаемого материала, относительно керамических материалов схожего состава, а также снизить температуру и время спекания.

Список литературы

1. *Беспалов В. И. Лекции по радиационной защите: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 695 с.*

СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Д. Т. Толегенов, М. А. Елубай, А. В. Богомолов, Д. Ж. Толегенова
Научный руководитель – д.т.н., профессор ТПУ Т. В. Вакалова

Томский политехнический университет
634050, tolegenov@tpu.ru

В настоящее время на предприятиях горнодобывающей, металлургической, химической, деревообрабатывающей, энергетической, строительных материалов и других отраслей промышленности Казахстана накопилось порядка 22 млрд. тонн отходов. Ежегодно образуется до 400 млн. тонн промышленных отходов и до 20 млн. $м^3$ бытовых, из которых лишь 5 процентов

Таблица 1. Оптимальные технологические параметры и физико-механические свойства образцов пластичного формования из исследуемых композиций

Добавка	Оптимальное содержание добавки, %	Оптимальная температура обжига, %	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа
исходная глина	0	1100	14,4	30,2
красный шлам	10	1100	14,1	44,7
зола-унос	10	1100	15,0	45,3
смесь золы и шлама	5/5	1100	14,8	53,8
металлургический шлак	15	1000	18,5	38,4

идет на переработку от общего объема. В связи с этим в отвалах и шламохранилищах страны накоплено 5,9 млрд. тонн только твердых отходов [1]. Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья при получении различного вида продукции и, прежде всего, строительного назначения.

Целью данной работы явилось исследование отходов химико-металлургического (красного шлама и металлургического шлака) и топливно-энергетического (золы-уноса) комплексов Республики Казахстан как сырьевой добавки в технологии строительной кера-мики.

В качестве основного сырья использовалась глинистая порода Кемертузского месторождения.

Исследуемая зола-унос является низкокальциевой разновидностью кислых зол с повышенным содержанием оксида алюминия (до 26 %) со значительным содержанием стеклофазы и с кристаллической частью, сложенной муллитом, кварцем и железистым минералом в виде гематита.

Вторичный металлургический шлак с АКП «KSP Steel» представляет собой тонкодисперсный порошок серого цвета с повышенным содержанием оксида кальция, представленным портландитом $Ca(OH)_2$, тоберморитом $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$ и двухкальциевым гид-росиликатом γ-$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Железистая составляющая пред-ставлена двухкальциевым ферритом $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

Красный шлам по химическому составу представлен преиму-щественно оксидами кремния, алюминия, железа и кальция, на долю которых приходится более 80 % массы материала, кристаллическая часть которого сложена кальцитом $CaCO_3$, двухкальциевым гидро-силикатом- ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) и шестикальциевым трехкарбонатным гидроалюминатом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$. Железистая состав-ляющая представлена гематитом Fe_2O_3 и магнетитом Fe_3O_4.

Красный шлам, металлургический шлак и зола-унос использовались как добавки в количестве от 10 до 30 %, а также комбинация золы и красного шлама от 10 до 30 % (в равных соотношениях).

Добавки и глина использовались с размером частиц менее 1 мм. Образцы формовались пластичным методом. Высушенные образцы обжигались при 1000–1100 °С с шагом 50 °С с выдержкой при конечной температуре 2 часа.

На обожженных образцах определялись основные физико-механические свойства – усадка, объемная масса, водопоглощение и прочность на сжатие.

Полученные результаты позволили определиться с оптимальными составами керамических масс и параметрами процесса обжига (таблица 1).

Таким образом, использование анализируемых вторичных ресурсов позволило снизить температуру обжига образцов на 100 °С (в случае использования металлургического шлака) и повысить механическую прочность керамических образцов в 1,5–1,8 раза (в случае добавок золы и красного щлама).

Список литературы

1. *Касенов А. Ж., Тлеулесов А. К., Ахметбек А. Н., «Производство бетонов из отходов производства АО «Алюминий Казахстана»», Наука и техника Казахстана, № 1, 61–75 стр., 2018 г.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОВШОВОГО ШЛАКА В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ В ЦЕМЕНТ

Е. В. Турушева

Научный руководитель – к.т.н., профессор С. П. Сивков

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская д. 9, katka1988@mail.ru

На саммите ООН по климату 23 сентября 2019 года был подписан документ, согласно которому 66 стран мира взяли обязательство достичь к 2050 году углеродной нейтральности.

Для долгосрочного развития России в области экологии сокращение выбросов в атмосферу CO_2 также стало одной из основных стратегических целей [1].

Производство портландцемента является тем производством, в процессе работы которого происходит выброс в атмосферу CO_2. В масштабах мировых выбросов это составляет около 5 % [2].

В цементной промышленности снижение выбросов CO_2 в атмосферу можно доточить путем уменьшения доли клинкера в составе цементов. В данной научно-исследовательской работе в качестве материала, замещающего долю клинкера, рассматривается металлургический ковшовый шлак (материал, который не включен в нормативную документацию на производство цемента).

В работе рассматривались два вида металлургического ковшового шлака производства ОАО «Выксунский металлургический завод» и цемент со шлаком ЦЕМ II/В-Ш 42,5Н ГОСТ 31108–2020 (клинкер – 69,6 %, доменный гранулированный шлак – 21,0 %, гипсовый камень – 5,9 %, известняк – 3,5 %).

Металлургический ковшовый шлак – это продукт, который образуется в процессе внепечной обработки стали в ковш-печи (откуда и произошло название «ковшовый шлак») [3]. Материал имеет рыхлую и хрупкую структуру и образуется в виде двух фракций:

1. Пыль, размер фракции которого от 0 до 5 мм. Минералогический состав представлен преимущественно кубической модификацией C_3A (25 %), β-C_2S (20 %) и γ-C_2S (10 %), а химический состав – CaO (46 %), Al_2O_3 (21 %) и SiO_2 (10 %).

2. Молотый, размер фракции которого от 5 до 20 мм (получен в результате резкого охлаждения). Минералогический состав представлен

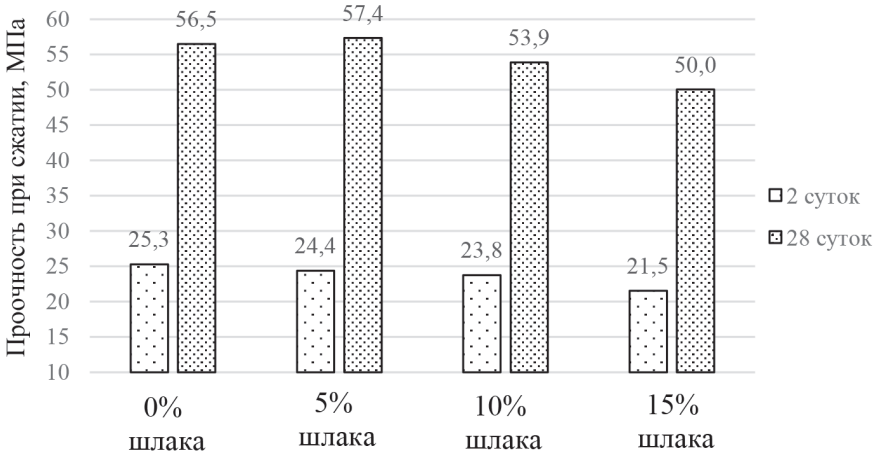


Рис. 1. *Прочность при сжатии ЦЕМ II/В-Ш 42,5Н с добавлением металлургического ковшового шлака (г. Выкса); соотношение двух видов металлургического ковшового шлака: пыль – 80 %, молотый – 20 %*

преимущественно кубической модификацией C_3A (37 %) и β-C_2S (32 %)), а химический состав – CaO (50 %), Al_2O_3 (22 %) и SiO_2 (11 %).

Высокая цементирующая способность данного материала позволяет использовать его в качестве вяжущего компонента в составе цемента.

Смесь двух видов металлургического ковшового шлака (пыль и молотый в соотношении 80 % и 20 % соответственно), измельченная до удельной поверхности по Блейн 4000 см^2/г, добавлялась в разном соотношении в цемент типа ЦЕМ II/В-Ш 42,5Н.

По результатам проведенных испытаний установлено, что добавление металлургического ковшового шлака ожидаемо снижает прочностные характеристики цемента, но незначительно (в возрасте 2 суток максимальное снижение наблюдается лишь на 15 %, в возрасте 28 суток – на 12 % (при добавлении 15 % металлургического ковшового шлака)).

По результатам проведенных испытаний можно сделать предварительные положительные выводы о том, что металлургический ковшовый шлак можно использовать в качестве добавки в цемент, при этом не ухудшая его основные строительно-технические свойства, материал и работа перспективны и требует дальнейших исследований.

Список литературы

1. *Организация объединенных наций [Электронный ресурс]. – URL: https://www.un.org/ru/summits2019/ (дата обращения 01.02.2022 г.).*
2. *Мировая цементная промышленность [Электронныйресурс]. – URL: http://www.perspektivy.info/print.php?ID=142481 (дата обращения 01.02.2022 г.).*
3. *Свенчанский А. Д., Смелянский М. Я. Ч. 2. Дуговые печи. Учебное пособие для вузов, – М.: Энергия, 1970. – 264 с.*

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

Тхет Наинг Мьинт, И. Ю. Бурлов, Мин Хеин Хтет, Хан Тао Ко

Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю. Р. Кривобородов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, E-mail: phaymyint.mgwe@gmail.com

Разнообразие видов строительных объектов и условий их эксплуатации предопределяет необходимость использовать вяжущие со специальными свойствами. В ряду специальных цементов наиболее востребованы высокопрочные, коррозионно-стойкие, безусадочные вяжущие. Создание безусадочных цементов, в основном, базируется на использовании расширяющихся добавок к портландцементу. К таким добавкам относится сульфоалюминатный клинкер, содержащий минералы – сульфоалюминат кальция и белит. Цементы на основе сульфоалюминатного клинкера по скорости твердения и набора прочности могут конкурировать со специальными алюминатными вяжущими [1–3].

Целью работы являлось повышение коррозионной стойкости цементного камня на основе сульфоалюминатного клинкера с добавкой гипса за счет оптимизации соотношения исходных компонентов.

Цементы получали совместным помолом указанных компонентов в шаровой мельнице до дисперсности, характеризуемой $S_{уд.}$ ~320 м^2/кг. Вещественный состав цементов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Вещественный состав цементов

№№ ппп	Наименование цементов	Содержание в %	
		САК	Гипс
1	Контрольный (К1)	100	–
2	1–1	95	5
3	1–2	90	10

Коррозионную стойкость цементов определяли по соотношению прочности цементного камня, приготовленного из цементного теста нормальной густоты, твердевшего в воде и в

Таблица 2. Технические свойства цементов

Цемент	Тонкость помола, R_{008}, %	Расплыв конуса, мм	Прочность, МПа, через сут			
			при изгибе		при сжатии	
			2	28	2	28
К1	7,6	112	13,5	16,8	51,6	80,4
1–1	7,6	112	15,8	19,5	61,8	90
1–2	7,6	112	16,2	22,4	66,4	93

агрессивной среде, в качестве которой служил 5 % водный раствор Na_2SO_4.

Как видно по результатам, прочность исходного цемента на изгиб и сжатие немного меньше прочности цементов с добавкой гипса. Поэтому мы считаем, что в целом добавка гипса активизирует процесс гидратации сульфоалюминатного цемента за счет ускоренного образования гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы.

Об этом также свидетельствует изменение пористости цементного камня (табл. 3). Пористость исследовали методом водопоглощения.

Полученные результаты свидетельствуют, что в цементах с добавкой гипса наблюдается существенное снижение пористости цементного камня. Об этом также свидетельствуют данные электронной микроскопии. Это обеспечивает высокие прочностные показатели и высокую коррозионную стойкость.

Таблица 3. Пористость цементного камня, %

Цемент	2 сут твердения	28 сут твердения
К1	19,1	7,4
1–1	18,3	6,3
1–2	17,8	5,1

Выводы

Таким образом, по данному этапу работы можно сделать следующие выводы, что результаты физико-механических испытаний сульфоалюминатного клинкера с добавкой гипса показывают резкое снижение пористости цементного камня у составов содержащих гипсовый камень. Значительный прирост прочности цементного камня наблюдается на всех стадиях гидратации.

Список литературы

1. *Кривобородов Ю. Р., Самченко С. В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров. – М.: ВНИИЭСМ, 1991. – 55 с.*
2. *Самченко С. В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. – 120 с.*
3. *Кривобородов Ю. Р., Кузнецова Т. В. Специальные цементы: уч. пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 62 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИОННОГО АФФИНАЖА

А. О. Ушаков[1,2], М. Д. Носков[2], А. В. Муслимова[2], А. Д. Истомин[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор отделения ядерно-топливного цикла И. И. Жерин[1]

[1]Томский политехнический университет
634034, г.Томск, пр. Ленина, 30

[2]Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, г.Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, su96.su96.su96@mail.ru

Одним из эффективных способов очистки урана от примесей является применение каскада экстракционных колонн, состоящего из колонн экстракции, промывки, реэкстракции и регенерации [1]. Важной задачей является увеличение производительности каскада экстракционных колонн при сохранении эффективности протекания процесса экстракционного аффинажа.

В данной работе была поставлена цель определить максимальное значение расхода водной фазы, при котором сохраняется эффективность экстракционного аффинажа урана. Проведение исследования осуществлялось путем моделирования процесса экстракционного аффинажа в четырехколонном каскаде с использованием разработанного в СТИ НИЯУ МИФИ специализированного программного обеспечения «КАСКАД» [2].

В проводимых исследованиях производились изменения расхода водной фазы во входящем в первую экстракционную колонну потоке в пределах от 2,5 до 12 м^3/ч. Расход органической фазы на входе в данную экстракционную колонну был постоянен и равнялся 11 м^3/ч.

Допустимое значение концентрации урана в водно-хвостовом растворе не должно было превышать 2 г/л.

Были сняты показания по изменению концентрации урана в водно-хвостовом потоке первой экстракционной колонны при расходе органической фазы в 11 м^3/ч. По результатам полученных данных был сделан вывод, что допустимая область изменения расходов водной фазы лежит в пределах от 3 до 3,5 м^3/ч, а также отражены моменты времени, когда происходит проскок урана в водно-хвостовой раствор (превышение допустимого значения содержания урана в водно-хвостовом растворе) при расходах водной фазы в 3,5; 4 и 8 м^3/ч.

Для определения предельного значения расхода водной фазы были построены дополнительные графики (рис. 1), проанализировав которые

Таблица 1. Степени извлечения урана

Соотношения О : В, м^3	C_0, г/л	$C_к$, г/л	α, %
11 : 3	300	0,78	99,93
11 : 3,2	300	1,64	99,84
11 : 3,5	300	15,55	98,29
11 : 4	300	44,63	94,02
11 : 8	300	158,52	55,10

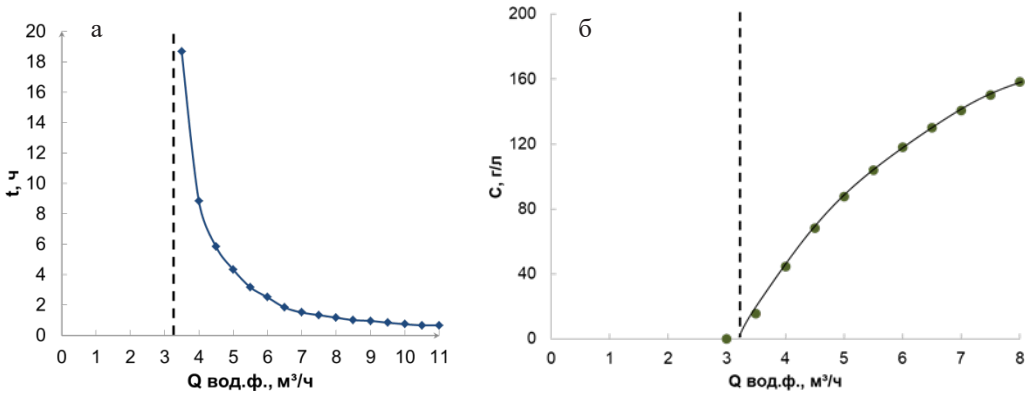


Рис. 1. *Определение предельного значения расхода водной фазы*

а – зависимость момента проскока урана в водно хвостовой раствор от расхода водной фазы на входе в первую колонну; б – зависимость концентрации урана от расхода водной фазы на входе в первую колонну

можно сделать вывод, что предельное значение расхода водной фазы будет составлять 3,2 м^3/ч.

Также был произведен расчет степеней извлечения урана для различных соотношений органической и водной фаз (таблица 1), подтверждающий информацию полученную с графиков (рис. 1). Наиболее высокие значений степени извлечения наблюдаются для соотношений 11 : 3 и 11 : 3,2.

На основе результатов проведенного исследования установлены максимальное допустимое значение расхода водной фазы при расходе органической фазы в 11 м^3/ч, при котором сохраняется эффективность работы экстракционного каскада. Данное значение составляет 3,2 м^3.

Список литературы

1. *Кафаров В. В., Мешалкин В. П. Анализ и синтез химико-технологических систем: Учеб. для вузов. – М.: Химия, 1991. – 432 с.*
2. *Носков М. Д., Истомин А. Д., Матюха В. А. и др. // Известия Томского политехнического университета, 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 139–146.*

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ПИРИТНЫХ ОГАРКОВ

Т. Е. Фролова, А. А. Смороков
Научный руководитель – к.т.н., доцент ИЯТШ ТПУ А. С. Кантаев

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, tef1@tpu.ru, wolfraum@yandex.ru

Основным методом производства серной кислоты является контактный метод, основанный на каталитическом окислении диоксида серы до триоксида с последующим получением серной кислоты. Наиболее распространенным сырьем для получения диоксида серы на данный момент является элементная сера. До недавнего времени основным сырьем для производства SO_2 являлся пиритовый концентрат, в основной своей массе представляющий сульфид железа, при сжигании которого образуется диоксид серы и пиритный огарок, преимущественно представляющий собой смесь оксидов железа и попутных примесей [1, 2].

На данный момент в России накоплено более 50 миллионов тонн пиритных огарков. При этом они содержат цветные и благородные металлы (золото, серебро, медь, цинк и др.). Так же в состав входят токсичные элементы, такие как сурьма, кадмий и мышьяк [3].

Основным компонентом пиритных огарков является железо. Помимо железа в химический состав концентрата входят оксиды кремния, алюминия, кальция, магния и др.

Одним из наиболее реальных применений пиритных огарков является производство чугуна и стали с попутным извлечением соединений цветных металлов. Прямое использование огарков в металлургии затруднительно ввиду присутствия ряда примесей, усложняющих пирометаллургическое производство (кремний, медь, цинк, мышьяк и др.). Разработка способа удаления данных примесей позволит получить продукт, который может быть использован в металлургии. При этом решится вопрос ликвидации полигонов данного рода отходов.

В данной работе предложен селективный метод обескремнивания пиритных огарков фтораммониевым соединением. В качестве фторирующего агента используют водный раствор гидродифторида аммония [4].

При обескремнивание пиритного огарка протекают следующие реакции:

$$Fe_2O_3 + 6NH_4HF_2 \rightarrow 2(NH_4)_3FeF_6 + 3H_2O \quad (1)$$

$$SiO_2 + 4NH_4HF_2 \rightarrow \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 2NH_4F + 2H_2O \quad (2)$$

$$Al_2O_3 + NH_4HF_2 \rightarrow 2(NH_4)_3AlF_6 + 3H_2O \quad (3)$$

$$CaO + NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + NH_3 + H_2O \quad (4)$$

$$MgO + NH_4HF_2 \rightarrow MgF_2 + NH_3 + H_2O \quad (5)$$

В результате экспериментов было определены оптимальные условия обескремнивания. Концентрация NH_4HF_2 при этом составляет 40 %, продолжительность – 4 ч, температура – 90 °С. При этом более 88 % кремния переходит в раствор. В ходе выщелачивания отмечен частичный переход меди и цинка в раствор, что позво-

ляет снизить присутствие данных примесей в твердом остатке.

Полученный твердый остаток был повергнут пирогидролизу для удаления фтора и остаточного кремния. В ходе пирогидролиза также удаляются примеси мышьяка и сурьмы. Полученный в ходе процесса пирогидролиза продукт направляется на магнитную сепарацию с целью получения магнетитового концентрата и концентрата цветных металлов.

Реализация данного процесса в промышленных условиях видится перспективной, так как используются достаточно низкие температуры (менее 100 °С), что, помимо невысоких расходов на энергетику, позволяет использовать пластиковой оборудование, выполненное из недорогого материала (полиэтилен, полипропилен). Подобный метод может быть использован для обескремнивания для различного типа сырья со значительным содержанием диоксида кремния, не позволяющего проводить переработку данного материала классическими методами, широко используемыми в промышленности.

Список литературы

1. *Производство серной кислоты контактным методом // Студопедия: [сайт], 2014. – URL: https://studopedia.su/.*
2. *Амелин А. Г. Технология серной кислоты: учеб. Пособие / А. Г. Амелин. – 2-е изд., прераб. – М., Химия, 1983. – 360 с.*
3. *Хлорирующий обжиг пиритных огарков // Все о металлургии: [сайт], 2015. – URL: https://metal-archive.ru/.*
4. *Смороков А. А., Кантаев А. С., Брянкин Д. В., Миклашевич А. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2022. – Т. 65. – № 2. – С. 127–133.*

АВТОКЛАВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ФАЗ

Д. С. Хабарова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. Н. Тупикова; д.т.н., профессор И. А. Платонов

ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева»
443086, г.Самара, Московское шоссе, 34, daria.s.khabarova@gmail.com

В нефтехимической и химической промышленности, энергетике, для решения задач охраны окружающей среды широко применяются нанесенные катализаторы, в состав которых входят металлы платиновой группы. Однако из-за их высокой стоимости, актуальными являются исследования, направленные на снижение содержания платиновых металлов в катализаторах с сохранением высоких эксплуатационных характеристик. Данная цель может быть достигнута путем введения добавок-промоторов или изменением состояния каталитически активного металла в результате модифицирования способа получения катализатора.

В работах новосибирских исследователей [1–3] показано, что для получения многокомпонентных катализаторов методом пропитки удобными и эффективными соединениями-предшественниками являются двойные комплексы, из которых в процессе твердофазного разложения формируются целевые каталитические фазы. Реакции с участием подобных соединений в гидротермальных условиях аналогичны по механизму промежуточных стадий и составу конечных продуктов. Но автоклавные технологии позволяют проводить процесс в мягких условиях и сократить число технологических операций. В автоклавных условиях металлы платиновой группы из растворов их аммиачных комплексов, восстанавливаются до металлического состояния [4, 5]. Двойные комплексы платины и одного из цветных металлов (кобальта, никеля, хрома) восстанавливаются до каркасных оксидных частиц цветного металла и металлической платины осажденной на них [6].

Целью данной работы являлось получение нанесенных каталитических фаз из растворов комплексных соединений в автоклавных условиях, подбор оптимальных условий и исследование их свойств.

В работе использовали двойные комплексные соединения, а также различные комбинации аммиакатов платиновых (Pt, Pd) и цветных (Ni, Co, Cr) металлов. В качестве варьируемых пара-

метров исследовали условия получения и соотношение ключевых металлов.

С использованием оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой были определены полнота разложения исходных комплексов в растворах и химические составы, образующихся в процессе термолиза твердых фаз. При оптимальных условиях степень превращения комплексных соединений превышает 95 %. Продукты термолиза представляют собой порошки преимущественно черного или серого цвета размером несколько мкм, включающие оксидные фазы цветных металлов и платиновые металлы в металлическом состоянии, что было установлено методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским анализом и рентгенофазовым анализом.

Автоклавным методом каталитические фазы были нанесены на металлические носители, в качестве которых использовали стружку из нержавеющей стали и блочный материал с варьируемой порозностью «металлорезина» из нихрома. Содержание платинового металла составляло 0,1 % от массы носителя.

Каталитические свойства образцов исследовали в реакции полного окисления пропана в проточном реакторе изотермического типа. Газовую смесь анализировали на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором и насадочной колонкой, заполненной оксидом алюминия.

Активность металл-оксидных катализаторов сравнивали с платиновым образцом, полученным на тех же носителях в аналогичных условиях.

Было показано, что введение оксидного компонента позволяет уменьшить содержание благородного металла в катализаторе и стабилизировать его состояние в высокотемпературных процессах.

Список литературы

1. *Печенюк С. И., Домонов Д. П. // Ж. структурной химии, 2011. – № 2. – С. 419–435.*
2. *Печенюк С. И., Семушина Ю. П., Кузьмич Л. Ф. Ж. физической химии, 2016. – Т. 90. – № 1. – С. 22–27.*
3. *Потемкин Д. И., М. В. Конищева, А. В. Задисенец // Кинетика и катализ, 2018. – Т. 59. – № 4. – С. 499–505.*
4. *Belousov O. V., Sirotina A. V., Belousova N. V. // J. of Siberian Federal University Engineering & Technologies, 2014. – V. 2. – № 7. – P. 138.*
5. *Тупикова Е. Н.: дис. ... канд. хим. Самара: СГАУ, 2003. – 175 с.*
6. *Tupikova E. N., Platonov I. A., Khabarova D. S. // J. Kinetics and catalysis, 2019. – V. 60. – № 3. – P. 366–371.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН $(NH_4)_2SiF_6$ И $(NH_4)_2TiF_6$ МЕТОДОМ ДСК

А. А. Хрусталева

Научный руководитель – к.т.н., доцент А. С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, aah46@tpu.ru

Одним из важных параметров для переработки исходного сырья является теплоемкость входящих в состав веществ, которая определяет количество тепла, подводимое к веществу для его нагрева.

Для определения теплоемкости в данной работе использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Этим методом определялась теплоемкость $(NH_4)_2TiF_6$, а в качестве вещества сравнения использовался $(NH_4)_2SiF_6$.

При анализе ДСК следует использовать чистые вещества, для очистки использовали метод перекристаллизации за счет удаления части растворителя. Навески исходных порошков $(NH_4)_2SiF_6$ и $(NH_4)_2TiF_6$ в количестве 29,171 и 30,179 г, растворили в дистиллированной воде. Растворы грели для испарения части растворителя, затем охлаждали до выпадения кристаллов. Раствор фильтровали, осадок сушили в микроволновой печи, для удаления остаточной влажности. Сухие кристаллы $(NH_4)_2SiF_6$ и $(NH_4)_2TiF_6$

Таблица 1. Удельное количество тепла при интегрировании кривых ДСК

Вещество	Атмосфера процесса	Скорость нагревания, °С/мин		
		10	15	20
		Удельное количество тепла, Дж/г		
$(NH_4)_2SiF_6$	Air	1007,0	227,0	654,8
	Ar	1294,0	1124,0	1113,0
$(NH_4)_2TiF_6$	Air	1386,0	1389,0	1087,0
	Ar	1315,0	1187,0	886,3

Таблица 2. Результат расчета теплоемкости

Вещество	Атмосфера процесса	Скорость нагревания, °С/мин		
		10	15	20
		Теплоемкость, Дж/кг•К		
$(NH_4)_2SiF_6$	Air	1901,69	463,69	1339,52
	Ar	2581,24	2195,31	4661,78
$(NH_4)_2TiF_6$	Air	2599,40	4265,71	3272,62
	Ar	2328,92	2012,75	1639,78

упаковывали в сухом бюксе в количестве 22,389 и 4,285 г. соответственно.

ДСК проводилось при нагревании образцов до 500 °С в атмосфере воздуха и аргона при разных скоростях нагрева.

Значения удельного количества тепла образцов в результате интегрирования кривых ДСК представлены таблице 1.

По данным анализа рассчитана теплоемкость по формуле 1:

$$Cp = \frac{Q}{T}, \text{ Дж/(г•К)}; \quad (1)$$

где Ср – теплоемкость вещества, Дж/г•К, Q – количество тепла, Дж/г, Т – температура, К. Результаты расчета теплоемкости представлены в таблице 2.

Среднее значение теплоемкости для $(NH_4)_2SiF_6$ равно 2004,44 Дж/кг•К, а для $(NH_4)_2TiF_6$ составило 2145,21 Дж/кг•К. Из источника [1] теплоемкость $(NH_4)_2SiF_6$ равняется 1391,52 Дж/кг•К. При сравнении полученной и справочной величины можно сказать, что экспериментальное значение имеет погрешность 40 %. Таким образом, можно говорить о погрешности определения теплоемкости $(NH_4)_2TiF_6$ в 40 %. Значит теплоемкость $(NH_4)_2TiF_6$ составит 1201,00 Дж/кг•К.

Расчет энтальпии проводился по формуле 2:

$$\Delta H = Cp \cdot (T_2 - T_1), \text{ кДж/кг}; \quad (2)$$

где ΔН – энтальпия вещества, кДж/кг, Ср – теплоемкость вещества, Дж/кг•К, $T_{2,1}$ – значение конечной и начальной температуры на участке интегрирования, К. При статистической обработке расчитаны средние значения энтальпии веществ для $(NH_4)_2SiF_6$ и $(NH_4)_2TiF_6$, которые составили 288,46 и 437,26 кДж/кг.

В результате работы получены кривые ДСК, значения теплоемкости и энтальпии, которые для $(NH_4)_2SiF_6$ составили 2145,21 Дж/кг•К и 288,46 кДж/кг, для $(NH_4)_2TiF_6$ составили 2004,44 Дж/кг•К и 437,26 кДж/кг. С учетом погрешности Ср ($(NH_4)_2TiF_6$) = 1201,00 Дж/кг•К.

Список литературы

1. *Кипер Р. А. Свойства веществ: Справочник по химии. – Хабаровск, 2013. – 1016 с.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК ПРИ СИНТЕЗЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

И. Н. Цымбалист
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Р. Н. Румянцев

Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, Шереметевский пр.,7, tsymbalist.iria@yandex.ru

С каждым годом в мире всё больше повышается спрос на топливо, и остро встает вопрос о переходе на альтернативные источники энергии [1]. Одним из вариантов такого перехода можно считать введение в топливо различных добавок. В настоящее время всё более широкое применение в этой области находит метанол и третбутиловый эфир, производимый на его основе [2].

Метанол служит ценным сырьём для производства диметилового и диэтилового эфиров, муравьиной и уксусной кислот, а также многих других продуктов органического синтеза [3]. На современном крупнотоннажном производстве метанол получают из синтез-газа с использованием $CuO–ZnO–Al_2O_3$ катализаторов. Основными фирмами производителями данных катализаторов являются британская фирма Johnson Matthey, датская Haldor Topsoe и швейцарская Clariant. Катализаторы этих фирм используют на крупнейших заводах по получению метанола в России и мире. В России рынок катализаторов синтеза метанола практически не представлен, а существующие аналоги существенно уступают зарубежным по ряду характеристик.

$CuO–ZnO–Al_2O_3$ катализаторы производят методом осаждения, однако этот метод имеет ряд существенных недостатков: многостадийность процесса получения, необходимость строгого контроля параметров осаждения, наличие большого числа газовых выбросов и сточных вод. Поиск методов производства $CuO–ZnO–Al_2O_3$ катализаторов синтеза метанола, основанных на методах ресурсо- и энергосбережебия является актуальной задачей как с научной, так и с практической точки зрения в части импортозамещения.

Одним из перспективных способов получения катализаторов такого рода является механохимический синтез (МХС). Преимуществами метода МХС являются возможность использования сухих порошков и, как следствие, исключение использования растворителей, что в свою очередь приводит к снижению стадийности и увеличению экологичности процесса получения катализатора.

Целью данного исследования является изучение возможности применения МХС для получения $CuO–ZnO–Al_2O_3$ катализаторов для синтеза метанола. В ходе работы приготовлены образцы $CuO–ZnO–Al_2O_3$ катализаторов, проведен комплексный анализ физико-химических и каталитических свойств, которые были сопоставлены с промышленным аналогом. Синтез осуществляли путем совместной механохимической активации (МА) в ролико-кольцевой вибрационной мельнице смеси нитратов меди, цинка, алюминия и карбоната аммония в течение 10, 15, 30 и 60 минут, с последующей сушкой и прокаливанием полученных прекурсоров.

Для исследования свойств катализаторов применяли следующие методы: метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализ (РСА), сорбционный анализ определения удельной поверхности по методу БЭТ, ИК-спектроскопия, хроматографический метод определения состава продуктов реакции синтеза метанола, а также метод термопрограмированного восстановления.

Из полученных изотерм адсорбции-десорбции азота было установлено, что наибольшая удельная площадь поверхности катализатора составила $71,4 \pm 2,4$ м^2/г, причем с увеличением времени МХС удельная площадь поверхности возрастает с $35,4 \pm 1,3$ м^2/г (10 мин МА) до $71,4 \pm 2,4$ м^2/г (60 мин МА). По данным РФА установлено, что катализатор состоит из фаз оксидов меди и цинка, а также медьцинкового твердого раствора и имеет развитую мезопористую структуру. Образец полученный после 60 мин МА обладает самой высокой каталитической активностью и селективностью в реакции синтеза метанола. Свойства полученного катализатора сопоставимы с промышленным аналогом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, https://rscf.ru/project/21-73-10210/ и использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).

Список литературы

1. *Luyben W. L. // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. – V. 49. – № 13. – P. 6150–6163.*
2. *Steinhauer B., Kasireddy M. R., Radnik J., Martin A. // Applied Catalysis A: General, 2009. – V. 366. – № 2. – P. 333–341.*
3. *Baltes C., Vukojevic S., Schuth F. // J. Catal., 2008. – V. 258. – P. 334–344.*

ИЗМЕНЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ЦВЕТА ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА СПЛАВЕ Д16 СПОСОБОМ ПЭО В ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ, С УВЕЛИЧЕНИЕМ ИХ ТОЛЩИНЫ

Чан Ван Туан
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Г. Ракоч
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 4, tuanmanu1993@gmail.com

Способы плазменно-элекролитического оксидирования (ПЭО) позволяют получать на изделиях из алюминиевых сплавов защитные декоративные покрытия [1, 2]. Действительно, после проведения процессов ПЭО сплава Д16 в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л технического жидкого стекла ($Na_2O \cdot 2{,}9SiO_2 \cdot 18H_2O$), цвет покрытия с увеличением толщины изменяется от светлого (~17 мкм) до темного (~48 мкм) серо – коричневого, а затем (~82 мкм) становится не явно бело – коричневым (рис. 1).

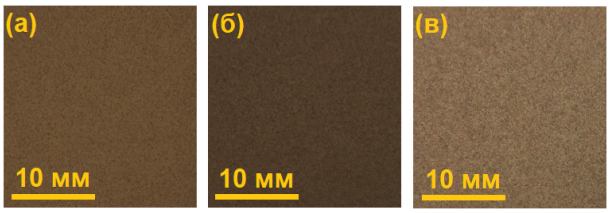


Рис. 1. *Внешний вид покрытий, полученных методом ПЭО, средняя толщина которых, приблизительно: а) – 17; б) – 48; в) – 82 мкм*

Такое изменение цвета покрытий в значительной степени зависит не только от толщины покрытия, основного легирующего компонента (Cu) в сплаве, но и от механизмов формирования покрытий. Первоначально рост покрытий происходит в основном вследствие окисления металлической основы, а с увеличением длительности протекания процесса ПЭО возрастает доля формирования покрытия по термохимическому механизму с преобразованием полианионов $n[Si_xO_y]^{m-}$, находящихся в электролите, до SiO_2 [2, 3].

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что основой покрытий является γ-Al_2O_3. Однако в них содержится и высокотемпературная модификация оксида алюминия (α-Al_2O_3). Последнее обусловливает высокую микротвердость (до 2000 HV) ПЭО-покрытий и их износостойкость.

ПЭО-покрытия, сформированные на сплаве Д16, являются двухслойными. Из микрофотографий поперечных шлифов, приведенных на рисунке 2, отчетливо видно, что в сформированных покрытиях толщиной ~17; ~48 мкм имеются крупные пустоты (размеры некоторых пустот достигают 36×15 мкм), которые являются, как бы инертными метками, указывающими на то, что с увеличением длительности протекания процесса ПЭО под их внешними слоями интенсивно происходит рост внутреннего слоя покрытия. Однако с увеличением длительности протекания процесса ПЭО происходит закрытие большей части этих пустот или уменьшение их размеров (рис. 2). Последнее обусловлено тем, что при протекании процессов ПЭО в гальваностатическом режиме все большая часть энергии расходуется на реализацию микроразрядов под внешними слоями покрытий и, как следствие, увеличивается скорость заполнения пор оксидом алюминия. Действительно, с достижением средней толщины покрытия приблизительно 82 мкм практически полностью исчезают крупные поры, разделяющие внутренние и внешние слои покрытий (рис. 2).

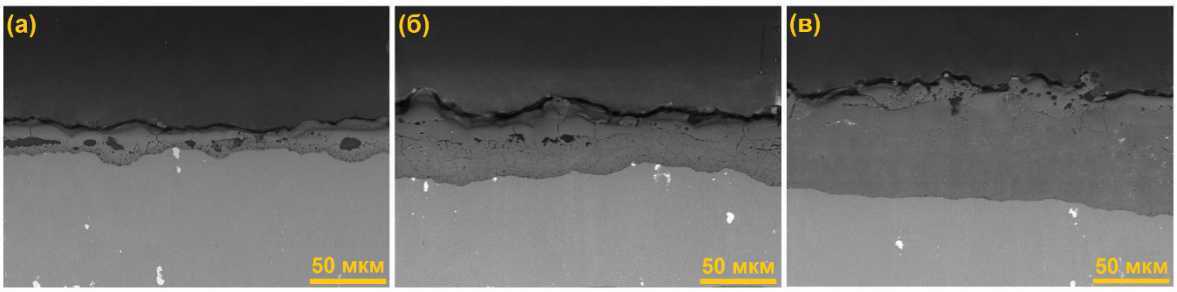


Рис. 2. *СЭМ изображения поперечных шлифов покрытий, полученных методом ПЭО, средняя толщина которых, приблизительно: а) – 17; б) – 48; в) – 82 мкм*

Список литературы

1. *Ракоч А. Г., Гладкова А. А., Дуб А. В. Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. – М.: Издательство Дом МИСиС, 2017. – 160 с.*
2. *Ракоч А. Г., Дуб А. В., Гладкова А. А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. – М.: Старая Басманная, 2012. – 495 с.*
3. *Черненко В. И., Снежко Л. А., Папанова И. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. – Л.: Химия, 1991. – 128 с.*

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

О. В. Черемисина, А. Т. Федоров
Научный руководитель – д.т.н., заведующий кафедрой физической химии О. В. Черемисина
ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2, rectorat@spmi.ru.

Недостаток рудных месторождений редкоземельных металлов с учетом значительного роста потребности в продуктах на их основе вынуждает исследователей искать альтернативные источники лантаноидов. Одним из таких источников является фосфогипс.

Фосфогипс – крупнотоннажный отход переработки апатитового концентрата, образующийся при сернокислотной переработке апатита в процессе производства фосфорной кислоты. Сейчас в России накоплено более 150 млн тонн фосфогипса, при этом его ежегодное производство составляет 10–15 млн тонн. Отвалы фосфогипса занимают значительные земельные площади, загрязняя почву и грунтовые воды растворимыми соединениями фтора и фосфора. Кроме этого, фосфогипс содержит существенное количество примесей, среди которых есть и редкоземельные металлы (до 1 %) [1].

В фосфогипсе со структурой $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ редкоземельные металлы присутствуют как в водорастворимой, так и в трудноизвлекаемой форме, изоморфно сокристаллизованной с гипсом. Кроме того, часть РЗМ может входить в состав двойных сульфатов. Поэтому превалирующими методами их извлечения являются химические, основанные на использовании различных минеральных кислот в качестве выщелачивающих агентов [2].

С учетом результатов проведенных исследований можно констатировать, что поиск эффективных методов активации выщелачивания, повышающих степень извлечения РЗМ из отвалов фосфогипса, является по-прежнему актуальной задачей. Выявлению таких методов и условий их предварительного воздействия на полученный по дигидратной технологии фосфогипс для интенсификации процесса выщелачивания редкоземельных металлов посвящена настоящая работа.

В работе использованы два типа образцов фосфогипса. Одни получены в результате осаждения мелкодисперсного сульфата кальция, содержащего РЗМ, из производственных растворов фосфорной кислоты с массовой долей P_2O_5 26–28 % Балаковского филиала АО «Апатит» группы «ФосАгро» после хранения в течение 6 лет и более. Другие отобраны непосредственно из отвалов лежалого фосфогипса Кировского филиала АО «Апатит».

Выщелачивание проводили в течение 4 ч при соотношении Т:Ж=1:10, температуре 50 °С и скорости перемешивания 200 мин$^{-1}$, за исключением экспериментов с использованием ультразвука, обеспечивающим нагревание до 50 °С и перемешивание под воздействием ультразвуковых полей.

Выщелачивание при обработке ультразвуком с частотой 35 кГц и номинальной мощностью 50 Вт проводили в ванне, куда помещали образец массой 5,0 г вместе с раствором соответствующего выщелачивающего агента. В работе также использовали метод нейтронной активации. Образцы фосфогипса массой 20 г ставили в специальную инертную камеру, через которую в течение заданного времени пропускали поток холодных нейтронов. После окончания воздействия образцы извлекали из камеры и подвергали выщелачиванию.

Установлено, что длительное хранение фосфогипса в отвалах приводит к уплотнению материала и необратимому закреплению РЗЭ в плотноупакованной кристаллической решетке сульфата кальция, что затрудняет извлечение РЗМ при выщелачивании. Термообработка, приводящая к дегидратации дигидрата сульфата кальция, существенно снижает степень извлечения целевых компонентов и эффективность использования выщелачивающих агентов.

Присутствие кристаллизационной воды обеспечивает эффективность ионообменных и химических взаимодействий с участием РЗЭ. Поэтому интенсифицировать процесс выщелачивания РЗМ возможно путем физико-химического воздействия на материал, приводящего к структурному нарушению кристаллической решетки гипса без удаления химически связанной воды.

Список литературы

1. *Федоров А. Т. Разделение редкоземельных металлов методом экстракции на индивидуальные компоненты в процессе переработки апатитового концентрата. [Текст]: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02: защищена 25.09.20: утв. 30.10.20 / Федоров Александр Томасович. – СПб., 2020. – 159 с. – Библиогр.: С. 134–152. – 01010247698.*
2. *Черемисина О. В. Интенсификация выщелачивания редкоземельных металлов из фосфогипса / О. В. Черемисина, В. В. Сергеев, А. Т. Федоров, В. Ю. Михеева // Обогащение Руд, 2021. – № 5. – С. 46–52.*

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

А. О. Чернышов

Научный руководитель – д.т.н., профессор НОЦ Кижнера Т. С. Петровская

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, tpu@tpu.ru

При некоторых заболеваниях, например при остеосаркоме, и серьёзных травмах кости требуется удаление поражённого участка ткани, на место которого устанавливается имплантат. К материалу имплантата предъявляется ряд требований, которые определяются его назначением. Прежде всего, это биосовместимость, отсутствие аллергических, воспалительных и иных негативных реакций. К другим требованиям относятся биоактивность, способность к остеоинтеграции и комплекс физико-механических характеристик. Этим требованиям отвечают материалы, содержащие фосфаты кальция, преимущественно гидроксиапатит.

Характерной особенностью травм кости является их многообразие и непредсказуемость формы. Поэтому при разработке материала необходимо иметь в виду возможные технологические решения производства имплантатов. Исследования последних десятилетий показали перспективность аддитивных технологий, в частности, 3D печати.

Целью данной работы является определение условий получения гидроксиапатита и других фосфатов кальция, определяющих био-

активность получаемых композиционных материалов.

Гидроксиапатит (ГАП) и другие фосфаты кальция получают различными методами, включая высокотемпературный твердофазный синтез, жидкофазное осаждение (в т. ч. и биомиметическое), золь-гель метод и др. В настоящей работе исследуются широко апробированный метод осаждения ГАП из водных растворов солей и относительно новый золь-гель метод. Одной из задач является сравнение их эффективности в получении смеси ГАП и фосфатов кальция с заданными структурно-химическими характеристиками.

В работе использованы реактивы марок хч: карбонат кальция, нитрат кальция (тетрагидрат), гидроксид натрия, агар-агар, растворы ортофосфорной кислоты, аммиака, гидрофосфата аммония. Синтез фосфатов кальция проводился по трём схемам. Первая схема включает в себя обжиг карбоната кальция при температуре 900 °С, гашение водой свежеполученной извести, титрование получившегося раствора ортофосфорной кислотой и последующую сушку [1]. Вторая схема предусматривает смешивание раствора тетрагидрата нитрата кальция с агар-агаром, раствором гидрофосфата аммония при pH 10–11, воздействие СВЧ мощностью 110 Вт, остаивание. Последующую фильтрацию, сушку при 100 °С, прокалку при 400 °С. Третья схема предполагает смешивание раствора тетрагидрата нитрата кальция и ортофосфорной кислоты в пропорции соблюдения отношения Ca/P = 1,6–1,7, термостатирование при 37 °С и pH 7, выдержку, центрифугирование и сушку на воздухе [2]. Временной параметр варьировался.

Фазовый состав продуктов синтеза определялся методом рентгенофазового анализа (РФА), удельная поверхность газоадсорбционным методом, истинная плотность пикнометрическим методом. Морфология осадков, отношение Ca/P исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Продукты синтеза представляют собой светло-бежевые, почти белые плотные осадки. Основными фазами осадков по данным РФА являются гидроксиапатит кальция, трикальция фосфат, дикальций фосфат и монокальций фосфат, аморфная фаза. Плотность осадков варьируется от 2,5 до 3,2 кг/дм^3. Выход по реакциям, дисперсность осадков и их удельная поверхность определяется составом прекурсоров и условиями синтеза.

Список литературы

1. *Голощапов Д. Л. [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы, 2011. – Т. 13. – № 4. – С. 427–441.*
2. *Буланов Е. Н. Получение и исследование наноструктурированных биосовместимых материалов на основе гидроксиапатита. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2012. – 103 с.*

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО $Ti_{1-x}Fe_xO_2$

Ю. Д. Чувило
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. В. Федорова
Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Петродворец, Университетский пр., 26, st087011@student.spbu.ru

В настоящее время диоксид титана привлекает большое внимание исследователей благодаря его высокой каталитической и сорбционной способности, устойчивости и низкой стоимости. В зависимости от условий синтеза диоксид титана образует три основные полиморфные модификации: анатаз, рутил и брукит [1]. Наиболее хорошо изученной и интересной с практической точки зрения является модификация анатаза. Это метастабильная модификация, которая необратимо переходит в рутил при температуре от 400 °С до 1000 °С [2]. Такой широкий диапазон температур возникает из-за многообразия способов получения диоксида титана, поэтому исследование условий стабилизации различных модификаций TiO_2 при введении в структуру атомов других элементов в настоящее время является весьма актуальным. Гетеровалентное

допирование атомов титана является одним из эффективных способов воздействия на структурные характеристики диоксида титана, влияющие на физико-химические свойства материала [3].

В работе исследуются состояние и структурные характеристики чистого диоксида титана и диоксида титана, допированного атомами железа в различных концентрациях – 10, 15, 20, 25 мол. %.

Чистый диоксид титана, а также диоксид титана, допированный атомами железа, получали золь-гель методом. В качестве исходных реагентов использовали: титан четыреххлористый квалификации «осч», изопропиловый спирт квалификации «хч», безводный хлорид железа (III) (имп), аммиак водный 25 % квалификации «чда».

Для получения диоксида титана, допированного атомами железа, согласно методике синтеза, в изопропиловый спирт при постоянном перемешивании добавляли тетрахлорид титана. Для нейтрализации образующейся соляной кислоты в раствор по каплям добавляли раствор аммиака. При этом важно было не допустить образования $Ti(OH)_4$ до введения в раствор соли железа. Далее в раствор добавляли необходимые количества $FeCl_3$, предварительно растворенные в изопропиловом спирте. Стакан с полученным веществом оставляли кристаллизоваться при температуре 50–60 °С в течение нескольких дней. Полученный мелкодисперсный осадок отделяли декантацией, промывали 3–4 раза водой и прокаливали в муфельной печи при температуре 300 °С в течение 6 часов. Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, полнопрофильного анализа методом Ритвельда, сканирующей электронной микроскопии, ядерной гамма-спектроскопии, магнитной восприимчивости.

В результате рентгенофазового анализа было установлено, что все образцы кристаллизуются в кристаллической структуре анатаза. Дифрактометрия высокого разрешения с уточнением структурных особенностей методом полнопрофильного анализа Ритвельда показали существование в образцах диоксида титана, допированных атомами железа, двух фаз – хорошо окристаллизованной тетрагональной фазы анатаза I41/amd и мелкодисперсной моноклинной фазы C2/m. На дифрактограммах чистого диоксида титана, полученного в тех же условиях, обнаруживается одна хорошо окристалллизованная фаза анатаза.

С помощью ядерной гамма-спектроскопии установлено трехвалентное состояние атомов железа в двух различных геометрических окружениях. Этот факт может быть объяснен вхождением атомов железа в структуру анатаза и в моноклинную структуру, обнаруженные в результате рентгенодифракционных исследований образцов.

Измерения магнитной восприимчивости образцов проводились в температурном диапазоне 80–293 К при рабочих частотах 1,4 и 15 кГц. На основании полученных экспериментальных значений удельной магнитной восприимчивости рассчитаны величины парамагнитной составляющей и эффективного магнитного момента. Установлено, что в исследуемых образцах железо стабилизируется только в трехвалентном состоянии, что коррелирует с данными ЯГР.

При помощи изображений, полученных сканирующей электронной микроскопией, удалось обнаружить на поверхности образцов наноразмерные частицы двух форм – шарообразные и тетрагональные.

Все исследования полученных образцов проводились на оборудовании Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Список литературы

1. *Jing Xu, Min Sun, Yinmei Mi, Lifang Xu // Chemical Physics Letters, 2021. – V. 778. – № 138771. – P. 1–7.*
2. *Dorian Hanaor, Charled Sorrell // Journal of Materials Science, 2011. – V. 46. – № 4. – P. 855–874.*
3. *Renhui Zhang, Qing Wang, Jun Liang, Qiang Li, Jianfeng Dai, Weixue Li // Physica B: Condensed Matter, 2012. – V. 407. – № 14. – V. 2709–2715.*

ИССЛЕДОВАНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ Ст3 В КИСЛОТНЫХ СОСТАВАХ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ДОБЫВАЮЩИХ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН

Е. А. Шалева

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель ХФ НИ ТГУ, с.н.с. ИХН СО РАН В. В. Козлов

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, vshalea43@gmail.com

От состояния призабойной зоны скважины существенно зависит эффективность разработки месторождений в процессе ее эксплуатации. С целью интенсификации и восстановления производительности скважин применяется метод кислотной обработки, способствующий улучшению их фильтрационных свойств за счет растворения породы коллектора и образования новых сетей микроканалов, по которым нефть может проникать к забою. Это позволяет поддерживать темпы отбора нефти на запланированном уровне в течение продолжительного периода времени [1].

Основным принципом обработки является закачка кислотных составов в призабойную зону добывающих скважин. Использование метода эффективно в карбонатных коллекторах, так как в результате взаимодействия кислот с карбонатной породой восстанавливается первоначальная проницаемость пласта и образуется углекислый газ, за счет растворения которого снижается вязкость нефти. В случае с терригенным коллектором кислотные обработки менее эффективны, так как порода коллектора в малой степени реагирует с кислотами [2]. Для кислотных обработок применяют растворы соляной, плавиковой, уксусной, серной и угольной кислот.

Не смотря на все достоинства кислотных обработок, существуют ограничения применимости кислот. Кислоты представляют собой коррозионно-активную среду по отношению к металлам. Их длительное воздействие на металлические элементы приводит к разрушению и, как следствие, к потере функциональных свойств оборудования.

Для изготовления промыслового оборудования (труб, деталей и др.), преимущественно, используется Сталь 3 (Ст3). Поэтому внутренними регламентами нефтедобывающих компаний для тестирования кислотных составов (ПАО «Газпромнефть», ПАО «ЛУКОЙЛ», ОАО «ТНК-ВР» и др.) определяется норма скорости растворения стали Ст3: 0,2 г/м^2 • ч при 20 °С, 10 г/м^2 • ч при 60–80 °С и 15 г/м^2 • ч при 80–100 °С.

Целью настоящей работы являлось исследование скорости коррозии стали Ст3 в присутствии кислотных композиций.

В качестве исследуемых кислотных составов были выбраны композиция ГБК пролонгированного действия на основе ПАВ, аддукта борной кислоты и глицерина (Институт химии нефти СО РАН), композиции для глинокислотной (ГКО) и термопенокислотной обработки (ТПКО). Проводилось сравнение состава, полученного в ИХН и уже существующих и использующихся технологий. Основными кислотными компонентами, входящими в состав композиций ГКО и ТПКО являются соляная и плавиковая кислоты.

Эксперименты по исследованию скорости коррозии проводились на индикаторе скорости коррозии типа Моникор-2М по методике, изложенной в ГОСТ 9.514-99.

В таблице 1 представлены результаты исследования скорости коррозии стали Ст3 в присутствии кислотных составов при температурах 20, 70 и 90 °С.

Таблица 1. Скорость коррозии кислотных композиций

	Скорость коррозии, г/м^2 • ч		
	20 °С	70 °С	90 °С
ГБК	0,165	0,525	0,562
ГКО	1,150	4,414	14,043
ТПКО	0,988	4,222	15,290

Из результатов экспериментов было установлено, что значения скорости коррозии при температуре 20 °С для композиции ГКО превышает допустимые почти в 6 раз, а для композиции ТПКО – в 5 раз, при температурах 70 и 90 °С показатели скорости коррозии соответствует требованиям, представленным выше, однако, при 90 °С достигают порогового значения. Показатели скорости коррозии для композиции ГБК не превышают значений, допустимых внутрен-

ними регламентами по тестированию кислотных составов при исследуемых температурах.

Таким образом, показано, что из всех исследованных образцов композиция ГБК обладает наименьшей коррозионной активностью, а, следовательно, оказывает меньшее воздействие на оборудование, чем композиции ГКО и ТПКО. Композиция ГБК соответствует требованиям, предъявляемым внутренними регламентами компаний к кислотным составам по показателям скорости коррозии.

Список литературы

1. *Джафарпур Х. Дисс. … канд. техн. наук. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2019. – 118 с.*
2. *Алтунина Л. К. // Георесурсы, 2019. – Т. 21. – № 4. – С. 103–113.*

СИНТЕЗ НОВЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

М. В. Шамшурин
Научный руководитель – д.х.н., профессор М. Н. Соколов
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, shamshurin@niic.nsc.ru

Химия октаэдрических кластерных галогенидов металлов V группы имеет столетнюю историю и до сих пор привлекает внимание как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Эти кластеры состоят из октаэдра M_6 (Nb, Ta), окруженного 12 мостиковыми атомами галогена X, координированными к ребрам, и 6 апикальными позициями, способными заниматься различными донорными лигандами L, образуя дискретную структуру $[\{M_6X_{12}\}L_6]^z$. Кластерный иодид ниобия уникален – в этом случае 8 атомов иода координируются к граням октаэдра, образуя кластеры вида $[\{Nb_6I_8\}L_6]^z$.

Наша исследовательская группа направила усилия на изучение этих систем и их физико-химических свойств. Раннее нами сообщалось об изолированном ядре $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$ с L=H_2O, CN^-, DMF в качестве апикальных лигандов [1].

Полный ряд цианопроизводных синтезирован взаимодействием $K_4[M_6X_{18}]$ (M=Nb, Ta; X=Cl, Br) с Bu_4NCN. Цианогруппы этих кластеров могут быть в дальнейшем модифицированы в изонитрильные лиганды с использованием CF_3SO_3Me. Впервые были получены смешанногалогенидные кластеры $[M_6X_{12}Y_6]^z$ (Y=Cl, F) из соответствующих аквакомплексов с помощью $SOCl_2$ и Me_4NF. По реакции Nb_6I_{11} с $tBuNH_2$ в аргоне получен кластер $[\{Nb_6I_8\}(tBuNH_2)_6]$. Соединения охарактеризованы с помощью РСА, ИК-спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ №20-33-90010.

Список литературы

1. *Shamshurin M. V., Mikhaylov M. A., Sukhikh T., Benassi E., Tarkova A. R., Prokhorikhin A. A., Kretov E. I., Shestopalov M. A., Abramov P. A., Sokolov M. N. // Inorg. Chem., 2019. – 58 (14). – P. 9028.*

РАЗРАБОТКА СОСТАВА БАКТЕРИЦИДНОЙ СИЛИКАТНОЙ ЭМАЛИ

К. А. Шаркевич, В. Ю. Боровой
Научный руководитель – д.т.н., профессор О. В. Казьмина

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

Стекловидные эмалевые покрытия применяются во многих областях благодаря сочетанию комплекса важных свойств, таких как превосходные технические характеристики в виде защиты от коррозии, долговечности, прочности и эстетические показатели, например блеск, белизна или любые другие цветовые решения.

В настоящее время внимание исследователей направлено на достижение дополнительных свойств у стекловидных эмалевых покрытий, в частности антибактериальных. Это позволит расширить области их применения и получить покрытие с востребованными на рынке свойствами.

Известными добавками, обладающими антибактериальными свойствами, являются соединения серебра, оксиды цинка, меди и ряда других тяжелых металлов. Данные по их применению рассмотрены в ряде работ [1–3]. Принцип придания стекловидным покрытиям биоцидных свойств основан на воздействии тяжелых металлов на микро- и макроорганизмы. При этом добавки, используемые для этих целей, как правило, относятся к наноразмерным, что соответственно требует установления оптимального их введения и однородного распределения в готовом покрытии. Механизм действия таких активных наночастиц может быть как внутри-, так и внеклеточным. В первом случае биоцидный эффект обусловлен их связыванием с внутриклеточными белками или молекулами ДНК. Во втором случае наночастицы, прикрепляясь к клеточным мембранам, разрушают целостность клетки или вызывают механическое повреждение клеточной стенки.

Цель работы – установить принципиальную возможность использования наноразмерного оксида цинка в качестве антибактериальной добавки в силикатную эмаль и определить условия его введения в состав эмалевого покрытия.

Для исследования выбрана промышленная фритта, относящаяся по составу к группе титансодержащей боросиликатной эмали для стали. В работе рассмотрен «мокрый» способ нанесения эмали путем полива стальных пластинок шликером, содержащим наноразмерный оксид цинка.

Первоначально установлен базовый состав шликера. Как известно, в его состав входят следующие добавки: глина – для набухания и образования нужной структуры, молотый песок – для образования монолитной структуры, электролит – для диссоциации и воздействия на сорбированный комплекс, а также ряд дополнительных компонентов, влияющих на свойства шликера. Анализ патентов показал большое разнообразие составов шликера для эмалирования (таблица 1).

Составы наносились на стальные пластинки, предварительно обработанные посредством химического обезжиривания и травления. Далее проходили стадию сушки при 100 °С в течение одного часа. Первые три состава обжигались при температуре 850 °С, 3 минуты, состав № 4 – при 850 °С.

Результаты показали, что некоторые составы имеют низкую растекаемость, некоторые вспениваются после обжига. Наиболее оптимальным оказался состав № 4, который и был выбран для исследований. Экспериментально установлена принципиальная возможность приготовления устойчивого шликера с наноразмерным оксидом цинка и получения покрытия с его применением. Дальнейшие исследования направлены на оценку антибактериальных свойств полученных образцов.

Таблица 1. Составы шликеров для покровной эмали

№	Содержание компонентов, масс. %							Температура обжига, °С
	фритта	вода	глина	бура	песок	KNO_3	электролит	
1	100	50	5	0,3	–	–	0,4	790–820
2	100	50	5	–	–	0,3	0,4	850–880
3	100	50	5	–	–	–	0,4	700–750
4	100	45	4	–	2	–	0,1	850–880

Список литературы

1. *Goleus V. I., Nahorna T. I., Kyslychna R. I., Naumenko S. Yu., Protective and decorative properties of titanium glass enamels // Glass and ceramics, 2020. – P. 8–12.*
2. *Qian H., Chen S., Wang T., Liu Y., Yan D., Silicon nitride modified enamel coatings enable high thermal shock and corrosion resistances for steel protection // Surface and coating technology, 2021. – P. 7–9.*
3. *O. V. Savvova1, L. L. Bragina1., Effect of variable valence cations one biocidal properties of vitreous enamel coatings // Glass and ceramics, 2018. – P. 55–58.*

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АГРЕССИВНЫХ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Ю. И. Шашмурина, Н. А. Митина
Научный руководитель – к.т.н., доцент НОЦ Н. М. Кижнера Н. А. Митина

Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, yis6@tpu.ru

С развитием атомной и химической промышленности в то же время идет накопление агрессивных отходов и в связи с этим в настоящее время разрабатываются технологии иммобилизации и различные способы их захоронения. Однако нигде в мире так и не выбран единственный окончательный метод. Основной проблемой всех уже разработанных способов является высокая скорость выщелачивания радионуклидов и агрессивных ионов, заключенных в матрицу и попадания их в окружающую среду.

Количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в настоящее время превышает допустимые нормы. Для их иммобилизации применяются различные методы: использование цементной матрицы, битумное капсулирование, остекловывание, керамическая матрица, иммобилизация с помощью магнезиального вяжущего. Применение для иммобилизации вяжущих композиций должно быть обеспечено их высокой водостойкостью и стойкостью в агрессивных средах.

Данные исследования направлены на разработку водостойких магнезиальных композиций для утилизации высокосолевых агрессивных отходов химических производств – жидких радиоактивных отходов.

В ходе работы были проведены исследования по получению прочных и водостойких образцов магнезиальных композиций с введением модельного раствора ЖРО.

Водостойкость магнезиальных композиций достигается при использовании в качестве жидкости затворения водного раствора бикарбоната магния [1]. Получаемые в результате этого продукты гидратации позволяют композиции твердеть и служить как на воздухе, так и во влажных и водных условиях.

В качестве агрессивных материалов применяли модельные растворы жидких радиоактивных отходов Сибирского химического комбината после их нейтрализации.

Для проведения испытаний были приготовлены опытные образцы. Модельный раствор ЖРО смешивали с водным раствором бикарбоната магния в пропорции 1 : 1. Затем получившейся смесью затворяли порошок каустического магнезита, из полученного цементного теста формовали образцы, которые твердели в течение 28 сут в разных средах: воздушно-сухая и вода.

Испытания на прочность при сжатии ГОСТ 310.4-81 [2] полученных образцов показали высокую прочность и водостойкость (таблица 1). Водостойкость определялась как отношение прочности при сжатии образцов, твердевших в воде к прочности образцов, твердевших на воздухе.

Высокая прочность и водостойкость полученных образов определяется фазовым составом продуктов твердения. По данным рентгенофазового при твердении магнезиальной композиции, полученной из каустического магнезита и смеси раствора бикарбоната магния с фильтратом модельных высокосолевых растворов, структуру твердения составляют две основные кристаллические фазы: магнезит $MgCO_3$ и высокодисперсные слабозакристаллизованный гидроксид магния (брусит) $Mg(OH)_2$. Данные соединения не растворимы в воде и будут создавать условия для удержания агрессивных ионов магнезиальной цементной матрице.

Таблица 1. Состав и свойства экспериментальных образцов

Шифр образца	Данные по составу	Среда твердения	Прочность при сжатии, МПа	Коэффициент водостойкости
1С	MgO + см(ЖРО) + БКМ Ж/Т = 0,5	Воздух	9,4	1,01
2С	MgO + см(ЖРО) + БКМ Ж/Т = 0,5	Вода	9,5	

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что получение высокой водостойкости и прочности композиционных материалов, имеющих в своем составе агрессивные отходы химических производств, позволяет избежать выщелачивания, вымывания вредных веществ и радиоактивных элементов в окружающую среду. Вследствие этого данный метод отверждения, является альтернативным способом иммобилизации ЖРО удовлетворяющим требованиям переработки и захоронения жидких радиоактивных отходов.

Список литературы

1. *Митина Н. А. Формирование структуры цементного камня при гидратации и твердении гидрокарбонатного магнезиального вяжущего / Н. А. Митина, В. А. Лотов // Строительные материалы, 2017. – № 8. – С. 68–73.*
2. *ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии.*

Секция 2 Химия и химическая технология органических веществ и материалов

НАНО- И МЕЗОРАЗМЕРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ В РАСТВОРАХ: ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ТОНКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Л. О. Кононов

ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, kononov@ioc.ac.ru

К настоящему времени установлено [1], что большинство макроскопически гомогенных водных и неводных растворов разнообразных низкомолекулярных веществ структурировано (неоднородно) на нано- и мезо-уровне (размер неоднородностей, супрамеров в нашей терминологии [2], варьирует от ~1 нм до 10^2–10^3 нм). Этот новый тип «слабого» (если судить по величине энергии взаимодействия, которая не превышает *kT* [3]), но крайне эффективного и самопроизвольного структурирования жидкостей долгое время не привлекал внимание исследователей; и только недавно была выявлена его важность для адекватного описания реакций и других химических процессов [2, 4–7].

В докладе будет представлен обзор опубликованных и новых результатов, свидетельствующих о том, что для корректного обсуждения реакционной способности и результатов химических реакций необходимо учитывать не только строение молекул реагентов, но и структуру реакционного раствора, модулирование которой дает в руки химиков-синтетиков новый мощный инструмент влияния на результаты реакций.

Список литературы

1. *Rak D., Sedlák M. // J. Phys. Chem. B., 2019. – V. 123. – № 6. – P. 1365–1374, и указанные там ссылки.*
2. *Kononov L. O. // RSC Adv., 2015. – V. 5. – № 58. – P. 46718–46734 (обзор).*
3. *Zemb T., Kunz W. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2016. – V. 22. – P. 113–119 (обзор).*
4. *Orlova A. V., Laptinskaya T. V., Malysheva N. N., Kononov L. O. // J. Solution Chem., 2020. – V. 49. – № 5. – P. 629–644, и указанные там ссылки.*
5. *Orlova A. V., Kononov L. O. // RENSIT., 2020. – V. 12. – № 1. – P. 95–106, и указанные там ссылки.*
6. *Orlova A. V., Ahiadorme D. A., Laptinskaya T. V., Kononov L. O. // Russ. Chem. Bull., 2021. – V. 70. – № 11. – P. 2214–2219.*
7. *Myachin I. V., Mamirgova Z. Z., Stepanova E. V., Zinin A. I., Chizhov A. O., Kononov L. O. // Eur. J. Org. Chem., 2022. – № 14. – e202101377, и указанные там ссылки.*

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ – МАЛЕНЬКИЕ БРИЛЛИАНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

И. В. Трушков[1], О. А. Иванова[1,2]

[1]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119334, Москва, Ленинский проспект, 47, trush@ioc.ac.ru

[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
химический факультет
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1-3

Циклопропаны, содержащие донорные и акцепторные заместители в вицинальных положениях (донорно-акцепторные циклопропаны, ДАЦ) проявляют высокую реакционную способность по отношению к различным нуклеофилам, образуя продукты, способные превращаться в разнообразные карбо- и гетероциклы, либо *in situ*, либо после модификации одной или нескольких функциональных групп. Так, в реакциях с различными аминами ДАЦ могут выступать как моно- или как 1,4-диэлектрофилы с образованием пирролидинов (если амин выступает как 1,1-динуклеофил) и азепинов (енамины или анилины выступают как 1,3-динуклеофилы) [1–3]. В реакциях с гидразинами ДАЦ образуют производные пиридазина или 1-аминопирролидона [3, 4]. Ациклические продукты раскрытия ДАЦ азид-, цианид-ионами и другими нуклеофилами были превращены в самые разные гетероциклы, как моноциклические, так и полициклические [5–8].

Синтетические возможности ДАЦ как строительных блоков в органическом синтезе не ограничиваются их использованием в реакциях с нукклеофилами. Например, они вступают в реазнообразные реакции (3+n)-циклоприсоединения и аннелирования с различными ненасыщенными соединениями, дают несколько типов продуктов изомеризации и димеризации, включая образование «кросс-димеров» при взаимодействии двух разных трехчленных циклов [3, 9, 10].

В докладе будут представлены последние результаты нашей группы по изучению реакционной способности донорно-акцепторных циклопропанов.

Работа выполнена при Российского научного фонда (грант 21-13-00395).

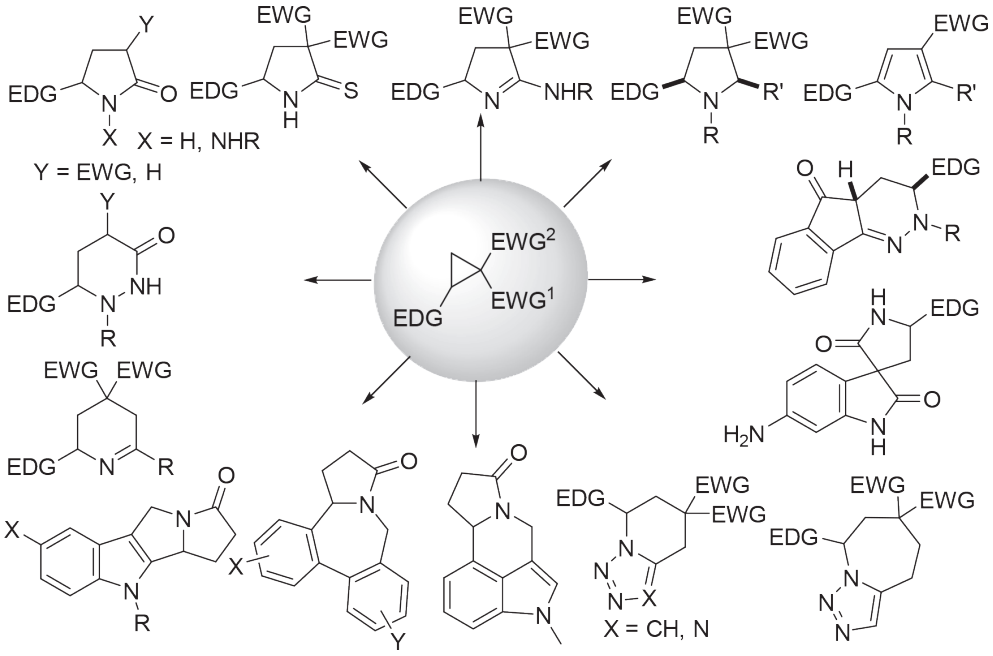


Схема 1.

Список литературы

1. *Vartanova A. E., Plodukhin A. Yu., Ratmanova N. K., Andreev I. A., Anisimov M. N., Gudimchuk N. B., Rybakov V. B., Levina I. I., Ivanova O. A., Trushkov I. V., Alabugin I. V. // J. Am. Chem. Soc., 2021. – Vol. 143. – P. 13953–13961.*
2. *Vartanova A. E., Levina I. I., Rybakov V. B., Ivanova O. A., Trushkov I. V. // J. Org. Chem., 2021. – Vol. 86. – P. 12300–12308.*
3. *Неопубликованные результаты.*
4. *Чагаровский А. О., Иванова О. А., Шумский А. Н., Трушков И. В. // Химия Гетероцикл. Соед., 2017. – Т. 53. – С. 1220–1227.*
5. *Ivanov K. L., Villemson E. V., Budynina E. M., Ivanova O. A., Trushkov I. V., Melnikov M. Ya. // Chem. Eur. J., 2015. – Vol. 21. – P. 4975–4987.*
6. *Budynina E. M., Ivanov K. L., Chagarovskiy A. O., Rybakov V. B., Trushkov I. V., Melnikov M. Ya. // Chem. Eur. J., 2016. – Vol. 22. – P. 3692–3696.*
7. *Pavlova A. S., Ivanova O. A., Chagarovskiy A. O., Stebunov N. S., Orlov N. V., Shumsky A. N., Budynina E. M., Rybakov V. B., Trushkov I. V. // Chem. Eur. J., 2016. – Vol. 22. – P. 17967–17971.*
8. *Boichenko M. A., Andreev I. A., Chagarovskiy A. O., Levina I. I., Zhokhov S. S., Trushkov I. V., Ivanova O. A. // J. Org. Chem., 2020. – Vol 85. – P. 1146–1157.*
9. *Villemson E. V., Budynina E. M., Ivanova O. A., Skvortsov D. A., Trushkov I. V., Melnikov M. Ya. // RSC Adv., 2016. – Vol. 6. – P. 62014–62018.*
10. *Chagarovskiy A. O., Vasin V. S., Kuznetsov V. V., Ivanova O. A., Rybakov V. B., Shumsky A. N., Makhova N. N., Trushkov I. V. // Angew. Chem. Int. Ed., 2018. – Vol. 57. – P. 10338–10342.*
11. *Ivanova O. A., Trushkov I. V. // Chem. Rec., 2019. – Vol. 19. – P. 2189–2208.*

ВВЕДЕНИЕ АЦЕТИЛФОСФОНИЕВЫХ ГРУППИРОВОК К АТОМАМ АЗОТА N,O-МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. А. Александрова, А. Н. Богданова, К. С. Рыкова
Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой Ю. Г. Тришин

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Б.Морская, д. 18, alin22a@icloud.com

В ряду гетеромакроциклических соединений в последнее время значительное внимание уделяется таким веществам, в составе цикла которых одновременно содержатся атомы кислорода и азометинового азота. Обоснованно прогнозируется их использование в медицине, аналитической химии, пищевой промышленности, гидрометаллургии, сельском хозяйстве и материаловедении [1]. Особое значение придается их роли в фармакологии ввиду того, что они способны связываться с белками, благодаря способности проникать внутрь клетки за счет своих мембранопроницаемых свойств [2].

Одним из способов увеличить способность проникновения N,O-макроциклических соединений сквозь биологические мембраны является введение к макроциклическому каркасу фосфорсодержащих подвесок, в частности фосфониевых группировок. Такая химическая модификация N,O-макроциклических соединений представляется особенно актуальной, так как известно, что соли четвертичного фосфония проявляют антихолинэстеразную, противоопухолевую, противовирусную, обезболивающую, антибактериальную и противогрибковую активности [3].

Нами впервые осуществлен синтез фосфониевых солей **10–15** взаимодействием N-бромацетилмакроциклических соединений **7–9** с триоктил- и трифенилфосфином путем кипячения реакционной смеси в растворе безводного хлороформа в течение **10–15** часов в атмосфере аргона. Протекание реакций контролировали по уменьшению интенсивности сигналов атома фосфора исходных фосфинов и увеличению интенсивности сигналов образующихся фосфониевых солей **10–15** в спектрах ЯМР ^{31}P.

Исходные N-бромацетилмакроциклические соединения **7–9** получены на основе ранее синтезированных нами N,O-макроциклических азометинов **1–3** [4] путем восстановления связи CH=N боргидридом натрия до группы CH_2–NH с последующим ацетилированием макроциклических аминов **4–6** хлорангидридом бромуксусной кислоты.

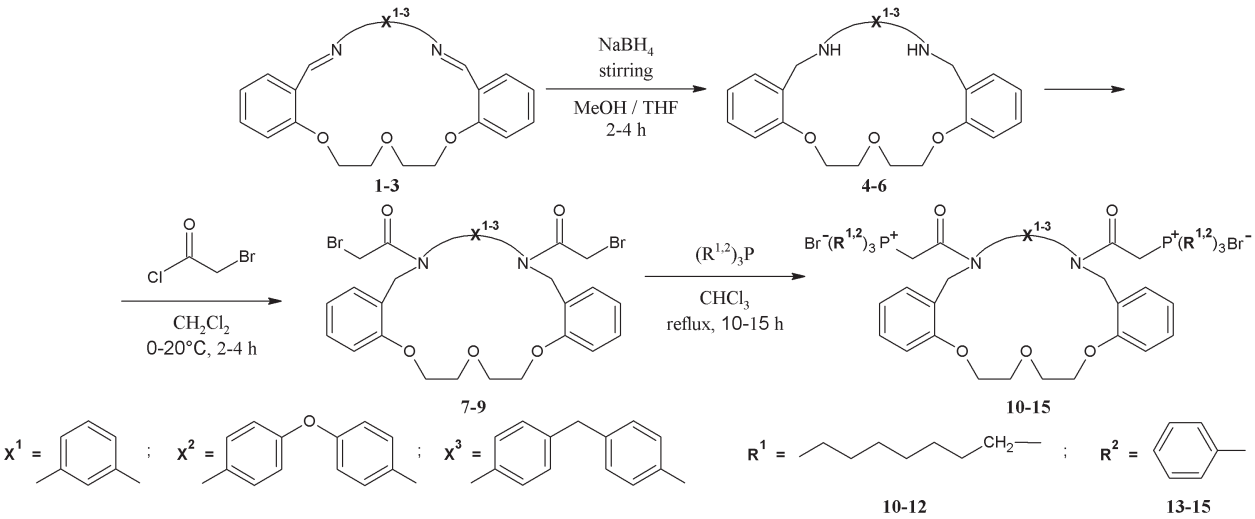


Схема 1. *Получение макроциклических фосфониевых солей **10–15***

Состав целевых макроциклических фосфониевых солей **10–15** и промежуточных соединений **4–6** и **7–9** подтвержден данными масс-спектрометрии, а строение установлено с помощью ИК и ЯМР спектроскопии ^{1}H, ^{31}P, ^{13}C и $^{13}C_{DEPT}$. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР уточнено с помощью двумерных гетерокорреляционных $^{1}H–^{13}C$ HMQC, HMBC и гомокорреляционного $^{1}H–^{1}H$ COSY экспериментов.

Таким образом, получены новые соединения, которые сочетают в себе свойства как N,O-макроциклических соединений, так и четвертичных солей фосфония, что позволяет отнести их к веществам с ожидаемой уникальной биологической активностью.

Список литературы

1. *Moreno-Corral R., Höpfl H., Machi-Lara L., Lara K. O. // Eur. J. Org. Chem., 2011. – P. 2148–2162.*
2. *Sangouard G., Zorzi A., Wu Yu., Ehret E., Schuttel M., Kale S., Diaz Perlas C., Vesin J., Bortoli Chapalay J., Turcatti G., Heinis C. // Angewandte Chemie, 2021. – Vol. 133. – № 40. – P. 1–2.*
3. *Millard M., Pathania D., Shabaik Y., Taheri L., Deng J., Neamati N. // PLoS ONE, 2010. – Vol. 5. – № 10. P. 1–2.*
4. *Trishin Yu. G., Aleksandrova E. A., Lotsman K. A., Lyssenko K. A. // Chem. Heterocycl. Compd., 2019. – Vol. 55. – № 9. – P. 875–881.*

СИНТЕЗ БИС-α-ГИДРОКСИФОСФИНОКСИДОВ НА ПЛАТФОРМЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

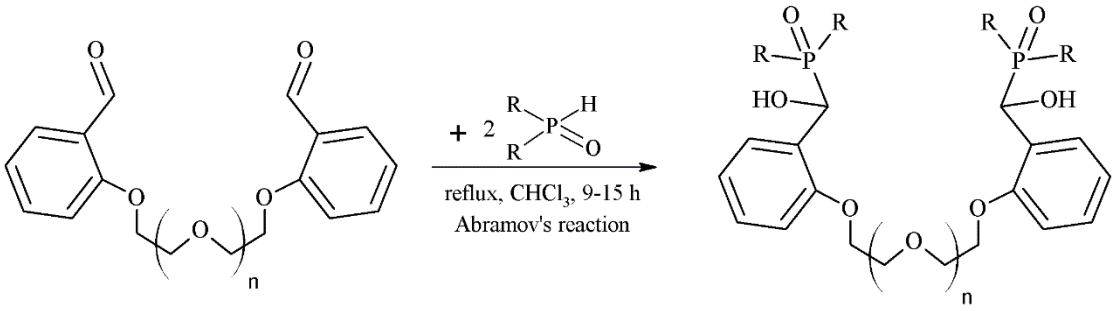
Е. А. Александрова, Н. А. Пономарева, А. С. Рудаков
Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой Ю. Г. Тришин

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Б. Морская, д. 18, natalya.ponomareva.99@mail.ru

α-Гидроксифосфорильные соединения (α–ГФС), содержащие группировку P(O)C(OH), представляют собой класс фосфорорганических соединений, известных биологически активными свойствами. Они проявляют антибактериальные, противовирусные, противоопухолевые свойства [1], например, золедроновая кислота, эффективна при лечении рака молочной железы и гинекомастии [2]. Также α–ГФС находят применение в качестве гербицидов и инсектицидов [3].

Кроме того, α–ГФС, благодаря наличию в их составе гидроксильной группы, используются для синтеза таких фосфорорганических соединений, как α-амино-, кето-, алкокси-, ацилокси- и галофосфонаты [4].

Однако в отличие от хорошо известных моно-α-ГФС бис-α-гидроскиалкилфосфиноксиды



1, **2** **1.1-1.3**, **2.1-2.3**

n = 1 (**1**), 2 (**2**);
R = Bu (**1.1**, **2.1**); Ph (**1.2**, **2.2**); Bn (**1.3**, **2.3**)

Схема 1. *Синтез бис-α-гидроксифосфиноксидов **1.1–1.3, 2.1–2.3***

на данный момент мало изучены. В то же время данные соединения могут обладать специфическими комплексообразующими свойствами, а также использоваться в качестве диольных мономеров для получения фосфорсодержащих полимеров. Так, на основе бис-α-гидроксифосфонатых диолов были получены фосфорсодержащие полиуретаны, обладающие более высокой огнестойкостью по сравнению с обычными полиуретанами [5].

В настоящей работе нами впервые получены бис-α-гидроксифосфиноксиды **1.1–1.3** и **2.1–2.3** по реакции Абрамова путем взаимодействия вторичных фосфиноксидов с ароматическими диальдегидами **1**, **2** в соотношении реагентов 2:1 (схема 1). Диальдегиды **1**, **2** синтезированы взаимодействием салицилового альдегида с соответствующими α,α'-дихлордиалкиловыми эфирами в присутствии поташа. Реакции Абрамова проводили кипячением исходных веществ в атмосфере аргона в течение 9–15 часов в безводном хлороформе. Протекание реакции контролировали методом ЯМР ^{31}P по уменьшению интенсивности сигналов атома фосфора исходных гидрофосфорильных соединений [дублеты δ_p 35,5 м.д., J_{PH} 448.0 Гц (для дибутилфосфиноксида), δ_p 21,7 м.д., J_{PH} 471,5 Гц (для дифенилфосфиноксида), δ_p 36,4 м.д., J_{PH} 469,5 Гц (для дибензилфосфиноксида)], а также по увеличению интенсивности сигналов атома фосфора образующихся в виде двух диастереомеров α-гидроксифосфиноксидов **1.1–1.3**, **2.1–2.3** [δp 51,7–52,5 м. д. (соединения **1.1**, **2.1**); δ_p **27,7–31,0** м. д. (соединения **1.2**, **2.2**); δ_p **42,2–42,4** м. д. (соединения **1.3**, **2.3**)]. Выход целевых соединений **1.1–1.3** и **2.1–2.3** по спектральным данным составляет 85–93 %. После перекристаллизации из смеси бензол-гексан бис-α-гидроксифосфиноксиды **1.1–1.3** и **2.1–2.3** получены с выходом 42–57 %.

Состав соединений **1.1–1.3** и **2.1–2.3** подтвержден масс-спектрометрически, а строение – данными ИК и ЯМР спектроскопии ^{1}H, ^{31}P, ^{13}C и $^{13}C_{DEPT}$. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР уточнено с помощью двумерных гетерокорреляционных ^{1}H–^{13}C HMQC, HMBC и гомокорреляционного ^{1}H–^{1}H COSY экспериментов.

Список литературы

1. *Koszelewski D., Ostaszewski R. // ChemCatChem., 2019. – V. 11. – № 10. – P. 2554–2558.*
2. *Wardley A., Davidson N., Barrett-Lee P., Hong A., Mansi J., Dodwell D, Murphy R., Mason T., Cameron D. // British Journal of Cancer, 2005. – V. 95. – P. 1869.*
3. *Olszewski T. K. // Synthesis, 2014. – V. 46. – P. 403–429.*
4. *Radai Z., Keglevich G. // Molecules, 2018. – V. 23. – P. 1493.*
5. *Mikroyannidis J. A. // J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 1988. – V. 26. – P. 885–900.*

БИОСОВМЕСТИМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕРЗАМЕЩЕННЫХ ТИАПРОИЗВОДНЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНА ДЛЯ РЕШЕНИЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ЗАДАЧ

Ю. И. Александрова, В. А. Назмутдинова, Д. Н. Шурпик
Научный руководитель – д.х.н., профессор И. И. Стойков

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Химический институт им. А. М. Бутлерова
420008, Россия, Казань, ул. Кремлёвская, д. 29/1, a.julia.1996@mail.ru

В настоящее время супрамолекулярные архитектуры на основе макроциклических соединений вызывают интерес ученых как новые биомиметические материалы для решения биомедицинских задач [1–2]. Дизайн подобных биосовместимых систем основан на селективности образовании комплексов типа «гость-хозяин» макроциклического рецептора и биологического субстрата (витамины, белковые и пептидные терапевтические агенты, РНКазы), обладающих биологической активностью по отношению к злокачественным неоплазиям, низкой токсичностью и возможностью визуализации проникновения вещества внутрь клетки [2].

Как правило, в качестве молекул-хозяев используются макроциклические соединения. Сегодня среди таких кандидатов активно исследуются пиллар[5]арены. Термин «пилларарен» (от англ. *pillar* – колонна, столб) появился в 2008 году в научной группе Тамоки Огоши [3]. Пиллар[n]арены представляют собой макроциклические соединения, которые состоят из гидрохиноновых или диалкоксибензольных фрагментов (5–10), соединенных в *пара*-положении метиленовыми мостиками. Контролируемые размеры макроциклической полости и псевдо-полости, синтетическая доступность макроциклической платформы пилларарена и возможность её функционализации позволяет получать целевые водорастворимые и низкотоксичные соединения, что является важным условием для проведения экспериментов с биологическими субстратами [3–6].

Целью данной работы является конструирование управляемой биосовместимой супрамолекулярной системы на основе водорастворимых деказамещенных тиапроизводных пиллар[5]арена, которые способны к контролируемой самосборке и направленной адресной доставке лекарственного вещества непосредственно внутрь клетки.

Данное исследование включает пошаговый синтез водорастворимых тиапроизводных пиллар[5]арена, содержащих карбоксилатные, сульфогруппы, а также флуоресцентную метку. Структура полученных целевых макроциклов и промежуточных продуктов была охарактеризована комплексом современных физических и физико-химических методов (ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК спектроскопия, MALDI и ESI масс-спектрометрия, элементный анализ). Для водорастворимых сульфопроизводных пиллар[5]арена было показано взаимодействие с терапевтическим белковым препаратом – биназой, методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии [5]. С помощью методов динамического светорассеяния и электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ) было установлено формирование наноструктурированных полимерных пленок сульфопроизводных пиллар[5]арена в присутствии витамина D3 [6] и нанометровых агрегатов с биназой (средний размер сферических частиц 200 нм). Дополнительно была оценена цитотоксичность всех синтезированных соединений по отношению к клеткам A549.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования полученных тиапроизводных пиллар[5]арена, содержащих карбоксилатные, сульфогруппы и флуоресцентную метку, в качестве компонентов биосовместимых супрамолекулярных материалов для стабилизации и пролонгации действия биопрепаратов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-00161.

Список литературы

1. *Braegelman A. S., Webber M. J. // Theranostics, 2019. – V. 9. – P. 3017–3040.*
2. *Li H., Yang Y., Xu F., Liang T., Wen H., Tian W. // Chem. Commun., 2019. – V. 55. – P. 271–285.*
3. *Ogoshi T., Demachi K., Kitajima K., Yamagishi T. A. // Chem. Commun., 2011. – V. 47. – P. 7164–7166.*
4. *Shurpik D. N. Sevastyanov D. A., Zelenikhin P. V., Padnya P. L., Evtugyn V. G., Osin Y. N., Stoikov I. I. // Beilstein J. Nanotechnol., 2020. – V. 11. – P. 421–431.*
5. *Shurpik D. N., Aleksandrova Yu. I., Mostovaya O. A., Nazmutdinova V. A., Zelenikhin P. V., Subakaeva E. V., Mukhametzyanov T. A., Cragg P. J., Stoikov I. I. // Bioorganic Chemistry, 2021. – V. 117. – P. 105415.*
6. *Shurpik D. N., Aleksandrova Yu. I., Zelenikhin P. V., Subakaeva E. V., Cragg P. J., Stoikov I. I. // Org. Biomol. Chem., 2020. – V. 18. – P. 4210–4216.*

ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ С ЗОЛОТОМ (III)

И. С. Алиярова, Н. С. Солдатова, Д. М. Иванов

Научный руководитель – академик РАН В. Ю. Кукушкин

СПбГУ, Институт Химии

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, st072374@student.spbu.ru

В настоящее время изучение нековалентных взаимодействий вызывает большой интерес в научном мире – такие взаимодействия могут успешно применяться в супрамолекулярной химии, кристаллохимическом дизайне, нековалентном катализе, производстве фармацевтических препаратов. Особое место среди слабых взаимодействий занимают галогенные связи (ГС) и их аналоги. ГС – это межмолекулярное электростатическое взаимодействие между нуклеофильным центром и областью положительного потенциала (σ-дыркой), возникающей на поверхности ковалентно связанного атома галогена [1]. В большинстве случаев в качестве акцепторов ГС выступают атомы неметаллов, имеющие неподеленные электронные пары (O, N, S, галогены и др.), однако, как показано в работах [2–4], атомы металлов также могут выступать и в качестве нуклеофильного центра.

В данном исследовании впервые были обнаружено образование ГС с золотом (III), выступающем в них в качестве нуклеофильного центра, на примерах солей общей формулы $[(4\text{-}XC_6H_4)_2I][AuCl_4]$ (X=Cl, Br). Образование ГС $C–X\cdots Au^{III}$ (X=Cl, Br) было не только зафиксировано с помощью рентеноструктурного анализа на монокристаллах (Рис. 1), но и подтверждено последующими квантово-химическими расчетами.

Следует отметить, что данная работа является продолжением исследований тетрхлороауратов диаридиодония, ранее опубликованных в работе [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках проекта 220ПП (грант 2020-220-08-8827).

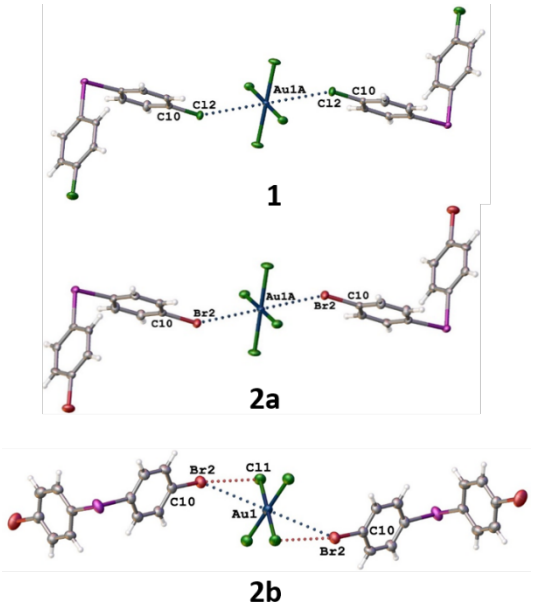


Рис. 1. *Галогенные связи с золотом (III) в структурах $[4\text{-}ClC_6H_4)_2I][AuCl_4]$ (1) и $[4\text{-}BrC_6H_4)_2I][AuCl_4]$ (2a, 2b)*

Список литературы

1. *Desiraju G. R., Ho P. S., Kloo L., Legon A. C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // Pure and Applied Chemistry, 2013. – Vol. 85. – № 8. – P. 1711–1713.*
2. *Baykov S. V., Dabranskaya U., Ivanov D. M., Novikov A. S., Boyarskiy V. P. // Crystal Growth & Design, 2018. – Vol. 18. – P. 5973–5980.*
3. *Zelenkov L. E., Eliseeva A. A., Baykov S. V., Suslonov V. V., Galmes B., Frontera A., Kukushkin V. Y., Ivanov D. M., Bokach N. A. // Inorganic Chemistry Frontiers, 2021. – Vol. 8. – № 10. – P. 2505−2517.*
4. *Eliseeva A. A., Ivanov D. M., Rozhkov A. V., Ananyev I. V., Frontera A., Kukushkin V. Y. // JACS Au, 2021. – Vol. 1. – № 3. – P. 354−361.*
5. *Aliyarova I. S., Ivanov D. M., Soldatova N. S., Novikov A. S., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Kukushkin V. Yu. // Crystal Growth & Design, 2021. – Vol. 21. – № 2. – P. 1136–1147.*

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ β-ПРОТИВ γ- ИЛИ δ-ЛАКТАМОВ В РЕАКЦИИ КАСТАНЬОЛИ-КУШМАНА И РОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

А. А. Ананьева

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. Ю. Бакулина

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии СПбГУ
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф Университетский проспект, дом 26, ananjewa.anna98@yandex.ru

В классическом виде реакция Кастаньоли-Кушмана (РКК) представляет собой взаимодействие между ангидридами циклических дикарбоновых кислот и иминами (основаниями Шиффа). Данная реакция позволяет получать функционализированные лактамы с карбоксильной группой, которые являются привилегированными соединениями для медицинской химии.

На протяжении долгих лет в РКК в качестве субстратов использовались только циклические ангидриды дикарбоновых кислот, что накладывало серьезные ограничения на структуру получаемых продуктов, а также недостаток в виде низкой синтетической доступности и стабильности самих ангидридов.

Недавно в нашей научной группе был продемонстрирован новый подход по замене ангидридных субстратов на примере моноэфиров гомофталевой кислоты [1], который позволил напрямую получать сложные эфиры тетрагидроизохинолина. Реализация этой стратегии имеет огромное значение, поскольку та же реакционная способность могла бы быть перенесена на другие о-(EWG-CH_2)-замещенные бензойные кислоты, полностью изменив и резко расширив набор реагентов и соответственно продуктов, получаемых в РКК.

В настоящей работе мы впервые попробовали перенести РКК на похожие субстраты, но без гомофталевого остова. Вопреки ожиданиям, δ-лактамы получить не удалось. Реакция протекала с получением β-лактамов (по типу Штаудингера), что было доказано с помощью 2D спектров и рентгеноструктурного анализа. Примечательно, что в классических условиях с применением (COCl) реакция не протекает.

Нам удалось осуществить синтез библиотеки новых β-лактамов с большим разнообразием EWG-групп и иминов. Это также позволило нам определить влияние заместителей на выходы продуктов, а также на возможность осуществления реакции. С помощью РСА было определено, что реакция диастереоселективна и, преимущественно, образуются транс- продукты.

В связи с неожиданным путем протекания реакции в сторону образования β-лактамов, возник вопрос о переключении селективности, который был решен введением сильной электроноакцепторной группы в молекулу.

В данной работе мы изучили селективность и определили границы применимости изучаемой стратегии. Кроме того, на сколько известно из литературных источников, β-лактамы с типом замещения, который удалось получить нам, ранее не были синтезированы. Однако, есть похожие примеры с атомом кислорода в боковой

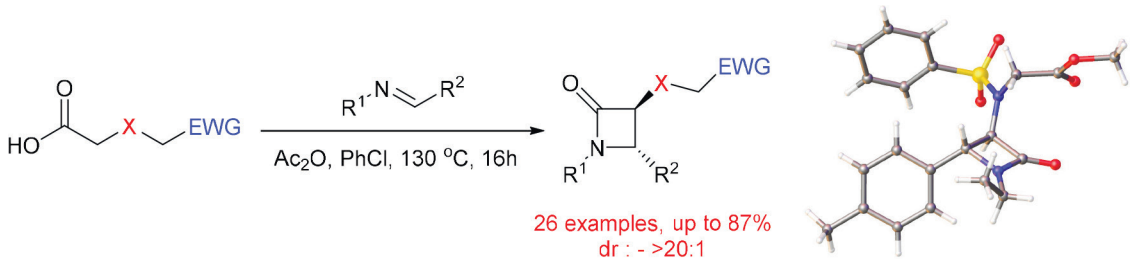


Рис. 1.

цепи и имеющие преимущественно цис- конфигурацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-73-10078 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. *Guranova N.; Bakulina O.; Dar'in D.; Kantin G.; Krasavin M. // European Journal of Organic Chemistry, 2022. – Принята к печати. 10.1002/ejoc.202101281.*

ТИОЦИАНАТ-СОДЕРЖАЩИЕ ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ТРОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ КАК СУРРОГАТЫ (ИЗО)ТИОЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

И. А. Андреев[1], Н. К. Ратманова[1], О. А. Иванова[2,3]
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией И. В. Трушков[1,3]

[1]Национальный медицинский исследовательский центр детской гематологии, онкологии и иммунологии им. Дмитрия Рогачёва Минздрава Российской Федерации
117997, г. Москва, ул. Саморы Машела, 1, ivan.andreev@fccho-moscow.ru

[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1–3

[3]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119334, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Поиск физиологически активных малых молекул, служащих отправными точками на пути к современным лекарственным препаратам, представляет собой одну из важнейших задач на стыке органической и медицинской химии. Хотя текущий уровень развития органического синтеза позволяет решать задачи высокой степени сложности, по-прежнему востребованной остаётся разработка новых эффективных синтетических методологий, удовлетворяющих как возрастающим запросам здравоохранения, так и принципам «зелёной химии» (“*green chemistry*”).

В целях разработки новых подходов к синтезу биоактивных азагетероциклов мы предложили фундаментально новую концепцию использования протонных ионных жидкостей (ПИЖ, солей органических оснований и кислот Брёнстеда – B:·HNu, имеющих $T_{пл.}$ ниже 100 °C), выполняющих **согласованно** три функции: 1) рециклизуемой реакционной среды; 2) инициатора процесса – кислоты Брёнстеда (источника протона); 3) нуклеофильного реагента [1].

Разработанная стратегия была апробирована в реакции раскрытия ДА (донорно–акцепторных) циклопропанов роданид-ионом (Схема 1). При использовании в качестве протонной ионной жидкости тиоцианата 1-метилимидазолия (HMimNCS) или тиоцианата триэтиламмония ($Et_3N \cdot HNCS$) для этого процесса была обнаружена необычная хемоселективность амбидентного тиоцианат-иона: формальная атака атомом азота (а не серы [2], как в случае катализа кисло-

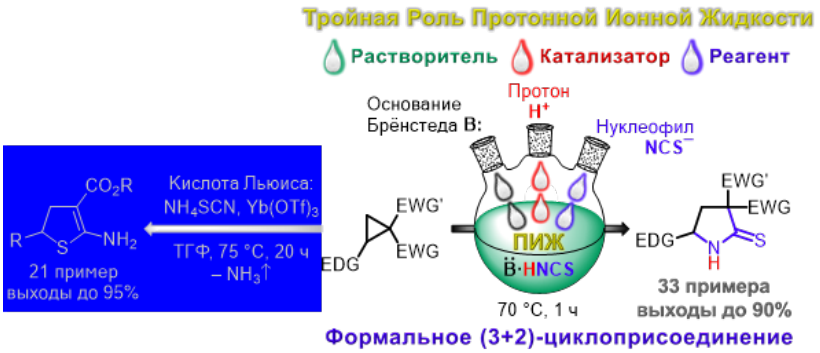


Схема 1.

тами Льюиса) на активированный трёхчленный цикл приводила к образованию алкилизотиоцианата, который подвергался немедленной циклизации с образованием 3,5-дизамещенных пирролидин-2-тионов. Их можно рассматривать как продукты формального [3+2]-циклоприсоединения ДА циклопропанов к изотиоциановой кислоте. Предложенная методология была успешно продемонстрирована на широком круге ДА циклопропанов.

Разработанная процедура обладает потенциалом к масштабированию. Кроме того, было продемонстрировано, что многократная (вплоть до 4 раз) регенерация протонных ионных жидкостей не оказывает существенного влияния на эффективность превращения. ПИЖ тройного назначения также нашли применение в рамках других реакций, приводящих к синтетически востребованным классам органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№21-73-10212).

Список литературы

1. *Andreev I. A., Ratmanova N. K., Augustin A. U., Ivanova O. A., Levina I. I., Khrustalev V. N., Werz D. B., Trushkov I. V. // Angew. Chem. Int. Ed., 2021. – Vol. 60. – № 14. – P. 7927–7934.*
2. *Jacob A., Barkawitz P., Andreev I. A., Ratmanova N. K., Trushkov I. V., Werz D. B. // Synlett., 2021. – Vol. 32. – № 9. – P. 901–904.*

КАРБЕНЫ КАК АКЦЕПТОРЫ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Н. С. Антонкин, Ю. А. Власенко
Научный руководитель – к.х.н., доцент П. С. Постников
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nsa14@tpu.ru

Карбены уже более 100 лет являются важными интермедиатами в органической химии [1]. Первый стабильный представитель данного класса производных – 1,3-бис(адамантил)имидазолин-2-илиден – был выделен в 1991 году [2]. Вместе с тем, несмотря на большие успехи в изучении данных соединений, на сегодняшний день известны лишь немногочисленные примеры карбенов, стабильными при обычных условиях, что затрудняет работу с ними.

Согласно ряду теоретических исследований, одной из перспективных возможностей стабилизации карбенов является их способность образовывать галогенные связи с галоген производными [3–5]. Данному факту есть и экспериментальные подтверждения, например, синглетное состояние дифенилкарбена может быть стабилизировано *in situ* за счет галогенных связей с трифторметилиодидом [6]. Природой галогенных связей являются слабые взаимодействия между галогенами в составе молекул в качестве донора галогенной связи (за счет поляризации атома и образования области положительного потенциала – σ-дырки), а также донора электронной плотности в качестве акцептора галогенной связи. При всесторонней изученности галогенных связей известно лишь несколько примеров таких взаимодействий, где донора-

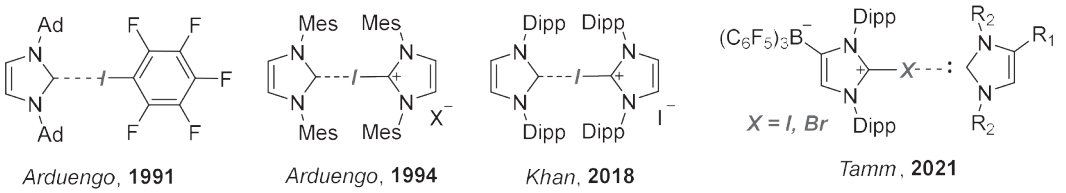


Рис. 1. *Известные комплексы карбенов с акцепторами галогенных связей*

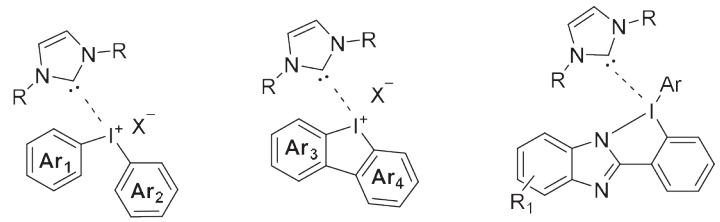


Рис. 2. *Предполагаемая структура комплексов карбенов с соединениями иода (III)*

ми электронной плотности являются карбены (Рис. 3). Принимая во внимание, что соединениями иода (III) показали себя одними из самых сильных доноров галогенных связей [7], направление исследований возможности стабилизации карбенов данным классом соединений является крайне актуальным с точки зрения влияния на стабильность и реакционную способность.

Таким образом, в данной работе мы представляем изучение структуры комплексов карбенов с соединениями иода (III), образованных за счет галогенных связей (Рис. 2), исследование их стабильность и реакционной способности карбенов в реакциях с диарилиодониевыми солями.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта «Мегагрант» (№ 075-15-2021-585).

Список литературы

1. *Dumas J. B., Peligot E. M. Mémoire sur l'esprit de bois et sur les divers composés éthérés qui en proviennent. – 1835. – V. 58 – P. 5–74.*
2. *Arduengo III A. J., Harlow R. L., Kline M. A stable crystalline carbene //Journal of the American Chemical Society, 1991. – V. 113. – № 1. – P. 361–363.*
3. *Pinter B. Nagels N., Herrebout W. A., De Proft F. Halogen bonding from a hard and soft acids and bases perspective: investigation by using density functional theory reactivity indices // Chemistry–A European Journal, 2013. – V. 19. – № 2. – P. 519–530.*
4. *Lv H., Zhuo H. Y., Li Q. Z., Yang X., Li W. Z., Cheng J. B. Halogen bonds with N-heterocyclic carbenes as halogen acceptors: A partially covalent character // Molecular Physics, 2014. – V. 112. – № 23. – P. 3024–3032.*
5. *Donoso-Tauda O., Jaque P., Elguero J., Alkorta I. Traditional and ion-pair halogen-bonded complexes between chlorine and bromine derivatives and a nitrogen-heterocyclic carbene // The Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – V. 118. – № 40. – P. 9552–9560.*
6. *Henkel S., Costa P., Klute L., Sokkar P., Fernandez-Oliva M., Thiel W., Sanchez-Garcia E., Sander W. Switching the spin state of diphenylcarbene via halogen bonding //Journal of the American Chemical Society, 2016. – V. 138. – № 5. – P. 1689–1697.*
7. *Heinen F., Engelage E., Dreger A., Weiss R., Huber S. M. Iodine (III) derivatives as halogen bonding organocatalysts // Angewandte Chemie International Edition, 2018. – V. 57. – № 14. – P. 3830–3833.*

ПРОТИВОДИАБЕТИЧЕСКАЯ И ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНАЯ АКТИВНОСТЬ АРИЛСУЛЬФОНАТОВ 2-АМИНО-1,5-ДИАЗАСПИРО[4.5]ДЕЦ-1-ЕН-5-АММОНИЯ И О-АРИЛСУЛЬФО-β-(БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)ПРОПИОАМИДОКСИМОВ

Г. П. Байтурсынова[1], Л. А. Каюкова[1], Э. М. Ергалиева[1], А. Б. Курмангалиева[1], З. Т. Шульгау[2], Ш. Д. Сергазы[2], В. Л. Бисмилда[3], А. Ш. Ауезов[3]

[1]АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, ул. Уалиханова, 106, erg_el@mail.ru

[2]РГП «Национальный центр биотехнологии» КН МОН РК
10000, Казахстан, Нур-Султан, ул. Валиханова, 13/1

[3]РГП на Пхв «Национальный научный центр фтизиопульмонологии РК» МЗ РК
050010, Казахстан, Алматы, ул. Бекхожина, 5

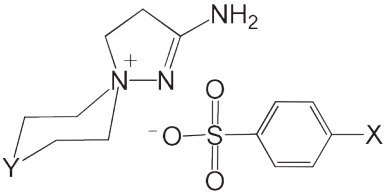
Арилсульфонаты 2-амино-1,5-диазаспиро[4.5]дец-1-ен-5-аммония (**1–4** и **6–9**) и О-арилсульфо-β-(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксимы (**5** и **10**) получены в ходе арилсульфохлорирования ряда β-аминопропиоамидоксимов (β-пиперидин-1-ил, β-морфолин-1-ил, β-тиоморфолин-1-ил, β-4-Ph-пиперазин-1-ил, β-бензимидазол-1-ил) в хлороформе в присутствии диизопропилэтиламина. Продукты тозилирования (**1–5**) выделены с выходами 45–65 % [1], продукты пара-нитрофенилсульфохлорирования (**6–10**) получены с выходами 55–68 % [2].

In vitro противодиабетическую активность тозилатов и *пара*-нитрофенилсульфонатов спиропиразолиниевых соединений и продуктов О-сульфохлорирования β-(бензимидазол-1-ил) пропиоамидоксима (**1–10**) оценивали по степени ингибирования активности α-амилазы и α-глюкозидазы исследуемыми веществами.

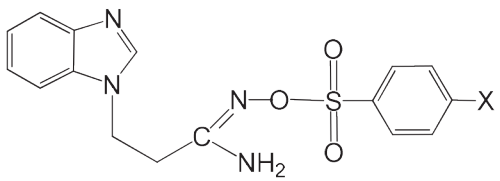
Все протестированные соединения обладают средней ингибирующей активностью в отношении α-амилазы (от 26,7 % до 46 %). В отношении α-глюкозидазы выраженной ингибиторной активностью (от 61,0 % до 67,1 %) обладают соединения: **1**, **5**, **8** и **10** [3]. Среднюю ингибиторную активность (от 36,5 % до 48,4 %) показывают соединения: **3**, **4**, **7** и **9**. Препарат сравнения акарбоза проявил стандартную ингибиторную активность в 58,9 % и 50,3 % в отношении α-глюкозидазы и α-амилазы, соответственно.

In vitro противотуберкулезная бактериостатическая активность соединений **1–10** на лекарственночувствительных (ЛЧ) и диких многолекарственноустойчивых штаммах (МЛУ) *M. tuberculosis* изучали методом серийных разведений на жидкой среде Школьниковой с рифампицином в качестве контрольного соединения, имеющим значение МИК 1 и 2 мкг/мл для ЛЧ и МЛУ штаммах *M. tuberculosis*. Оказалось, что ни одно из исследуемых соединений (**1–10**) не проявляет заметной противотуберкулезной активности в отношении изученных ЛЧ и МЛУ штаммов *M. tuberculosis* – их МИК была > 100 мкг/мл.

Таким образом, выявлены образцы со средней ингибирующей противодиабетической активностью в отношении α-амилазы и 4 соединения с более высокой, чем стандартный препарат акарбоза, активностью в отношении α-глюкозидазы. Исследованные соединения не проявляют заметной противотуберкулезной активности в отношении ЛЧ и МЛУ штаммов *M. tuberculosis*.



X = CH_3 (**1**–**4**); NO_2 (**6**–**9**)
Y = CH_2 (**1, 6**), O (**2, 7**), S (**3, 8**), PhN (**4, 9**)



X = CH_3 (**5**), NO_2 (**10**)

Схема 1.

Работа выполнена по гранту от КН МОН РК – «Изучение региоселективности реакции арилсульфохлорирования бета-аминопропиоамидоксимов; *in vitro* противодиабетический и противотуберкулезный скрининг продуктов» (ИРН AP08856440).

Список литературы

1. *Kayukova L. A., Baitursynova G. P., Yergaliyeva E. M., Zhaksylyk B. A., Elibayeva N. S., Kurmangaliyeva A. B. Arylsulphonatesofspiropyrazolines and O-tosilate-β-(benzimidazol-1-yl) propioamidoximeastheproducts of β-aminopropioamidoximestosylation. Chem. J. Kaz., 2021. – № 2. – P. 21–31.*
2. *Каюкова Л. А., Вологжанина А. В., Пралиев К. Д., Байтурсынова Г. П., Ергалиева Э. М., Курмангалиева А. Б. Зависимость региоселективности пара-нитрофенилсульфохлорирования β-аминопропиоамидоксимов от строения субстрата. Научная конференция «Тонкий органический синтез-2021». г. Алматы, 3 сентября 2021 г. – С. 46–48.*
3. *Применение продуктов арилсульфохлорирования бета-аминопропиоамидоксимов в качестве соединений с противодиабетической активностью: Заявка на пат. РК на полезную модель № 2021/0980.2 / Каюкова Л. А., Байтурсынова Г. П., Ергалиева Э. М., Курмангалиева А. Б., Шульгау З. Т., Гуляев А. Е., Сергазы Ш. Д..; приоритет 15.10.2021.*

НИТРОКСИЛ-СОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ

О. Ю. Бакулина, Л. Г. Рубичева, Д. А. Лукьянов
Санкт-Петербургский Государственный Университет
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9, bakulina-o.y@yandex.ru

Sirius University of Science and Technology
354340, Russia, Sochi, 1 Olympic Ave,

Нитроксил-содержащиие полимеры являются перспективными электродными материалами для химических источников тока, таких как метал-ионные аккумуляторы и топливные элементы благодаря способности стабильных нитроксильных радикалов к обратимому окислению и восстановлению. Однако использование таких полимеров в качестве электродных материалов зачастую затрудняется их низкой электронной проводимостью. Одним из путей решения этой проблемы является синтез редокс-проводящих полимеров, то есть полимеров, в которых редокс-активные нитроксильные группы присоединены к основной цепи проводящего полимера. Однако получение мономеров, позволяющих синтезировать такие полимеры, затрудняется ограничениями, обусловленными реакционной способностью нитроксильных радикалов.

Целью настоящей работы является получение тиофеновых, пиррольных и анилиновых мономеров для синтеза редокс-проводящих полимеров, содержащих фрагменты 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксила (ТЕМПО). Для синтеза мономеров был адаптирован [1] масштабируемый подход к получению ТЕМПО-содержащего прекурсора **1**, общего для синтеза всех мономеров (Рис. 1). Синтез проводили алкилированием 4-гидроксиТЕМПО 1,4-дибромбутаном в условиях межфазного катализа.

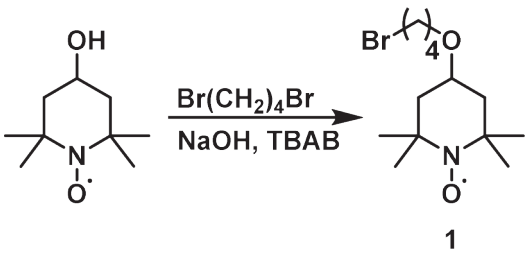


Рис. 1. *Синтез прекурсора 1*

Полученный прекурсор **1** был использован для синтеза мономеров **2–4** (Рис. 2). Мономер **2** был получен путем алкилирования 2-гидроксиметилэтилендиокситиофена прекурсором **1**.

Мономер **3** был получен при алкилировании пиррола прекурсором **1**. При алкилировании пиррола наряду с ожидаемым продуктом N-алкилирования, **3**, был получен изомерный ему продукт С-алкилирования, поэтому выделение продукта **3** в чистом виде было осуществлено

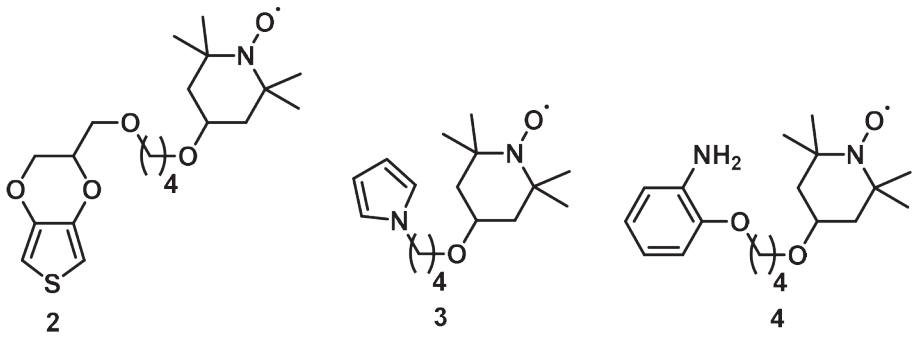


Рис. 2. *Синтез прекурсора **2–4***

методом ВЭЖХ. Синтез мономера **4** был осуществлен прямым алкилированием 2-аминофенола. Ввиду большей кислотности фенольной группы по сравнению с аминогруппой, в присутствии основания умеренной силы алкилирование проходило селективно по атому кислорода, что позволило получить мономер **4**.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-33-51007. Работа выполнена с использованием ресурсных центров Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. *Zheng, Zhi, Wang, Jianli, Chen, Hualiang, Feng, Linbin, Jing, Ren, Lu, Meizhen, Hu, Bao, Ji, Jianbing // ChemCatChem., 2014. – V. 6. – № 6. – P. 1626–1634.*

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (I, II) С N-ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Д. В. Бей

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой ХиХТ О. Г. Шакирова

ФГБОУ ВО Комсомольский-на-Амуре государ-ственный университет

681013, Россия, Хабаровский край, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, hiht@knastu.ru

Аннотация. Разработана методика синтеза двух новых комплек-сов меди (I, II) с 2,4-диметилпиразоло[1,5-a]бензимидазолом (**L**) состава [CuLCl] (**I**) и [CuL_2Cl_2] (**II**). Соединения исследованы мето-дом ИК-спектроскопии.

Бензимидазолы представляют собой перспективный класс лиган-дов для синтеза комплеков с 3d-металлами. В работах [1, 2] были синтезированы комплексы меди (II) и кобальта (II) с замещенными производными триазолобензимидазола, показаны биологическая и магнитная активность новых комплексов. Поэтому, представлялось интересным синтезировать координационные соединения Cu (I, II) с новым производным: 2,4-диметилпиразоло[1,5-a]бензимидазолом и идентифицировать их методом ИК-спектроскопии.

Для синтеза использовали 2,4-диметилпиразоло[1,5-a]бензимидазол (**L**, $C_{11}H_{11}N_3$,рис. 1), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, C_2H_5OH (ректификат), ацетон (чда).

Синтез [CuLCl] **(I)**:

$$4Cu^{II}Cl_2 + 5L + C_2H_5OH \rightarrow 4[Cu^{I}LCl] + L' + 4HCl$$

Синтез [CuL_2Cl_2] (**II**):

$$Cu^{II}Cl_2 + 2L \rightarrow [Cu^{II}L_2Cl_2]$$

Комплексы получены при взаимодействии этанольных (для I) или ацетоновых (для II) растворов соли и лиганда. В первом случае комплексообразование сопровождается процессом восстановления меди (II) до меди (I), а также конденсацией и окислением части лиганда с образованием побочного продукта L' ($C_{13}H_{13}N_3O$, рис. 2), строение которого доказано рентгеноструктурным анализом (РСА). Во втором случае

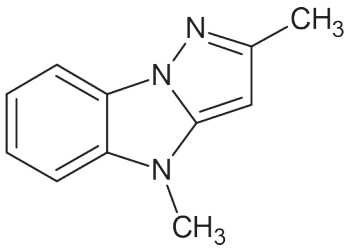


Рис. 1. *2,4-диметилпиразоло [1,5-а]бензимидазол (L)*

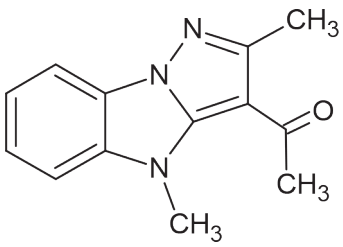


Рис. 2. *1-(2,4-диметилпиразоло [1,5-а]бензимидазол-3ил)этанон (L')*

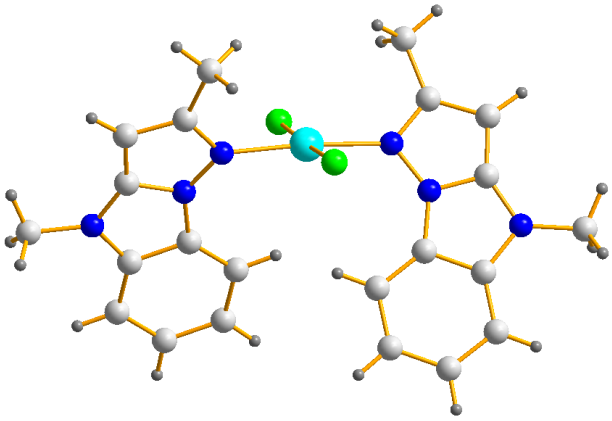


Рис. 3. *Молекулярная структура комплекса $[CuL_2Cl_2]$*

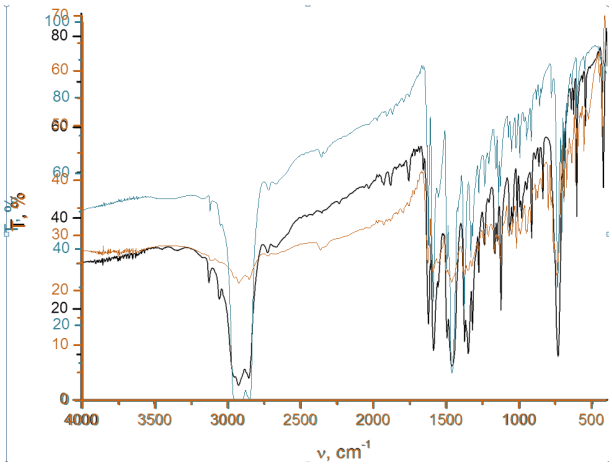


Рис. 4. *ИК-спектры соединений*
L – голубая линия; I – черная линия; II – оранжевая линия

процесс комплексообразования протекает без изме-нения степени окисления металла, что также доказано РСА (рис. 3).

В ИК-спектре лиганда присутствуют полосы валентных колеба-ний ν(C–H) в диапазоне 2800–3200 $см^{-1}$ и чувствительных к коорди-нации колебаний пиразоло[1,5-а]бензимидазольного остова при 1690–1400 $см^{-1}$. В ИК-спектрах синтезированных комплексов I и II (рис. 4) валентные колебания колец смещены в высокочастотную область относительно валентных колебаний в молекуле L, что свидетельствует о координации атомов азота пиразольного фрагмента к металлу. В диапазоне 100–400 $см^{-1}$ регистрируются полосы колебаний δ(C–H) лиганда, а также в спектрах комплексов проявляются низкоинтенсивные полосы ν(Cu–Cl) при 400 $см^{-1}$ и ν(Cu–N) при 248 $см^{-1}$.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии в средней и низкоча-стотной областях доказано, что лиганд в обоих комплексах коорди-нирован к металлу атомом N пиразольного цикла. По данным РСА в комплексе II ионы хлора достраивают координационный узел до плоско-квадратного CuN_2Cl_2, это также подтверждается методом ИК-спектроскопии. Наличие аналогичной полосы в ИК-спектре I позволяет считать, что и в этом комплексе ион хлора координиро-ван к Cu (I).

Список литературы

1. *Иванова А. Д., Смоленцев А. И., Богомяков А. С., Шелудякова Л. А., Воронцова Е. В. // Материалы V Международной Российско-Казахстанской НПК, посвященной 85-летию КазНУ им. аль-Фараби. Отв. ред. А. И. Апарнев, 2019. – С. 219–221.*
2. *Dyukova I. I., Lavrenova L. G., Komarov V. Y., Sukhikh T. S., Kuz'menko T. A., Vorontsova E. V. Coordination compounds of Co (II) and Cu (II) halides with 2,4-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-a] benzimidazole // Inorganica Chimica Acta., 2019. – V. 486. – P. 406–411.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ГЛИКОЗИДОВ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

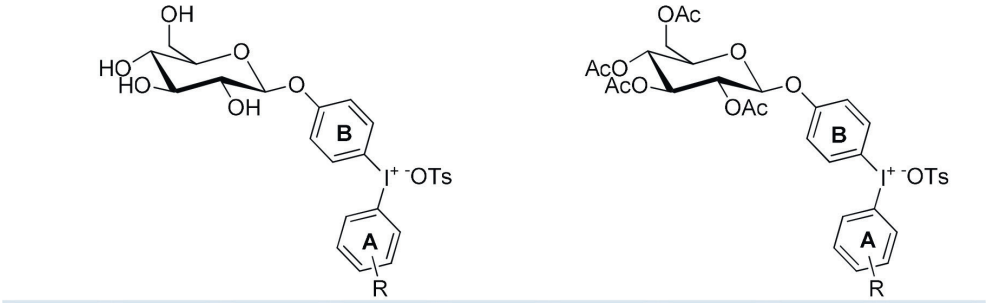
Г. В. Беккер, Е. В. Степанова
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ Е. В. Степанова
ФГОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, gvb5@tpu.ru

Гликозиды иодониевых солей – это бифункциональные органические молекулы, в которых один из лигандов иодониевой соли посредством гликозидной связи связан с углеводным остатком. Поскольку иодониевые соли уже получили широкое распространение как стерео- и региоселективные арилирующие и функционализирующие агенты [1], используемые как для синтеза сложных органических субстратов [2], так и для ковалентной функциональной модификации материалов [3], их сочетание с углеводами может привести к созданию новых биологически-активных соединений специфически распознаваемых животными и бактериальными клетками, а ароматический агликон может служить как линкером, так и придавать особую биологическую активность.

Целью данной работы было исследовать реакционную способность ряда гликозидов иодониевых солей с различными заместителями в лигандах в реакции восстановительного элиминирования в присутствии азида натрия.

Для исследования реакционной способности был синтезирован ряд гилкозидов иодонивых солей с различными заместителями в кольце **A** – от сильных акцепторов электронной плотности до сильных доноров.

При исследовании реакционной способности соединения **1a** в реакции восстановительного элиминирования в присутствии азида натрия было получено 100 % продукта **2a**. При исследовании реакционной способности соединения **1i** реакции восстановительного элиминирования в присутствии азида натрия было получено 83 % продукта **2b**.



3-CF_3	4-CN	4-Br	4-H	4-Me	thien-2-yl	4-OMe	2,4-OMe	2,4,6-OMe
1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i

Рис. 1. *Гликозиды иодониевых солей*

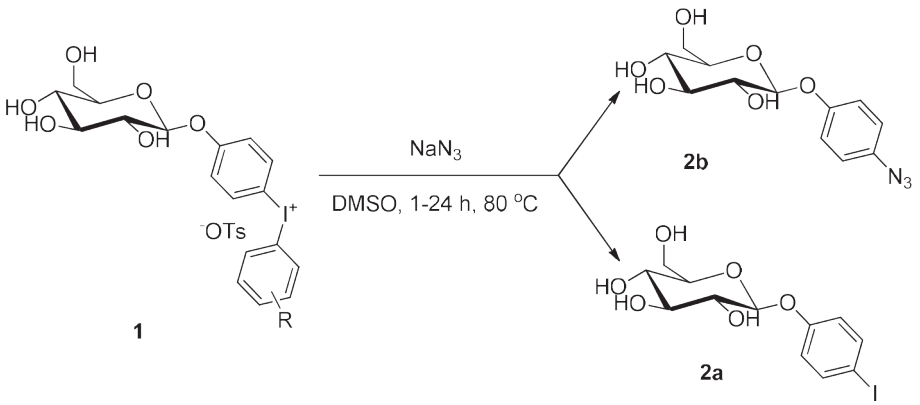


Рис. 2. *Восстановительное элиминрование гликозидов иодониевых солей*

Полученные результаты подтверждают имеющиеся данные о том, что в данной реакции нуклеофил преимущественно замещается в то кольцо, которое обладает меньшей электронной плотностью. При этом образуются пара- замещенные в бензольном кольце гликозиды. Исследования в данной области в дальнейшем могут помочь синтезировать гликозиды, которые невозможно получить гликозилированием, а также вводить в углеводные молекулы радиоактивные изотопы в одну стадию для создания радиофармпрепаратов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №21-73-10211.

Список литературы

1. *K. Aradi, Z. Novák.. Synthesis & Catalysis, 2018. – V. 357. – P. 371–376.*
2. *Viktor V. Zhdankin and Peter J. Stang. Chemical Review, 2002. – V. 102 (7). – P. 2523–2584.*
3. *M. He, T. M. Swager. Chemistry of materials, 2016. – V. 28. – P. 8542–8549.*

АЦИЛИРОВАНИЕ ГАЛОДИФА АНГИДРИДОМ О,О’-ДИАЦЕТИЛВИННОЙ КИСЛОТЫ

Н. А. Беляева, В. Ю. Куксёнок
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель В. Ю. Куксёнок
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, nab30@tpu.ru

Антиконвульсант Галодиф представляет собой нециклическое производное мочевины (1-[(3-хлорфенил)(фенил)метил] мочевина). В отличие от предшественников, он сам является действующим веществом, не требующим трансформации в печени [1]. Препарат обладает широким спектром противоэпилептического действия. Препарат имеет малую токсичность и хорошую переносимость, не вызывает осложнений [2].

В составе молекулы Галодифа содержится хиральный атом углерода, таким образом, данное соединение существует в виде двух оптических изомеров. Однако в настоящее время Галодиф производится в виде рацемата. Рацематы могут отличаться по биологической активности от индивидуальных энантиомеров [3]. Поэтому поиск способов энантиомерного разделения рацемического Галодифа, а также методов анализа его энантиомерного состава является актуальной задачей современной органической химии.

Целью настоящей работы была разработка метода синтеза уреида галодифа с *L*-(+)-О,О’-диацетилвинной кислотой, а также разделение и исследование его индивидуальных диастереомерных форм.

Замещённые мочевины проявляют низкую активность в реакциях ацилирования, поэтому нами был проведён подбор условий и ацилирующего агента, позволяющих получить целевой уреид. В результате исследования было обнаружено, что наиболее подходящим способом является ацилирование галодифа ангидридом (+)-О,О’-диацетилвинной кислоты в толуоле в присутствии серной кислоты (рис. 1).

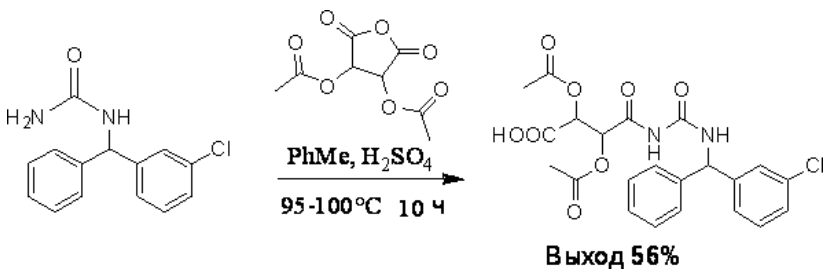


Рис. 1. *Ацилированиегалодифа ангидридом О,О’-диацетилвинной кислоты в присутствии серной кислоты*

Таким образом, в настоящей работе впервые получено диастереомерное ацильное производное галодифа с оптически активной O,O'-диацетилвинной кислотой. Структура продукта была подтверждена методами ЯМР, ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. *Filimonov V. D., Bakibaev A. A., Pustovoitov A. V., Tignibidina L. G.,Pechenkin A. G., et al. // Pharm. Chem. J., 1993. – Vol. 22 (5). – P. 358–363.*
2. *Новожеева Т. П., Горшкова В. К., Смагина М. И., Фатеева С. Н., Алугишвили З. З., Олейник Н. Б., Ахмеджанов Р. Р. // Бюлл. Сиб. Мед., 2006. – Приложение 2.*
3. *Куксёнок В. Ю. Дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: НИ ТПУ, 2016. – 178 с.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЕНЗОТИАЗОЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ

П. С. Бобров, Я. И. Агеев, Д. К. Нижибовская
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. А. Субоч

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, pavel.bobrov96@mail.ru

В настоящее время активно ведётся поиск новых методов синтеза и функционализации N-гетарилпиразолов, поскольку они обладают высокой биологической активностью. Так, N-гетарилпиразолы проявляют антибактериальную, гипотензивную, противовирусную активность, являются антидепрессантами и противораковыми агентами [1–4].

Особое значение имеют N-гетарилпиразолы с функциональными заместителями в 4-м положении пиразольного цикла. Однако, существующие методы синтеза позволяют получать N-гетарилпиразолы с ограниченным кругом заместителей. Перспективным направлением решения этой задачи является введение нитрозо-группы, поскольку она позволяет осуществлять переход к широкому ряду других классов органических соединений. Недавно мы показали, что взаимодействие гетарилгидразинов, в частности гидразинилхиноксалинов, с 2-гидроксимино-1,3-дикетонами успешно приводит к соответствующим 4-нитрозопиразолам [5]. Однако, до сих пор не была изучена циклоконденсация 2-гидразинилбензотиазола с 2-гидроксимино-1,3-дикетонами. Успешное осуществление такой реакции позволит получить ряд ранее неизвестных 1-(бензотиазол-2-ил)-4-нитрозопиразолов, и далее модифицировать нитрозогруппу до соответствующих классов соединений.

В данной работе мы впервые осуществили циклоконденсацию 2-гидразинилбензотиазола с алкил- и арилзамещёнными 2-гидроксимино-1,3-дикетонами в уксусной кислоте. Выходы N-гетарилнитрозопиразолов составили 18–65 %. Окисление бензотиазолилзамещённого нитрозопиразола пероксидом водорода в уксусной кислоте привело к соответствующему нитропиразолу с выходом 68 %, а при восстановлении нитрозосоединения гидразингидратом в присутствии Pd/C получен соответствующий аминопиразол (выход 74 %). Дальнейшая модификация аминогруппы позволила получить ранее неизвестные азо-, бензамидо-, ацетамидо- и иминопиразолы с хорошими выходами (Схема 1).

Таким образом, в результате проведённых исследований мы впервые осуществили циклоконденсацию 2-гидразинилбензотиазола с 2-гидроксимино-1,3-дикетонами и получили 15 ранее неизвестных соединений, строение которых подтверждено результатами электронной, ИК-, масс-, ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Полученные продукты могут найти применение в качестве модификаторов эластомерных композиций, а также в качестве биологически активных веществ.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки, код заявки: 2022030308319.

Участие в Международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» по проекту №2022030308319 осуществлено при поддержке Красноярского краевого фонда науки.

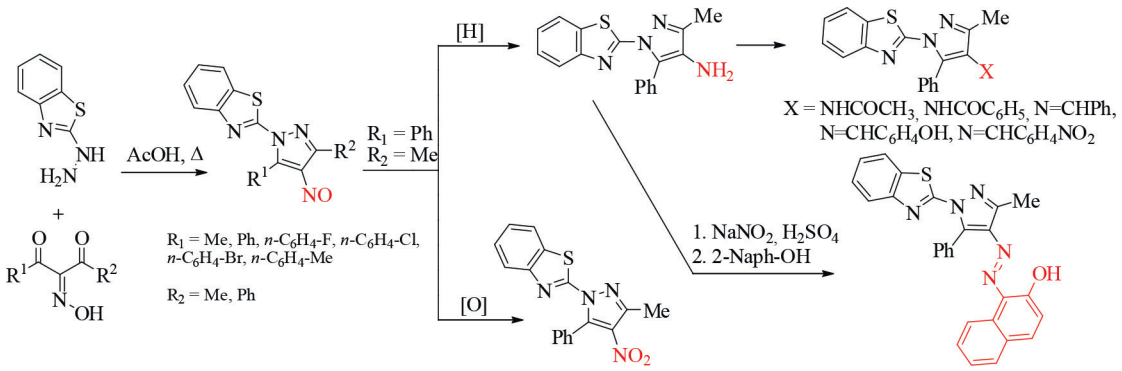


Схема 1. *Синтез и модификация бензотиазолилзамещённых 4-нитрозопиразолов*

Список литературы

1. *Pyrazole derivatives as phosphodiesterase 4 inhibitors : nam. WO2004/94411 : Int. Cl. PCT/US2004/011899 / A. Hopper, R. Dunn, E. Kuester, R. Conticello ; заявитель и патентообладатель Memory Pharmaceuticals Corporation, NJ 07645 (US); заявл. 16.04.2004; опубл. 04.11.2004.*
2. *Bayoumi A. H., Ghiaty A. H., Abd El-Gilil S. M., Husseiny E. M., Ebrahim M. A. // Journal of Heterocyclic Chemistry, 2019. – Vol. 56. – № 12. – P. 3215 – 3235.*
3. *Olayinka O. A., Craig A. O., Chinwe O. I., Kehinde O. O., Obinna C. N. // Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2009. – Vol. 45. – № 11. – P. 1370–1378.*
4. *Rashad A. E., Hegab M. I., Abdel-Megeid R. E., Micky J. A., Abdel-Megeid F. M. E. // Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2008. – Vol. 16. – № 15. – P. 7102–7106.*
5. *Бобров П. С., Андреева А. В., Любяшкин А. В., Субоч Г. А. // Решетневские чтения. Материалы XXIII Международной науч.-практ. конф., посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева. В 2-х частях, 2019. – С. 633–635.*

АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ 4-НИТРОЗО-1Н-ПИРАЗОЛОВ

А. В. Боброва, А. Н. Поздеева, Э. Ш. Кулиева, Е. В. Роот
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. А. Субоч

Сибирский государственный университет науки и технологий им. М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. Газеты Красноярский Рабочий, 31, bobrovaav@mail.sibsau.ru

4-Нитрозо-1Н-пиразолы являются N,O- амбидентными нуклеофилами, для которых реакции алкилирования, ацилирования и др. до настоящего времени не изучены. Успешное протекание подобных превращений позволит расширить теоретические представления в реакциях амбидентных гетероциклических производных и получать перспективные продукты.

Алкилирование 3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразола исследовали в различных условиях. Наиболее высокие выходы N-алкилнитрозопиразолов (до 54 %) были получены в суперосновной среде. Используя в качестве реагентов натриевые соли нитрозопиразолов, удалось выделить продукты N-алкилирования с выходами до 48 %. Реакцию солей с алкилгалогенидами проводили в ацетоне при кипячении в течение 3,5 часов. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии. Важно отметить, что при алкилировании 1Н-пиразолов в различных условиях не было обнаружено даже следовых количеств продуктов О-алкилирования.

Результаты исследования алкилирования нитрозопиразолов позволили перейти к осуществлению реакций двойного алкилирования с целью получения перспективных [1] динитрозогетероциклических соединений (схема 2).

Исследование реакции 3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразола с различными дигалогеналканами осуществляли в суперосновной среде или в ацетоне. Таким образом, мы получили ранее неизвестные 1-галогеналкил-3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразолы (1) и бис-4-нитрозопиразолы (2) с выходами до 48 %.

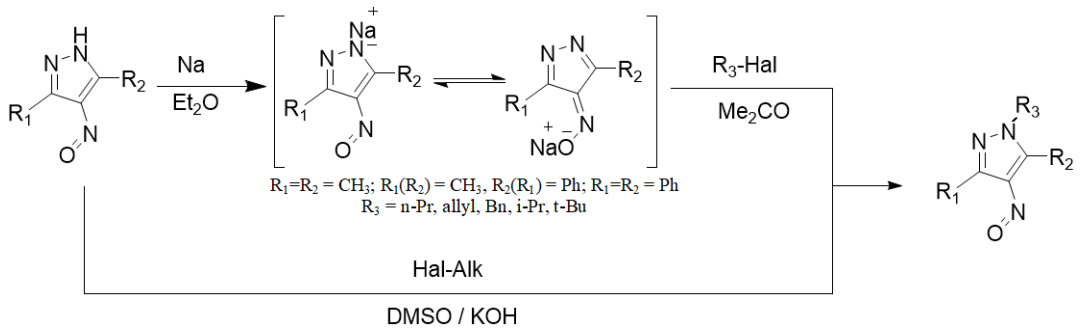


Схема 1.

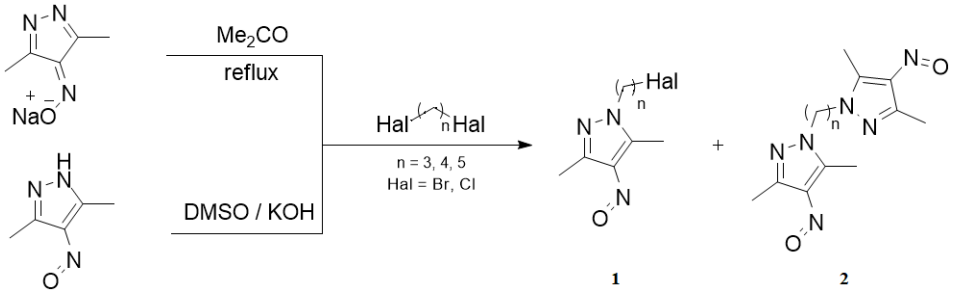


Схема 2.

Поскольку нам впервые удалось осуществить алкилирование амбидентных 4-нитрозо-1Н-пиразолов, представлялось важным исследовать их взаимодействие с другими реагентами. Поэтому мы впервые исследовали возможность ацилирования 3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразола. Реакцию проводили в толуоле с избытком уксусного ангидрида (схема 3).

Продуктом реакции оказался N-ацетилзамещенный нитрозопиразол. Таким образом, приведенные исследования открывают возможность получения перспективных производных из различных NH-нитрозогетероциклических соединений [2,3].

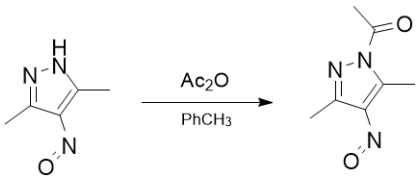


Схема 3.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки, код заявки: 2022020108025.

Список литературы

1. *Ключников О. Р. С-нитрозо-N-оксидные системы вулканизации. – Монография, Казань, КНИТУ, 2018. – 218 с.*
2. *Alka C., Sharma P. K., Niranjan K. Pyrazole: a Versatile Moiety // International Journal of ChemTech Research, 2011. – № 3 (1). – P. 11.*
3. *Orth R. E. Biologically Active Pyraaoles // J. Pharm. Sci., 1968. – № 57. – P. 537.*

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. Н. Бочарникова
Научный руководитель – д.ф-м.н., профессор, заведующая лабораторией фотофизики и фотохимии молекул ФФ НИ ТГУ О. Н. Чайковская
Национальный исследовательский Томский Государственный Университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, bocharnikova.2010@mail.ru

Широкое применение синтетических красителей в текстильной промышленности, клинической медицине и сбрасывание их в сточные воды сильно воздействует на окружающую среду не только из-за визуального загрязнения, но и из-за их токсичности. Удаление цветных органических соединений из воды представляет большую проблему для человечества, поскольку большинство из них и продуктов их разложения являются канцерогенными и токсичными, что приводит к нарушениям в экосистеме [1–3]. Традиционные аэробные и анаэробные биологические методы разложения имеют низкий процент и длительное время удаления красителей из-за их сложной химической структуры. Мембранные методы и адсорбция на различных материалах имеют недостатки так как обычно загрязняющее вещество переносится из одной фазы в другую, и невозможна деградация высоких концентраций синтетических веществ из-за их высокой стабильности. Поэтому в научном сообществе идет активный поиск альтернативных методов разложения токсичных устойчивых соединений.

Одним из возможных способов нейтрализации вредного воздействия вышеуказанных веществ на сточные воды является образование гидроксильных радикалов с последующим облучением ультрафиолетовым излучением. Процессы опережающего окисления были использованы для изучения конверсии кристаллического фиолетового и замещенных кумарина в водных и водно-этанольных растворах под действием излучения KrCl (длина волны возбуждения $\lambda_{возб}$=222 нм) и XeBr ($\lambda_{возб}$=283 нм) эксиламп с добавлением окислителя (УФ/H_2O_2).

В работе в качестве объектов исследования использовались вещества с химической чистотой (99,8 %) фирмы “Sigma Aldrich”: 8-метоксипсорален (8-МОП), 5-метоксипсорален (5-МОП), 4,5’,8-триметилпсорален (ТМП) и кристаллический фиолетовый (КФ) (рис. 1). Спектрально-люминесцентные характеристики вышеуказанных соединений в вое и водно-этанольных растворах до и после облучения были зарегистрированы на приборе SOLAR CM2203 (Беларусь).

В результате эксперимента было выявлено положительное влияние перекиси водорода с

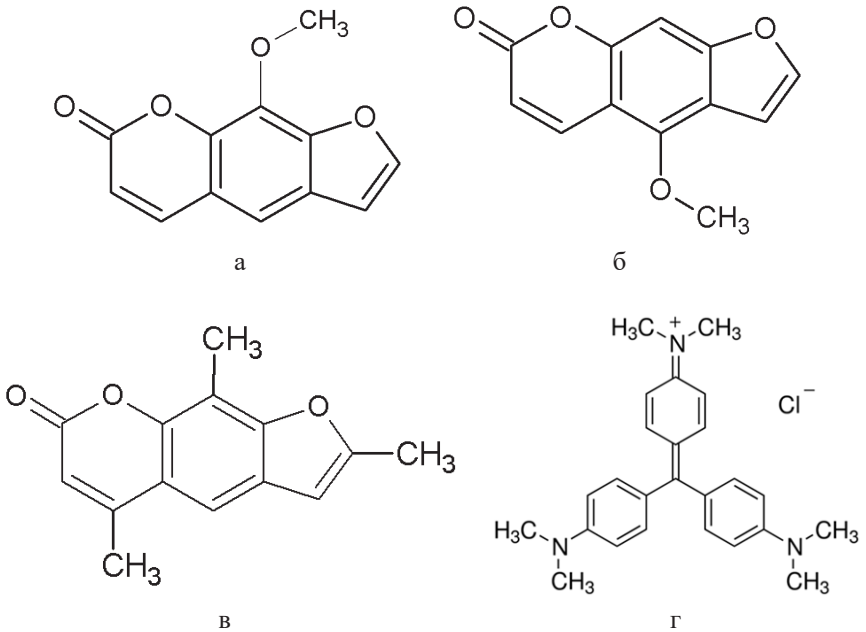


Рис. 1. *Структуры органических соединений: а – 8-МОП, б – 5-МОП, в – ТМП, г – КФ*

облучением исследуемых растворов псораленов XeBr эксиламповой на протекание фотореакции. Для молекулы КФ добавление перекиси водорода приводит к существенному росту конверсии под действием излучения KrCl эксилампы. Наши результаты показывают, что ультрафиолетовое излучение эксиламп может успешно использоваться для разложения КФ и замещенных кумарина в водных растворах в присутствии перекиси водорода в качестве окислителя и внедряться в установках для удаления промышленных отходов. Это обеспечит надежную систему раннего предупреждения острой токсичности сточных вод и снизит воздействие на микробиологическое сообщество окружающей среды.

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

Список литературы

1. *Chen C. C., Fan H.-J., Jang C. Y., Jan J. L., Lin H. D., Lu C. S., // J. Photochem. Photobiol, 2006. – V. 184. – P. 147–154.*
2. *Fan H.-J., Lu C. S., Lee W.-L. W., Chiou M. R., Chen C. C. // J. Hazard. Mater, 2011. – V. 185. – P. 227–235.*
3. *Murcia M. D., Vershinin N. O., Briantceva N., Gomez M., Gomez E., Cascales E., Hidalgo A. M. // Chemical Engineering Journal, 2015. – V. 266. – P. 356–367.*

ПРИМЕНЕНИЕ ПИРАЗОЛ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Н. П. Бурлуцкий
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А. С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: np-bur@mail.ru

В XXI веке внимание учёных всё больше привлекают координационные соединения переходных металлов с различными карбоновыми кислотами. Данный класс соединений имеет возможности широкого применения в науке и технике благодаря своим химическим свойствам и пространственной молекулярной пористой структуре. Координационные полимеры могут использоваться в качестве катализаторов, материалов для хранения и сепарации газовых смесей, интересны для нелинейной оптики благодаря своим люминесцентным и магнитным

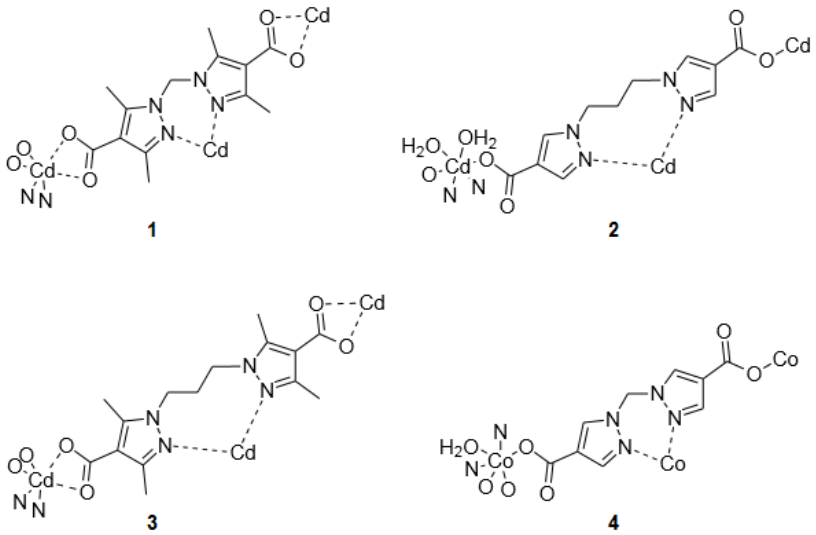


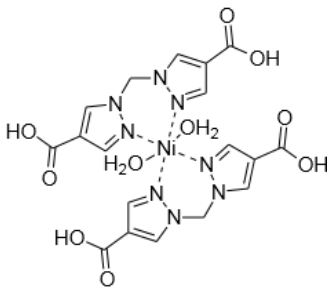
Рис. 1.

свойствам, находят приложение в биомедицинской отрасли [1].

Лиганды на основе пиразол-карбоновых кислот, содержащие два пиразольных кольца, обладают рядом интересных особенностей. Так, наличие двух ароматических колец, соединённых алифатическим линкером, два донорных атома азота в кольцах в положении 2 и карбоксильные группы в положении 4 определяют различные варианты межмолекулярных взаимодействий, пространственной упаковки и, как следствие, физико-химических свойств, обусловленных геометрией составляющих координационный полимер лиганда и иона металла [2].

В настоящей работе представлен синтез металл-органических каркасов из нитратов никеля, кобальта и кадмия и некоторых карбоновых кислот, содержащих пиразольные кольца в своих молекулах.

Соединения 1–5 получали взаимодействием нитратов металлов с соответствующими лигандами в смеси растворителей диметилформамид – вода – этанол переменного состава в сольвотермических условиях.



5

Рис. 2.

Полученные кристаллы исследовали методами рентгеноструктурного анализа. Было установлено, что ион металла координируется как карбоксильными группами, так и атомами азота в положении 2 пиразольных колец. В некоторых случаях ионы металлов могут быть координированы молекулами воды или диметилформамида.

На рисунке 1 изображены структуры соединений 1–4.

Ещё одно соединение бис(пиразол-1-ил) метан-4,4'-дикарбоновой кислоты и никеля 5 является дискретным комплексом, дополнительно координированным молекулами воды.

Список литературы

1. *Feng C., Ma Y.-H., Zhang D., Li X.-J., Zhao H. // Dalton Transactions, 2016. – V. 45. – № 12. – P. 5081–5091.*
2. *Gimeno-Fonquernie P., Liang W., Albalad J., Kuznicki A., Price J. R., Bloch E. D., Doonan C. J., Sumby C. J. // Chemical Communications, 2022. – V. 58. – P. 957–960.*

ЭПОКСИДИРИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В ПРИСУТСТВИИ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

С. Ю. Васильева, О. Е. Насакин
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н. И. Кольцов

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова»
Россия, Чувашская Республика, г. Чебоксары. Московский пр.15, vasiljeva75@yandex.ru

Синтез полимеров на основе природных компонентов является одним из важнейших направлений современных исследований в области охраны окружающей среды [1]. В настоящее в исследовательских работах наблюдается тенденция к использованию компонентов на основе возобновляемых ресурсов, например биополиолов, полученных из натуральных масел [2]. Биополиолы на основе растительных масел могут быть получены введением гидроксильных групп в положения двойных связей. Для их синтеза можно использовать процессы эпоксидирования с последующим раскрытием оксирановых циклов с использованием различных соединений с активными атомами водорода. В связи с этим в данной работе проведены исследование по эпоксидированию растительных масел, содержащие в основном глицериды жирных непредельных кислот, таких как олеиновая и линолевая кислота, в условиях УФ-облучения без добавок перекиси водорода и кислот, которые после проведения реакций эпоксидирования подлежат утилизации.

Процесс эпоксидирования глицеридов непредельных жирных кислот в растительных маслах, таких как подсолнечное, рапсовое и соевое,

Таблица 1.

Растительное масло	Содержание альдегидных групп, %	Йодное число, гI_2/100г	Содержание эпоксидных групп, %	Перекисное число, ммоль ½O/кг
Подсолнечное мало	5,3	4,6	7,6	6,3
Рапсовое масло	4,2	6,0	6,5	7,6
Соевое масло	5,5	7,5	10,5	8,2

проводили в реакторе с мешалкой, снабженной водяной рубашкой для охлаждения. В реактор погружали УФ-облучатель мощностью 11 Вт с длиной волны 250 нм, также подавали в реактор кислород. Эпоксидирование проводили в течение 9 ч, при температуре 5–10 °С. Ход реакции эпоксидирования контролировали отбором проб на наличие эпоксидных и альдегидных групп.

Под воздействием жесткого УФ-излучения молекулярный кислород из основного триплетного состояния в синглетное. В таком состоянии кислород присоединяется к одному из двух углеродов непредельной связи, при этом не происходит делокализация электронной плотности, а двойная связь, смещаясь, приобретает транс-конфигурацию [3]. Вероятная схема реакции приведена ниже.

Далее протекает атака перекисных групп на непредельные связи жирных кислот с образованием эпоксидных групп путем внутримолекулярных перегруппировок, схема реакции приведена ниже.

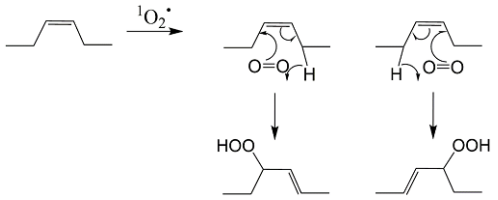


Схема 1.

Таким образом, используя только УФ-облучение в присутствии кислорода были получены эпоксидированные продукты подсолнечного, рапсового и соевого масла. Характеристики полученных продуктов приведены в таблице.

Полученные эпоксидированные производные растительных масел можно в дальнейшем использовать для получения полиолов и получения новых полимерных материалов.

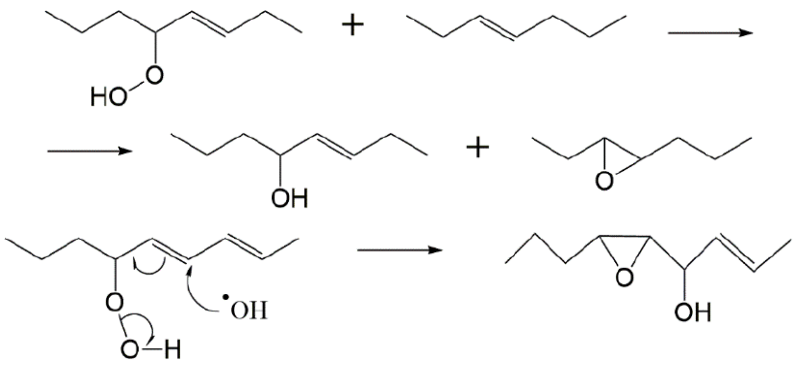


Схема 2.

Список литературы

1. *Calvo-Correas T., Martin M. D., Retegi A., Gabilondo N., Corcuera M. A. // ACS Sustain. Chem. Eng., 2016. – V. 4. – P. 5684–5692.*
2. *Calvo-Correas T., Mosiewicki M. A., Corcuera M., Eceiza A., Aranguren M. I. // J. Renew. Mater., 2015. – V. 3. – P. 3–13.*
3. *E. N. Frankel. Lipid oxidation. Cambridge, United Kingdom: Elsevier Science & Technology, 2014. – 488 p.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ МЭЖК

К. А. Ветшев, А. Д. Рубцова, С. А. Юдаев
Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель кафедры ХТ РГРТУ имени В. Ф. Уткина С. А. Юдаев

ФГБОУ ВО «Рязанский государственный университет имени В. Ф. Уткина»
390005, Россия, г. Рязань, ул. Гагарина 59/1, pro100kirik01@gmail.com

Исследовалась зависимость активности катализатора, массы отложений кокса на нем от температуры проведения эпоксидирования МЭЖК.

Для проведения экспериментов были выбраны 3 температуры – 120, 100 и 80 °С. Окисление производилось по технологии, описанной ранее в работах [1, 2]. В процессе использовался катализатор $TiO_2/MoO_3/Al_2O_3$, навеска которого составила 11,5 г. Каждый час производился отбор проб для анализа на степень эпоксидирования исходного сырья на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2202 производства компании «Инфраспек» [3]. По полученным данным построены зависимости концентрации непредельных фрагментов и концентрации активного кислорода от времени, что представлено на рисунках 1 и 2 соответственно.

Исходя из полученных зависимостей, можно сделать вывод, что с повышением температуры синтеза концентрация непредельных фрагментов быстрее убывает, а концентрация активного кислорода быстрее растет. Отмечается, что при температуре синтеза равной 120 °С образование эпоксидных соединений (активного кислорода) протекает наиболее интенсивно.

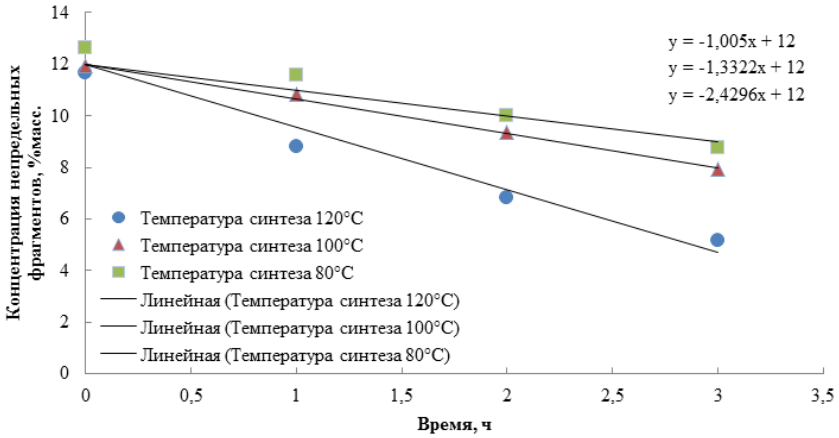


Рис. 1. *График зависимости концентрации подвергаемых синтезу МЭЖК (непредельных фрагментов) при различном температурном режиме процесса*

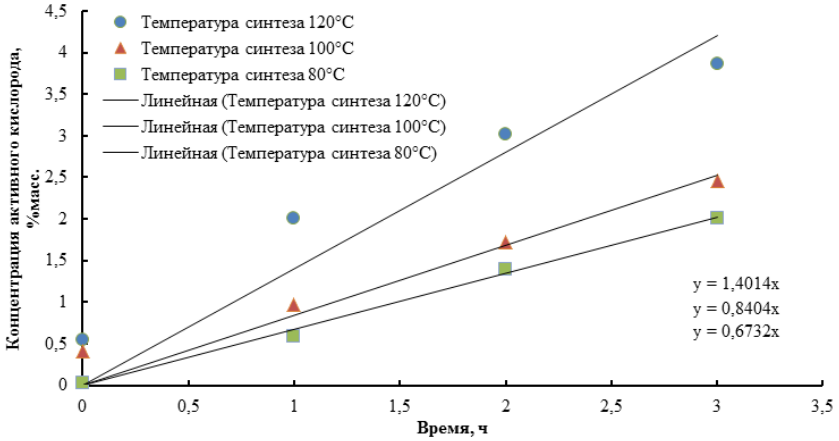


Рис. 2. *График зависимости концентрации получаемых эпоксидных соединений от времени проведения синтеза при различных температурном режиме процесса*

Список литературы

1. *Кулажская А. Д. и др. Эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла кислородом воздуха // Успехи в химии и химической технологии, 2015. – Т. 29. – № 7 (166).*
2. *Юдаев С. А. Разработка основ технологии эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха: научный доклад / С. А. Юдаев ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Управление магистратуры, аспирантуры и докторантуры (УМАД), Отдел аспирантуры и докторантуры (ОАиД) ; науч. рук. Е. Н. Ивашкина. – Томск, 2019.*
3. *Тарасевич Б. Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. Метод. пособие. – М.: МГУ, 2012. – 22 с.*

ИОДИДЫ И ПОЛИИОДИДЫ ДИАРИЛИОДОНИЯ

В. В. Гак, Т. Ю. Кисслер

Научный руководитель – к.х.н., доцент Института химии СПбГУ Д. М. Иванов

Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии
Университетский пр., 26, st062004@student.spbu.ru

Способность атомов иода выстраивать линейные и разветвленные структурные фрагменты, а также возможность увеличивать длину цепи при добавлении молекулярного иода обуславливает интерес к группе полииодидных соединений. Помимо большого разнообразия возможных полииодидных структур, привлекают внимание также их электрофизические свойства, позволяющие использовать данный класс соединений в качестве полупроводниковых материалов в электронике, солнечных элементах и оптических устройствах [1]. Использование катионов диарилиодония в качестве противоионов к полииодидным цепочкам позволяет расширить спектр функционализации, а также дополнительно изучить природу взаимодействий $I_{катион}\cdots I_{анион}$.

Простейший представитель данного класса – трииодид дифенилиодония, был изучен в 1996 году. В работе [2] отмечается асимметричность аниона I_3^-, а также удлинение связи $I_{катион}\cdots I_{анион}$ в сравнении с иодидом дифенилиодония [3]. Интерес представляет изучение свойств и сравнение параметров связей при добавлении различных заместителей в ароматическую структуру.

В данной работе в качестве противоионов были выбраны катионы с общей формулой $[Ar^1IAr^2]^+$, где Ar^1/Ar^2 = Ph/Ph, Ph/Mes, Mes/Mes. Иодидные производные были получены в результате обменных реакций трифторацетатов диарилиодония и иодида калия, взятого в пятикратном избытке. Трииодидные производные были синтезированы из соответствующих иодидов путем добавления молекулярного иода в соотношении 1 : 1, согласно методике, описанной в статье [4]. Полученные соединения были охарактеризованы спектром физико-химических методов исследования, включая рентгеноструктурный анализ на монокристаллах. Природа межмолекулярных и внутрианионных связей I···I была дополнительно исследована с помощью расчётов в рамках теории функционала плотности.

Список литературы

1. *Svensson P. H., Kloo L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems // Chem. Rev., 2003. – Vol. 103. – № 5. – P. 1649–1684.*
2. *Robertson K. N., Cameron T. S., Knop O. Katherine N. Robertson, T. Stanley Cameron, and Osvald Knop., 1996. – Vol. 1591. – № 902. – P. 1572–1591.*
3. *T. L. Khotsyanova, T. A. Babushkina, V. V. Saatsazov, T. P. Tolstaya, I. N. Lisichkina and G. K. S. Koord. Khim. 2, 1567 (1976). // Koord. Khim. 2, 1976. – P. 1567.*
4. *Chernov'yants M. S. et al. Crystal and molecular structure of diphenyliodonium triiodide // Russ. J. Inorg. Chem., 2012. – Vol. 57. – № 2. – P. 193–196.*

СИНТЕЗ ПОЛНОСТЬЮ ЗАМЕЩЕННЫХ N-АРИЛАМИНО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ В УСЛОВИЯХ «ЗЕЛЕНОЙ» ХИМИИ

П. С. Грибанов[1], А. Н. Филиппова[1], М. А. Топчий[2], А. Ф. Асаченко[2], С. Н. Осипов[1]
Научный руководитель – к.х.н., н.с. П. С. Грибанов

[1]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
119991, Москва, ул. Вавилова, 28, e-mail: gribanovps@mail.ru

[2]Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 29

Полностью замещенные производные 5-амино-1,2,3-триазолов, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам [1], в последнее время находят все большее применение в качестве ключевых структурных фрагментов в различных областях органической и медицинской химии [2–5]. Использование данных соединений в этих областях часто требует особых условий для их синтеза: отказ от использования токсичных органических растворителей, катализаторов на основе переходных металлов [6, 7].

В нашей работе предложено два подхода к синтезу данного типа соединений, удовлетворяющих различным требованиям «зеленой» химии, являющихся простыми с точки зрения осуществления реакции и выделения ее продуктов. Разработан однореакторный (*one-pot*) метод синтеза 1-алкил-5-ариламино-1,2,3-триазолов, объединяющий стадии аминирования 5-галопроизводных 1,2,3-триазолов со скелетной перегруппировкой Димрота (Схема 1, А) [8], характеризующийся отсутствием использования катализаторов на основе комплексов переходных металлов. Также впервые исследована реакция кросс-сочетания по Бухвальду-Хартвигу 5-амино [9] и 5-гало [10] 1,2,3-триазолов с различными арил- и гетероарилгалогенидами (Схема 1, Б) в условиях без использования растворителей. Использование каталитической системы на основе наиболее эффективного в реакциях аминирования гетероциклических соединений в условиях без использования растворителей комплекса палладия с N-гетероциклическим карбеном с расширенным циклом [11, 12] позволяет эффективно с хорошими выходами получать важные с биологической точки зрения N-ариламино-1,2,3-триазолы, содержащие различные донорные, акцепторые, стерически нагруженные заместители.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект №20-73-00291.

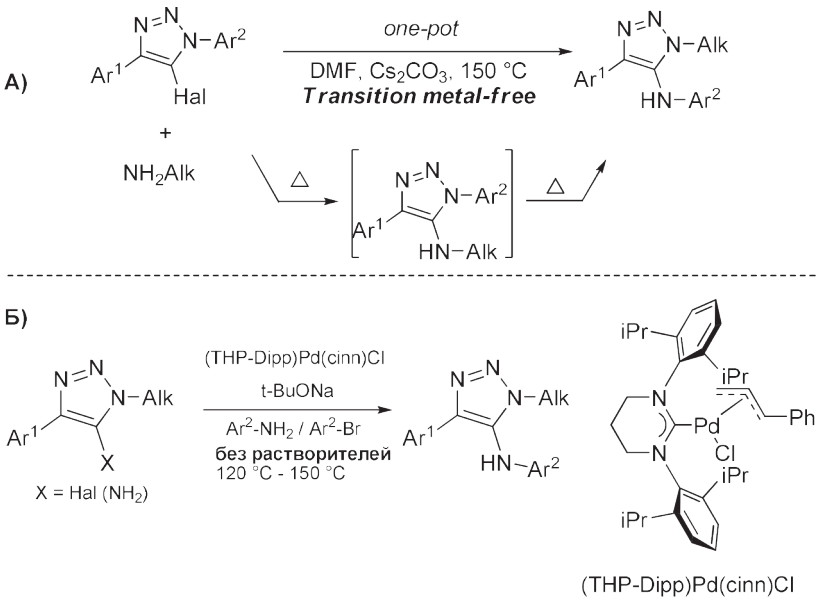


Схема 1.

Список литературы

1. *Krishna P. M., Ramachary D. B., Peesapati S. // RSC Adv., 2015. – 5. – 62062–62066.*
2. *Wang S., Zhang Y., Liu G., Xu H., Song L., Chen J., Li J. Zhang, Z. // Org. Chem. Front, 2021. – 8. – 599–604.*
3. *Ferrini S., Chandanshive J. Z., Lena S., Franchini M., Giannini G., Tafi A., Taddei M. // J. Org. Chem., 2015. – 80. – 2562–2572.*
4. *Lauria A., Abbate I., Patella C., Martorana A., Dattolo G., Almerico A. M. // Eur. J. Med. Chem., 2013. – 62. – 416–424.*
5. *Liao Y., Lu Q., Chen G., Yu Y., Li C., Huang X. // ACS Catal., 2017. – 7. – 7529–7534.*
6. *Sheldon R. A. // Green. Chem., 2007. – 9. – 1273–1283.*
7. *Asachenko A. F. // INEOS OPEN, 2020. – 3. – 80–91.*
8. *Dimroth O. // Justus Liebigs Ann. Chem., 1909. – 364. – 183–226.*
9. *Gribanov P. S., Atoian E. M., Philippova A. N., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Osipov S. N. // Eur. J. Org. Chem., 2021. – 2021. – 1378–1384.*
10. *Gribanov P. S., Topchiy M. A., Karsakova I. V., Chesnokov G. A., Smirnov A. Yu., Minaeva L. I., Asachenko A. F., Nechaev M. S. // Eur. J. Org. Chem., 2017. – 2017. 5225.*
11. *Topchiy M. A., Dzhevakov P. B., Rubina M. S., Morozov O. S., Asachenko A. F., Nechaev M. S. // Eur. J. Org. Chem., 2016. – 2016. – 416–424.*
12. *Chesnokov G. A., Gribanov P. S., Topchiy M. A., Minaeva L. I., Asachenko A. F., Nechaev M. S., Bermesheva E. V., Bermeshev M. V. // Mendeleev Commun., 2017. – 27. – 618–620.*

СИНТЕЗ НОВЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

М. А. Громова[1,2], Ю. В. Харитонов[2]

[1]ФГБОУ ВО Новосибирский государственный педагогический университет
630126, г. Новосибирск, ул. Вилюйская, 28

[2]ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9, timoshenko_m_a@mail.ru

Природные макроциклические терпеноиды представляют интересную группу соединений с необычными характеристиками и ценными биологическими свойствами. Структурная сложность ограничивает их потенциал в разработке лекарственных препаратов. Не смотря на их большое химическое разнообразие практически для всех них характерно распределение полярности внутри молекулы, имеют четко разграниченный неполярный и гидрофильный фрагменты.

Ранее, нами показано, что изопимаровая кислота 1 является удобной основой в синтезе макроциклических соединений, включающих в циклическую структуру с одной стороны неполярный нативный трициклический дитерпеноид, а с другой гидрофильный фрагмент из 1,2,3-триазольного(ых) цикла(ов) и амидных групп в том числе в составе дипептида [1, 2]. Для некоторых макроциклических соединений выявлена высокая цитотоксичность в отношении клеточных линий MCF-7, DU-145. Показано, значительное

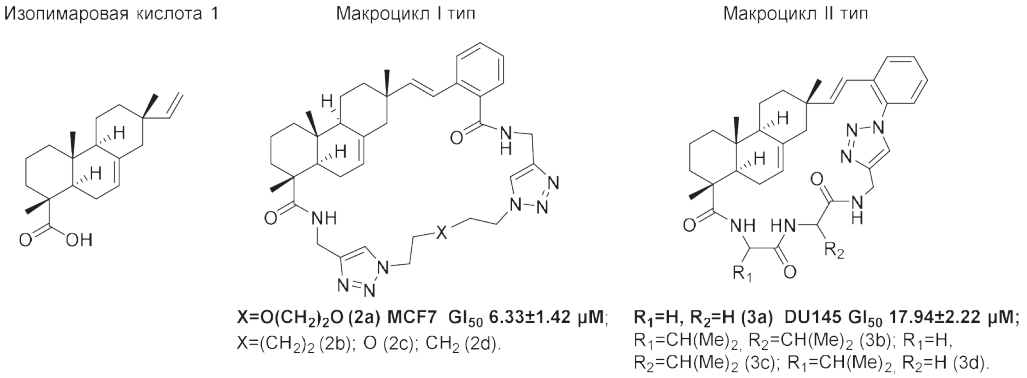


Рис. 1.

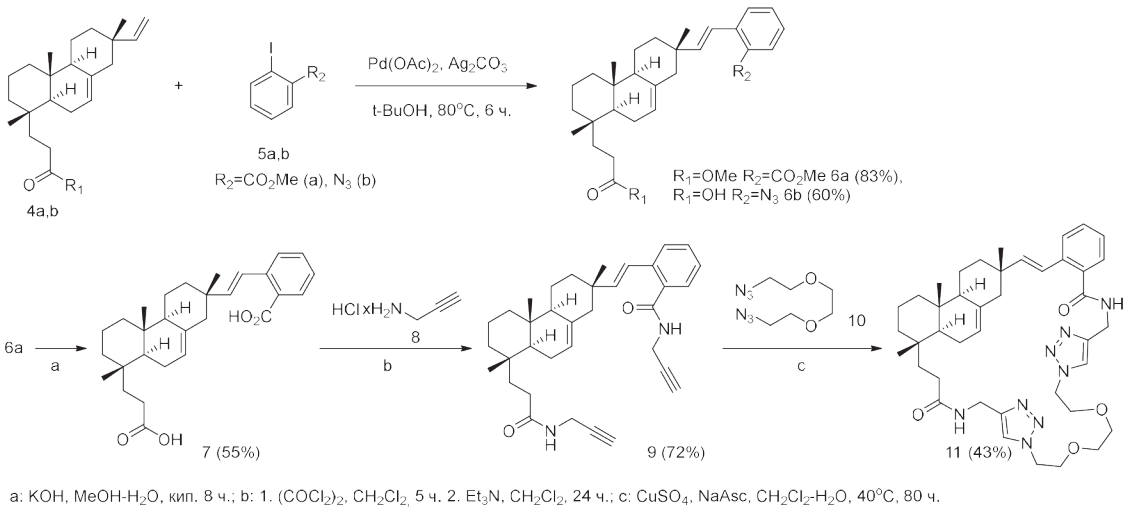


Схема 1.

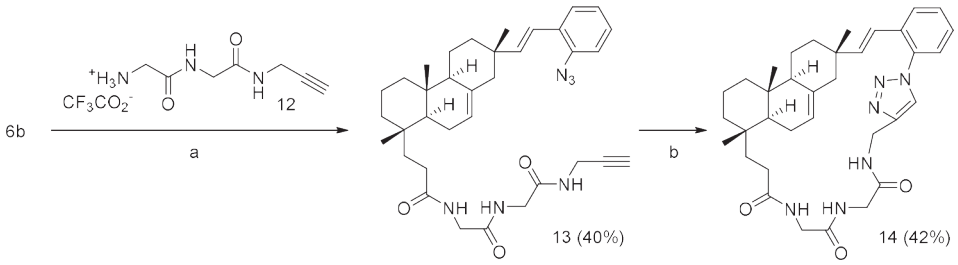


Схема 2.

влияние природы дипептида или линкера между 1,2,3-триазольными циклами на токсичность в отношении опухолевых клеток человека.

В данной работе, в рамках исследования влияния удаленности трициклического остова от гидрофильного фрагмента на цитотоксичность, получены макроциклические соединения на основе метилового эфира 18-дигомоизопимаровой кислоты.

В синтезе макроциклического соединения 11 использовали конвергентный подход, включающий получение на предварительном этапе N,N-дипропаргиламида 16-(карбоксифенил)-18-дигомоизопимарата 9, согласно схеме 1, и последующую его межмолекулярную реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с 1-азидо-2-(2-азидоэтокси)этаном 10.

В синтезе макроциклического соединения 14 проводили пошаговую функционализацию 18-дигомоизопимаровой кислоты 6b по карбоксильной и винильной группам и внутримолекулярную циклизацию азидоалкина 13 с помощью Cu(I)-катализируемой реакции 1,2,3-диполярного циклоприсоединения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60043.

Список литературы

1. *Gromova M. A., Kharitonov Y. V., Rybalova T. V., Shults E. E. // Macroheterocycles, 2021. – V. 14. – P. 105–111.*
2. *Gromova M. A., Kharitonov Y. V., Golubeva T. S. Shults E. E. // Macroheterocycles, 2021. – V. 14.*

ПЕРВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРИРОДНОГО ГЛИКОЗИДА КУРКУЛИГОЗИДА А

И. А. Дорошенко
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Степанова
ФГАОУ ВО Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, tpu@tpu.ru

Curculigo orchioides (Куркулиго орхидеевидное) – растение произрастающее на территории стран Азии, и находящееся на грани исчезновения [1]. Это растение используется в народной медицине Индии и Китая, и известно, как средство против многих заболеваний [2].

Одним из основных компонентов этого растения является фенольный гликозид Куркулигозид А, который был выделен в чистом виде и была показана его нейроваскулярная восстанавливающая способность при инсульте и травмах головного мозга [3], ингибирующий эффект образования фибрилл при болезни Альцгеймера [4], антидепрессивная активность при травматических, психических расстройствах [5], положительный эффект при защите мозга от повреждения церебральной ишемией [6].

Основными проблемами является низкое содержание Куркулигозида А в составе растения, а также малоэффективное, энерго- и ресурсозатратное его выделение из сухого растительного сырья: из 200 кг сухого растительного сырья путем экстракции получают около 700 мг конечного продукта [7].

Для решения этой проблемы нами была впервые разработана экономически выгодная схема синтеза Куркулигозида А (Схема 1), которая позволит получать химически чистое вещество в бо̀льших количествах, чем на данный момент получают с помощью выделения из растительного сырья.

Данная работа была выполнялась при поддержке гранта РНФ №21-73-10211.

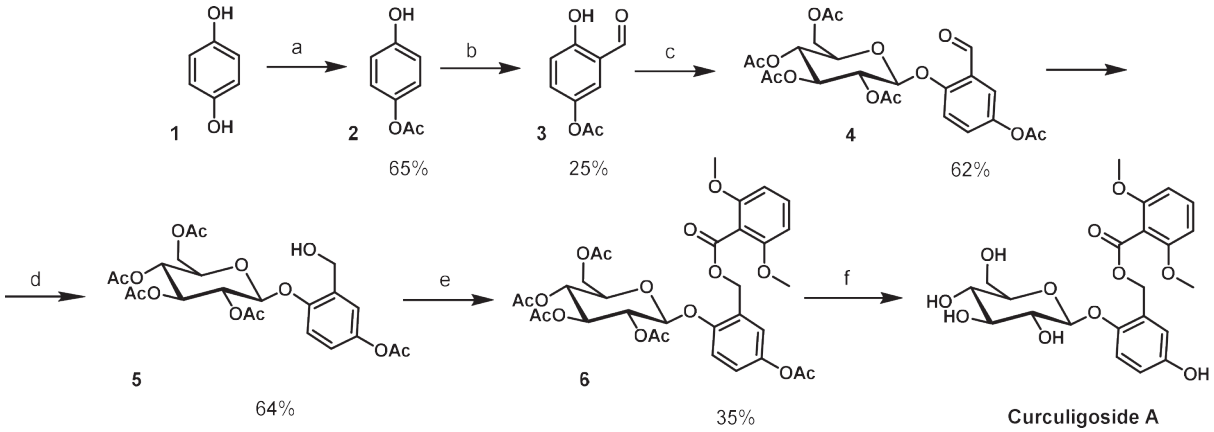


Схема 1. *Схема синтеза Куркулигозида А*

a) Уксусная кислота, уксусный ангидрид, 110 °C, 2h; b) Трифторуксусная кислота, уротропин, 75 °C, 1,5h; c) Ацетобромглюкоза, оксид серебра, хинолин, r. t., 1h; d) Борогидрид натрия, ЦТМАБ, вода, метилен хлористый, r. t., 1h; e) Тетрабромометан, трифенилфосфин, метилен хлористый, r. t., N_2, 1h; Карбонат калия, 2,6-диметоксибензойная кислота, N,N,-диметилформамид, r. t., N_2, 12h; f) HCl (35 % in H_2O), метанол, метилен хлористый r. t., 90h

Список литературы

1. *Augustine A. C., & D'souza L. // In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant, 1997. – 33. – 2. – 111–113.*
2. *Chauhan N. S., Sharma, V., Thakur, M., & Dixit, V. K. // Journal of Chinese integrative medicine, 2010. – 8. – 7. – 613–623.*
3. *Kang Z., Zhu H., Luan H., Han F., & Jiang W. // Neuroscience, 2014. – 267. – 232–240.*
4. *Rivière C., Richard T., Vitrac X., Mérillon J. M., Valls J., & Monti J. P. // Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2008. – 18. – 2. – 828–831.*

5. *Yang S. J., Song Z. J., Wang X. C., Zhang Z. R., Wu S. B., & Zhu G. Q. // Acta Pharmacologica Sinica, 2019. – 40. – 10. – 1269–1278.*
6. *Jiang W., Fu F., Tian J., Zhu H., & Hou J. // Neuroscience, 2011. – 192. – 572–579.*
7. *Zuo A. X., Shen Y., Jiang Z. Y., Zhang X. M., Zhou J., Lü J., & Chen J. J. // Fitoterapia, 2010. – 81. – 7. – 910–913.*

СИНТЕЗ УРЕИДА ГАЛОДИФА С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

А. Г. Дрозд, В. Ю. Куксёнок
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель В. Ю. Куксёнок
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, agd7@tpu.ru

Галодиф (м-хлорбензгидрилмочевина) – лекарственный препарат, обладающий выраженным антиконвульсивным эффектом, а также применяющийся при лечении и профилактике алкогольной зависимости [1]. Важной характеристикой противосудорожных средств является скорость их доставки к мишени для скорейшего прекращения приступа, как правило для данной цели используют инъекционные формы препаратов. Однако в связи с крайне низкой растворимостью галодифа в воде создание его инъекционной формы невозможно. Поэтому модификация структуры галодифа с целью получения на его основе нового водрастворимого препарата с большей биодоступностью является актуальной задачей.

В настоящее время одним из направлений модификации галодифа является синтез его уреидов с различными карбоновыми кислотами. Одной из таких перспективных кислот является двухосновная янтарная кислота. Янтарная кислота не токсична, а также, возможно, способна улучшить фармакологические свойства галодифа благодаря своему биологическому действию. Сукцинатсодержащие препараты обладают противосудорожным и ноотропным эффектом, применяются для снижения абстинентного синдрома [2, 3]. Кроме того, уреид может выступать в качестве пролекарства и подвергаться гидролизу в организме с образованием галодифа.

Таким образом, целью данной работы была разработка метода синтеза уреида галодифа с янтарной кислотой.

В качестве ацилирующего агента нами был выбран ангидрид янтарной кислоты ввиду его высокой реакционной способности, а также простоты получения, очистки и идентификации. Ангидрид получали по известной методике реакцией янтарной кислоты с водоотнимающим агентом.

Синтез уреида проводился в бензоле в присутствии серной кислоты при нагревании (рис. 1). Продукт очищали переосаждением гексаном из этилацетата. В результате был получен уреид с выходом 23 % и температурой плавления 155–160 °С. Структура полученного соединения была доказана спектральными методами анализа.

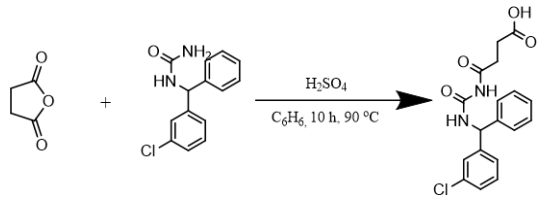


Рис. 1. *Ацилирование галодифа ангидридом янтарной кислоты*

В результате работы впервые предложен метод синтеза уреида галодифа с янтарной кислотой. В дальнейшем планируется исследование водорастворимости полученного уреида и его солевых форм. Также планируется оценка противосудорожной активности полученного соединения.

Список литературы

1. *Новожеева Т. П. Фармакологические свойства галодифа и перспективы его клинического применения / Т. П. Новожеева, В. К. Горшкова, М. И. Смагина, С. Н. Фатеева, З. З. Алугишвили, Н. Б. Олейник, Р. Р. Ахмеджанов // Бюллетень сибирской медицины, 2006. – Прил. 2. – С. 41–43.*

2. *Смирнов А. В., Нестерова О. Б., Голубев Р. В. / Янтарная кислота и ее применение в медицине. Часть II. Применение янтарной кислоты в медицине / Нефрология, 2014. – Т. 18. – № 4.*

3. *Volchegorskii I.A., Izarovskii B.V., Shamaeva T.N., Izarovskaia I.V. An effect of 3-oxypyridine and succinic acid derivatives on the time of reduction of anxiety and depression symptoms in alcohol withdrawal treatment. Zhurnal Nevrologii i Psikhiatrii imeni S. S. Korsakova, 2021. – 121 (9). – 63–71.*

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 3,4-ДИАРИЛБУТАДИЕН СУЛЬФОНОВ В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

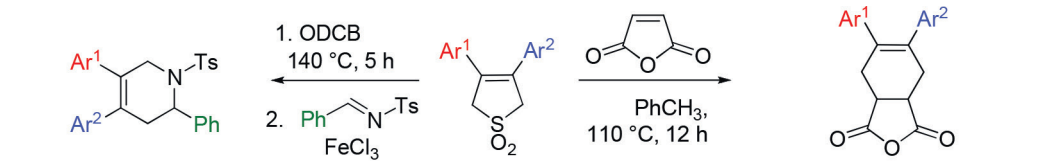
Е. А. Дрокин, О. В. Шурупова, С. А. Ржевский, Л. И. Минаева, М. А. Топчий, А. Ф. Асаченко
Научный руководитель – к.х.н. М. А. Топчий

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, maxtopchiy@ips.ac.ru

Реакции циклизации имеют большое значение для синтеза сложных структур. Ранее было показано, что бутадиенсульфоны являются удобными и стабильными субстратами вместо 1,3-диенов для реакций циклоприсоединения, в первую очередь для реакции Дильса-Альдера в синтезе природных соединений, порфиринов и функционализированных фуллеренов. Ранее мы предложили эффективный и масштабируемый метод получения 3,4-диарилбутадиен сульфонов по безлигандной реакции Хека. [1]

В данной работе была исследована возможность использования 3,4-диарилсульфоленов в реакциях [4+2]-циклоприсоединения. Мы обнаружили, что нагревание 3,4-диарилбутадиен сульфонов в толулоле (110 °C) или 1,2 дихлорбензоле (140 °C) приводит к экструзии SO_2 и протекает с высоким выходом, а полученные 2,3-диарилбутадиены могут быть использованы в дальнейших превращениях без дополнительного выделения и очистки.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-73-10185.



Ar^1=*p*-NO_2Ph, Ar^2=*p*-OMePh **62%**

Ar^1=*p*-t-BuPh, Ar^2=*p*-OMePh **62%**
Ar^1=*p*-t-BuPh, Ar^2=Ph **76%**
Ar^1=*p*-t-BuPh, Ar^2=*p*-OMePh **76%**
Ar^1=*p*-NO_2Ph, Ar^2=*p*-OMePh **90%**
Ar^1=*p*-CF_3Ph, Ar^2=*p*-OMePh **89%**
Ar^1=*p*-NO_2Ph, Ar^2=*p*-OMePh **62%**

Схема 1.

Список литературы

1. *O. V. Shurupova, S. A. Rzhevskiy, L. I. Minaeva, M. A. Topchiy and A. F. Asachenko, RSC Adv., 2022. – 12. – 5517–5521.*

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА

А. Р. Дюгурова, Л. В. Спатлова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. В. Спатлова
Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 15, lidanet@inbox.ru

Среди гетероциклических соединений большой интерес проявляют к классу бензофуроксанов. Перспективным представителем этого класса является соединение 5,7-дихлор-4,6-динитробензофуроксан. Его высокая реакционная способность в реакции нуклеофильного замещения позволила получить целый ряд новых биологически активных аминопроизводных нитробензофуроксана, обладающих широким спектром биологической активности. Они проявляют аккарицидное, фунгицидное и бактерицидное действие, а так же антигельминтное, лярвицидное и инсектицидное действие при низкой концентрации действующего вещества. Относятся к 4 классу токсичности [1].

Дихлординитробензофуроксан был получен по известной методике в три стадии: азидирование трихлорнитробензола, нитрование нитродихлорфенилазида и циклизация тринитродихлорфенилазида.

Данный способ имеет недостатки, а именно использование дорогостоящего исходного компонента трихлорнитробензола, азида натрия на стадии азидирования и большое количество серно-азотной смеси на стадии нитрования. В связи с этим нами были разработаны новые способы получения дихлординитробензофуоксана по следующим схемам:

В качестве исходного сырья нами были выбраны производное фенола – флорглюцин и трихлординитробензол.

В литературе [2] известны способы получения бензофуроксанов, которые основаны на превращениях виц-диоксимов, о-нитроаминобензолов, а также о-нитроазидо-бензолов. Синтеза бензофуроксанов путём окисления 1,2-бензохинондиоксимов основан на окислении одной оксимной группы до аци-нитрогруппы и затем дегидратацией образовавшегося промежуточного соединения.

В первом способе (схема 1), первой стадией процесса получения нитропроизводных бензофуроксанов является оксимирование нитросоединений. Реакции протекают с образованием ароматических оксимов по кетонной группе в результате действия гидроксиламина солянокислого в присутствии ацетата натрия на нитропроизводные бензола. Следующей стадией является получение нитропроизводных бензофуроксана путем смещения равновесия нитросоединений в

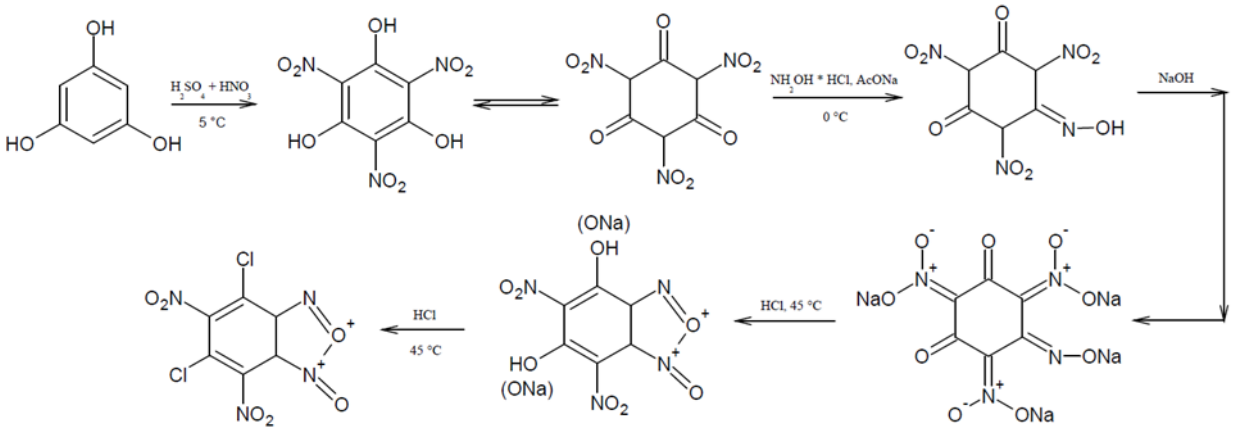


Схема 1.

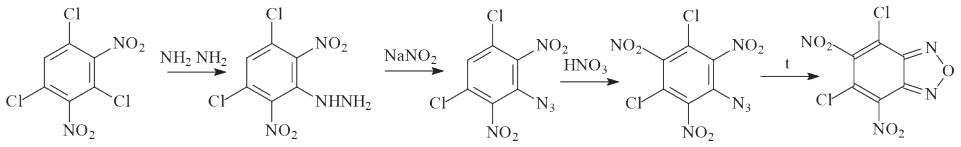


Схема 2.

сторону аци-нитросоединений. Для этого нитрооксим растворяли в водном щелочном растворе, а затем осторожно подкисляли. В результате образуется фуроксановый цикл. Гидроксигруппы полученных фуроксановых соединений активированы нитрогруппами, расположенными в орто- и пара-положениях относительно них, поэтому они легко вступают в реакцию замещения ОН-группы на галоген при подкислении реакционной массы соляной кислотой.

Во втором способе (схема 2) первой стадией является реакция взаимодействия трихлодинитробензола с гидразингидратом в среде этилового спирта, при температуре 32–40 °С. Следующие стадии – стадия диазотирования до азидной группы при температуры 0–5 °С, pH <2, стадия нитрования азотной кислотой и стадия циклизации в среде трихлоруксусной кислоте при 130–135 °С.

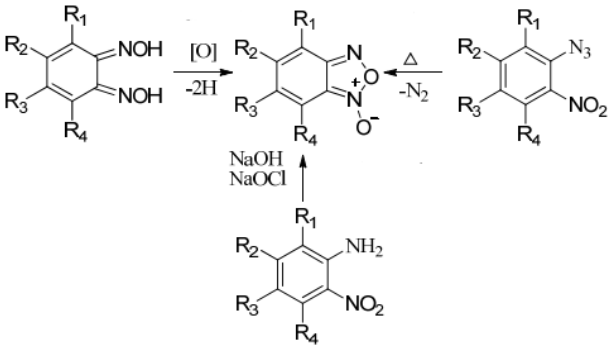


Схема 3.

Таким образом нами разработан способ получения дихлординитробензофуроксана без выделения полупродуктов.

Список литературы

1. *Спатлова Л. В., Юсупова Л. М. Синтез и биологическая активность аминопроизводных динитробензофуроксна. – Казань: Изво КНИТУ, 2021. – 94 с.*
2. *Хмельницкий Л. И. Химияфуроксанов: Строение и синтез. – М.: Наука, 1996. – 383 с.*

КИНЕТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭПОКСИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ХИРАЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ Ni (II)

М. А. Емельянов, А. Р. Сташнева, А. В. Бачинский, Л. В. Яшкина, В. И. Малеев, В. А. Ларионов
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. В. А. Ларионов

Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)
119991, Москва, ул. Вавилова, 28, rewival@gmail.com

В настоящее время основным источником энергии для промышленной деятельности человека является ископаемое топливо (нефть, уголь, природный газ и т. д.). Главная проблема заключается в том, что при их сжигании выделяется значительное количество CO_2. Считается, что рост содержания диоксида углерода в атмосфере ведет к увеличению парникового эффекта, что негативно сказывается на экологии. Одним из зеленых методов решения данной проблемы является химическая фиксация CO_2 с помощью реакции раскрытия эпоксида, приводящая к образованию промышленно важных циклических карбонатов [1].

Энантиомерно чистые карбонаты представляют большую ценность, чем рацемические. Они могут быть получены реакцией кинетического расщепления рацемического эпоксида под действием CO_2 в присутствии хирального катализатора [2].

Это происходит в результате того, что хиральный катализатор, преимущественно связываясь лишь с одним из энантиомеров эпоксида, активирует его для нуклеофильного раскрытия и последующей атаки молекулы CO_2, что приводит к образованию энантиомерно чистого циклического карбоната, в то время как энантиомер с противоположной конфигурацией в реакцию не вступает или реагирует существенно медленнее. При этом фактор селективности ($s=k_R/k_S$) показывает отношение скоростей реакций двух энантиомеров.

Недавно, в нашей лаборатории был разработан новый класс хиральных кислот Льюиса на основе комплексов Cu (II) [3]. Данные катализаторы были получены из соли меди (II) и ос-

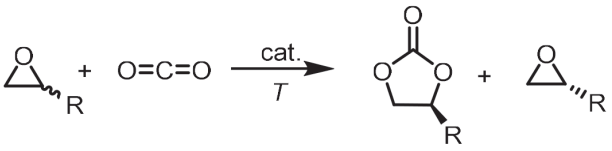
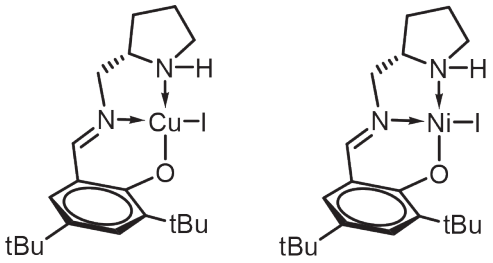


Рис. 1. *Реакция кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов с углекислым газом*

нования Шиффа на основе (*S*)-2-(аминометил) пирролидина и 3,5-ди-третбутилсалицилового альдегида. Полученный комплекс (*S*)-1 катализировал реакцию Анри с энантиоселективностью до 78 % *ee* [4].

В данной работе представленные комплексы были протестированы в реакции кинетического расщепления различных рацемических эпоксидов с CO_2. В ходе реакции с окисью стирола в присутствии 5 моль % катализатора 1 и (*S*,*S*)-1,2-дифенилэтилендиамина в качестве со-катализатора удалось получить циклический карбонат с 62 % *ee* (*s* = 4,3), но, к сожалению, выход при этом не превышал 10 %. В ходе дальней-



(*S*)-**1** (*S*)-**2**

Рис. 2. *Структуры хиральных комплексов Cu (II) и Ni (II)*

шей замены иона меди на никель, был получен новый комплекс (*S*)-2. При проведении реакции с окисью стирола в его присутствии удалось получить карбонат с выходом 13 % и ее 63 % (*s* = 4,9). Последующая замена со-катализатора на (*S*)-2-(анилинометил)пирролидин привела к увеличению энантио-селективности реакции до 74 % (*s* = 7,1)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-13-00155.

Список литературы

1. *North M., Pasquale R., Young C. // Green Chem., 2010. – V. 12. – P. 1514–1539.*
2. *Wu X., Castro-Osma J. A., North M. // Symmetry, 2016. – V. 8. – P. 4.*
3. *Larionov V. A., Yashkina L. V., Smol'yakov A. F., Zubavichus Y. V., Babievsky K. K., Akat'yev N. V., Titov A. A., Belokon Y. N., Maleev V. I. // ChemistrySelect, 2018. – V. 3. – P. 653–656.*
4. *Larionov V. A., Yashkina L. V., Medvedev M. G., Smol'yakov A. F., Peregudov A. S., Pavlov A. A., Eremin D. B., Savel'yeva T. F., Maleev V. I., Belokon Y. N. // Inorg. Chem., 2019. – V. 58. – P. 11051–11065.*

ЦИТОТОКСИЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) С 1Н-ТЕТРАЗОЛ-5-УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И ОЛИГОПИРИДИНАМИ

Е. А. Ермакова[1,2,3], Ю. А. Голубева[1,2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. В. Лидер[1,2]

[1]ИНХ СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева 3

[2]НГУ
630090, Новосибирск, ул. Пирогова 1

[3]НИИМББ ФИЦ ФТМ
630117, Новосибирск, ул. Тимакова, 2/12, ermakova2299@gmail.com

Медь является эссенциальным микроэлементом и входит в состав многих окислительно-восстановительных ферментов за счет высокого окислительно-восстановительного потенциала перехода $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^{+}$. Ферменты на основе меди функционируют как переносчики электронов или молекулярного кислорода. Использование меди как центрального иона в

синтезе потенциальных противоопухолевых агентов является перспективной задачей, так как ожидается снижение общей токсичности и побочных эффектов ввиду специфического гомеостаза меди в организме. Кроме того, предполагается, что комплексы меди (II) имеют альтернативный механизм действия по сравнению с цисплатином.

Ранее нашей научной группой были получены разнолигандные комплексы Mn (II) и Zn (II) с 1H-тетразол-5-уксусной кислотой (H_2tza) и олигопиридинами. В качестве продолжения исследований в данной работе синтезирована серия комплексов меди (II) с 1H-тетразол-5-уксусной кислотой и олигопиридиновыми лигандами (1,10-фенантролин (phen), 1,10-фенантролин-5,6-дион (phendione), 4,7-диметил-1,10-фенантролин (dmphen), 5-хлор-1,10-фенантролин (chlorophen), 2,2'-бипиридин (bipy), 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин (dmbipy)). Соединения получены путем взаимодействия водного раствора ацетата меди (II) и этанольных растворов лигандов. Комплексы охарактеризованы стандартным набором физико-химических методов.

Для комплекса на основе 1,10-фенантролина из маточного раствора выделены два типа монокристаллов, для которых определены кристаллические структуры $\{[Cu(phen)L]\cdot 2H_2O\}_n$ и $\{[Cu_3(phen)_2(H_2O)(HL)_2L_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (рис. 1). Комплексы являются полимерными цепочками за счет мостиковой функции тетразольного лиганда.

Также определены молекулярная и кристаллическая структуры комплексов с 2,2'-бипиридином (рис. 2). В данном случае образуется моноядерное соединение [Cu(bipy)(H_2O)L] и комплекс с полимерной структурой $[Cu(bipy)L]_n$.

Цитотоксическая активность лигандов, ацетата меди (II) и полученных комплексов исследована на клеточной линии человека HepG-2 (клетки гепатоцеллюлярной карциномы). Все

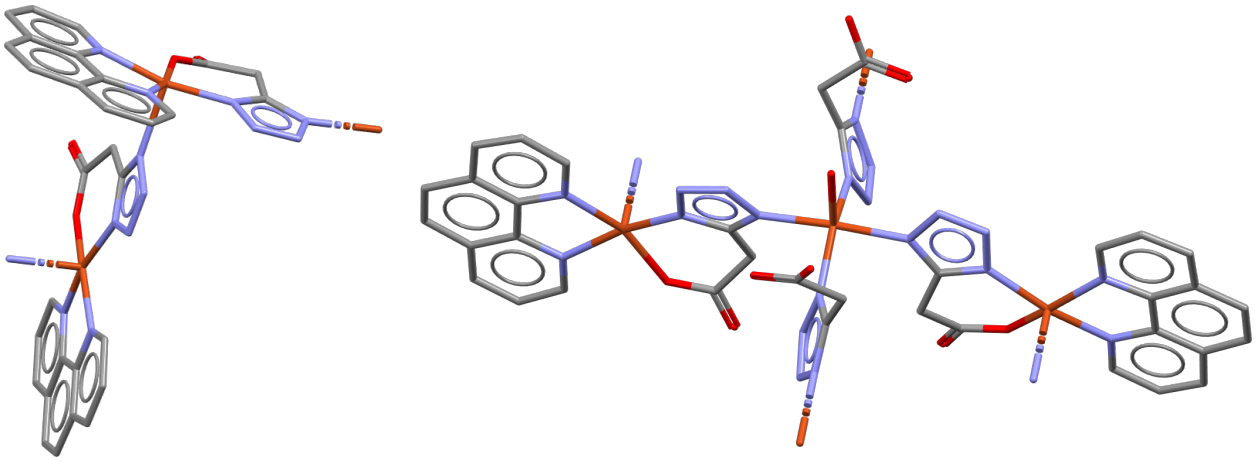


Рис. 1. *Структуры $\{[Cu(phen)L]\cdot 2H_2O\}_n$ (слева) и $\{[Cu_3(phen)_2(H2O)(HL)_2L_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (справа). Атомы водорода не представлены*

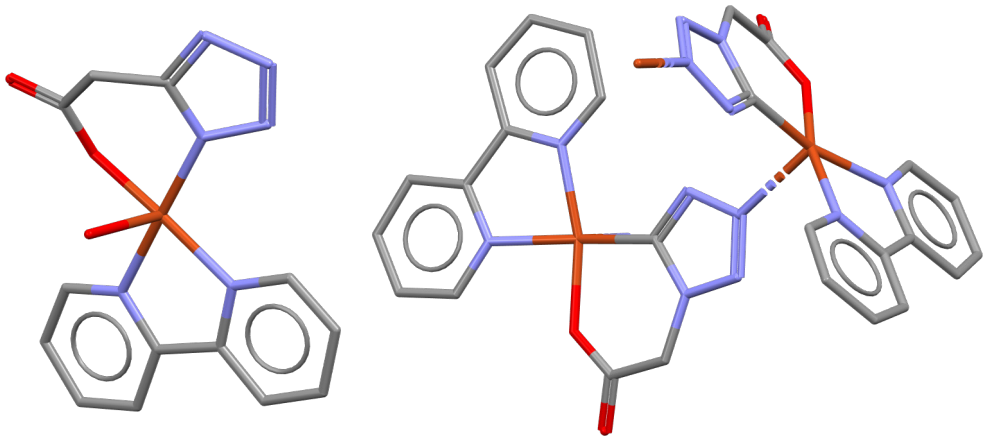


Рис. 2. *Структуры [Cu(bipy)(H_2O)L] (слева) и $[Cu(bipy)L]_n$ (справа). Атомы водорода не представлены*

комплексы проявляют выраженную цитотоксическую активность, которая зависит от олигопиридинового лиганда и увеличивается в ряду bipy → dmbipy → phen → chlorophen → phendione ~ dmphen. Наибольшую активность проявляет комплекс с 4,7-диметил-1,10-фенантролином (IC_{50} = 0,9 ± 0,2 мкМ).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-73-10207).

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЩЕТКИ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

М. А. Еськова[1,2], Е. О. Платонова[2], А. В. Полежаев[1,2], С. М. Морозова[2]
Научные руководители – к.х.н., заведующий лабораторией А. В. Полежаев; к.х.н., с.н.с. С. М. Морозова

[1]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
119334, Москва, Вавилова ул., д. 28

[2]Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, marinaeskovskaya@gmail.com

«Умные» покрытия способны обратимо менять цвет, текстуру и форму, смачиваемость поверхности под действием внешнего стимула. Введение динамических связей, например, на основе реакции Дильса-Альдера (ДА), открывает множество способов контроля функциональных свойств покрытий. Интерес представляет создание динамических полимерных щеток, степень сшивки и длина боковой цепи которых могут быть обратимо изменены под действием внешнего стимула. Однако существующие их примеры не столь обширны и коммерчески затратны.

Для решения этой проблемы в качестве основной полимерной цепи нами были выбраны ионные полиуретаны (ПУ), поскольку варьирование природы их мономеров позволяет в широких пределах контролировать механические свойства и растворимость получаемых материалов. Введение посредством реакции ДА в полимерную цепь N-алкил малеимидов (в т. ч. фторированных) обеспечивает обратимость протекающих процессов и контроль частоты боковых цепей.

В настоящей работе нами были предложены два подхода к синтезу динамических полимерных щеток. В соответствии с первым из них проводилось введение диенового (фуранового) фрагмента в ПУ до полимеризации путем кватернизации диэтанолметил амина с последующей полимеризацией этого мономера с различными диизоцианатами (рисунок 1).

В соответствии со вторым подходом осуществляли введение диенового компонента путем взаимодействия ПУ с 2-(5-бромпентил)фураном (рисунок 2).

Кроме того, были разработаны схемы синтеза производных малеимида, содержащих гидрофобные (фтор)алкильные фрагменты, для дальнейшего введения их в боковую цепь по реакции ДА (рисунок 3).

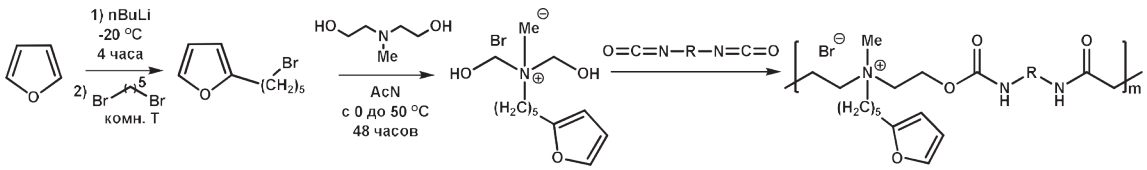


Рис. 1. *Схема введения диенового фрагмента до полимеризации*

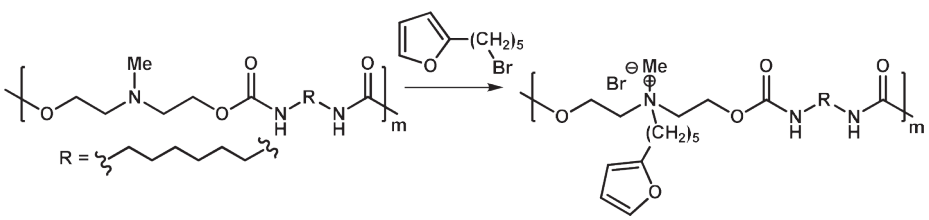


Рис. 2. *Схема формирования ионного полимера после полимеризации*

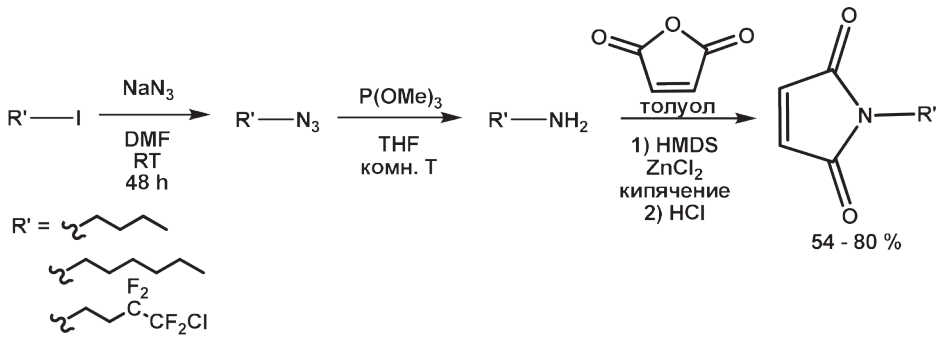


Рис. 3. *Схема синтеза производных малеимида*

Строение полученных соединений было подтверждено методами ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F ЯМР-спектроскопии масс-спектрометрии (EI) и элементного анализа. Дальнейший контроль степени модификации был реализован путем проведения прямой (20–40 °C) и обратной (80–150 °C) реакций ДА. Было показано, что степень модификации ПУ фторированными фрагментами открывает путь к контролю контактного угла смачивания пленок на их основе. Процесс протекает обратимо, что позволяет изменять смачиваемость получаемых покрытий с гидрофильной до гидрофобной.

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

СИНТЕЗ ДИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДА ХИНИНА

А. Р. Жасымбекова[1], А. С. Олжабаева[1], О. А. Нуркенов[2], Ж. С. Нурмаганбетов[2], Т. М. Сейлханов[3], Ж. Кадирсизова[1]
Научный руководитель – к.х.н., заведующая кафедрой неорганической и технической химии Г. К. Мукушева[1]

[1]НАО Карагандинский университет имени академика Е. А. Букетова
100028, Казахстан, Караганда, ул. Университетская 28, mukusheva1977@list.ru

[2]ТОО Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, Казахстан, Караганда, ул. Алиханова, 1, nurkenov_oral@mail.ru

[3]НАО Кокшетауский университет имени Шокана Уалиханова
020000, Казахстан, Кокшетау, ул. Абая, 76, tseilkhanov@mail.ru

В последнее время в связи с широким спектром биологической активности производных хинина большое внимание уделяется его химической модификации [1–3].

Нами впервые осуществлена химическая модификация алкалоида хинина. Наработан образец азида хинина. При взаимодействии азида хинина (2) в диметилформамиде с ацетиленилцитизином (1), медного купороса и аскорбата натрия около 5 часов при 90–95 °C получено темно-коричневое вещество (3) брутто-формулой $C_{34}H_{39}N_7O_2$.

Строение молекулы (3) установлено методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C-спектроскопией. В спек-

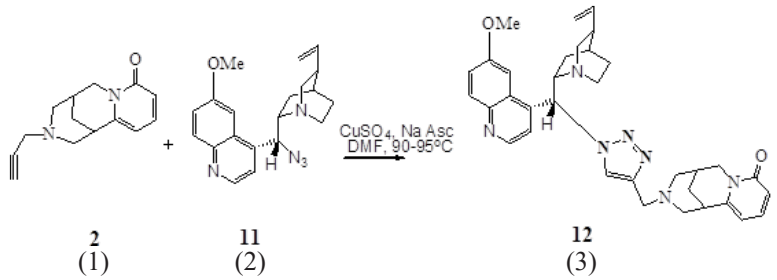
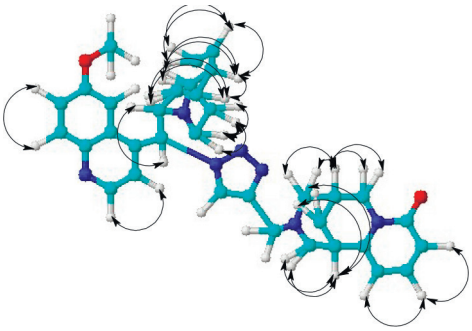
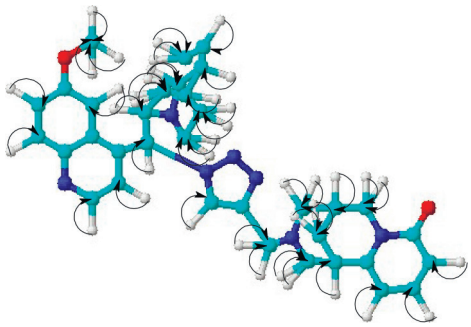


Схема 1.



COSY соединения (3)



HMQC соединения (3)

Схема 2.

трах $^{1}H–^{1}H$ COSY соединения наблюдаются спин-спиновые корреляции через три связи протонов соседних как в алифатической, так и в ароматической областях: $H^{x}–H^{y}$ (1,49, 1,69 и 1,69, 1,49), (2,12, 2,57 и 2,57, 2,12), (2,15, 2,74 и 2,74, 2,15), (5,02, 5,99 и 5,99, 5,02) и (6,17, 7,19 и 7,19, 6,17) м.д.

Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь были установлены с помощью спектроскопии $^{1}H–^{13}C$ HMQC для следующих присутствующих в соединении пар: $H^{x}–C^{y}$ (1,32, 25,31), (1,23, 27,82), (2,09, 27,57), (2,61, 34,83), (2,12, 40,34), (1,91, 60,35), (2,61, 34,83), (5,61, 104,19), (6,25, 59,87), (4,87, 115,21), (5,98, 115,46), (7,41, 102,69), (5,78, 142,25), (7,20, 139,00), (7,21, 121,97) м.д.

Результаты биоскрининга показали, что синтезированное соединение (3) обладает высокой антимикробной активностью.

Работа выполнена в рамках проекта №08855433 по грантовому финансированию Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Список литературы

1. *Artem'ev A. V., Malysheva S. F., Gusarova N. K., Belogorlova N. A., Fedorov S. V., Timokhin B. V., Smirnov V. I., Trofimov B. A. Novel quinine, lupinine, and anabasine derivatives containing dithiophosphinate groups. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2012. – V. 48. – № 3. – P. 448–452. – doi:10.1007/s10593-012-1013-3.*

2. *Ernawati T., Minarti M., Narrij Lotulung P. D. Structure Modification of Quinine on C-9 Hydroxyl Group via Esterification Reaction. J. Pure App. Chem. Res., 2020. – V. 9. – № 1. – P. 32–39. – doi:10.21776/ub.jpacr.2020.009.01.505.*

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА ПЕНТАХЛОРИДОМ ФОСФОРА

А. А. Жортарова, Е. М. Крайнова, С. Е. Петров, Ж. Б. Тукпанова, И. С. Толепбек
Научный руководитель – д.х.н., профессор Л. К. Салькеева

Карагандинский университет им. академика Е. А. Букетова
100024, Республика Казахстан г. Караганда, ул. Университетская, 28

Ранее [1] нами была показана возможность достаточно эффективного фосфорилирования производных гликолурила по схеме классической реакции Арбузова. Продолжая исследования в этом направлении, нами была предпринята попытка синтеза новых фосфорорганических соединений на основе ацилированных производных гликолурила. В качестве объекта в реакции фосфорилирования был выбран 2,4,6,8-тетраацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло-[3,3,0]-октан-3,7-дион **1**. Было показано, что реакция протекает при нагревании в течение 48 часов в атмосфере аргона в среде сухого хлороформа, в соотношении **1** к PCl_5 равным 1:6. В результате реакции в качестве продукта был получен дифосфоновый комплекс тетраацетилгликолу-

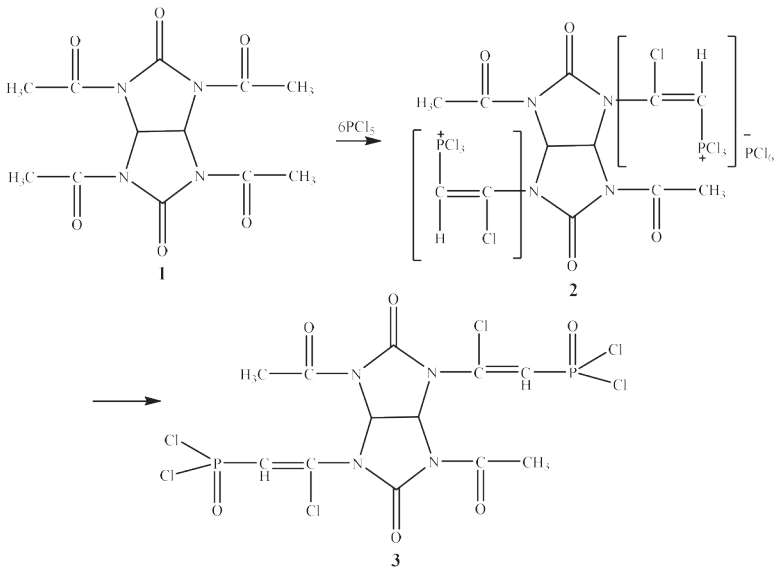


Схема 1.

рила – дигексахлорофосфорат 2,6-ди-(4,8-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло-[3.3.0] октан-3,7-дион)-2,6-ди(хлорэтенилтрихлорфосфония) **2**, представляющий собой неустойчивое на воздухе белое кристаллическое вещество согласно следующей схеме.

Структура соединения **3** доказана спектральными данными.

Список литературы

1. *Салькеева Л. К., Тайшибекова Е. К., Бакибаев А. А., Минаева Е. В., Макин Б. К., Сугралина Л. М., Салькеева А. К. // ЖОХ, 2017. – Т. 87. – № 3. – С. 435.*

СУЛЬФОНИЕВЫЕ СОЛИ – ДОНОРЫ ХАЛЬКОГЕННОЙ СВЯЗИ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ

М. В. Ильин, Д. С. Болотин
Научный руководитель – д.х.н., доцент Д. С. Болотин
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
199034, spbu@spbu.ru

Нековалентный органокатализ привлекает большое внимание научного сообщества вследствие того, что органокатализаторы оказывают меньшее воздействие на окружающую среду и обладают незначительной чувствительностью к влаге и кислороду воздуха по сравнению с традиционными катализаторами на основе металлов. Наиболее изученными органокатализаторами являются соединения, обеспечивающие активацию субстрата посредством образования водородных связей. К таким типам органокатализаторов в первую очередь следует отнести мочевины, сквaрамиды, и другие кислоты Брёнстеда. При этом использование в катализе менее изученных нековалентных взаимодействий, таких как халькогенные связи, на сегодняшний день практически не наблюдается ввиду начальной стадии изучения подобного рода органокатализаторов.

Данная работа посвящена изучению каталитической активности органокатализаторов на основе триарил-сульфониевых солей $\mathbf{3}^{OTf}$–$\mathbf{7}^{OTf}$ (Схема 1).

Для определения каталитической активности $\mathbf{3}^{OTf}$–$\mathbf{7}^{OTf}$ в качестве модельной реакции была выбрана многокомпонентная реакция Грёбке–Блэкберн–Бьенеме. Контроль реакции осуществляли с помощью ЯМР ^{1}H спектроскопии и было показано, что все сульфониевые соли эффектив-

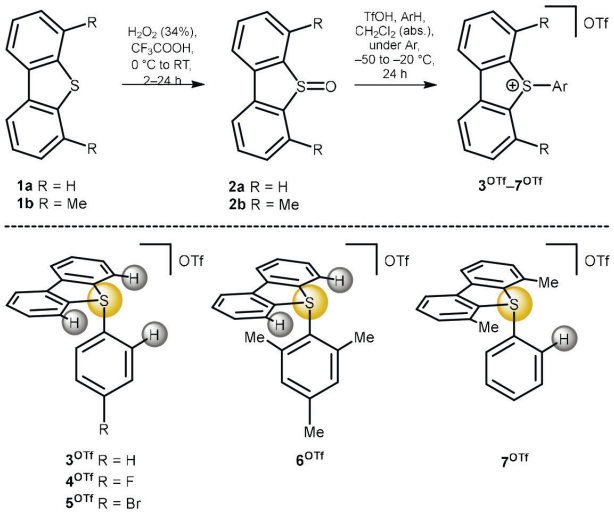


Схема 1. *Изучаемые в данной работе триарил-сульфониевые соли*

но катализируют данное превращение (Рисунок 1).

В настоящей работе было показано, что триарилсульфониевые соли могут быть успешно использованы в качестве нековалентных органокатализаторов, так как они эффективно активируют карбонильные и иминные функциональные группы по отношению к нуклеофилам вследствие координации данных функциональных групп на атом серы.

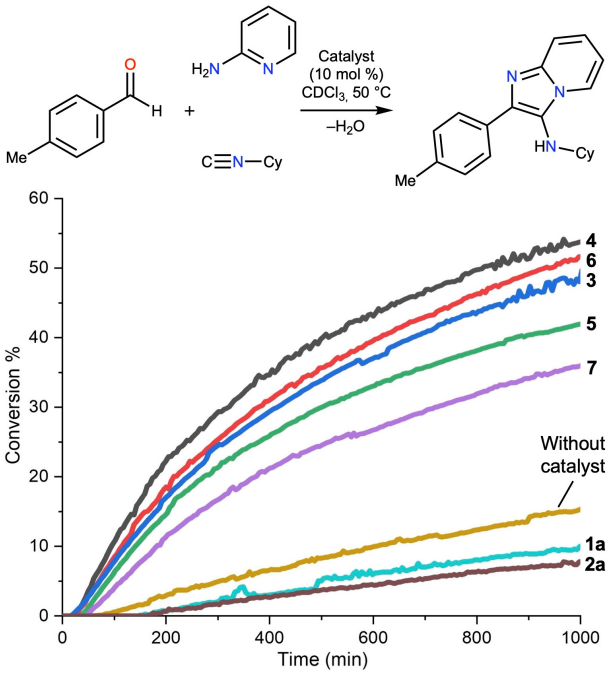


Рис. 1. *ЯМР-мониторинг протекания модельной реакции*

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №20-73-10013) и с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», и «Рентгенодифракционные методы исследования».

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO И CO_2 НА КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА (ПВС)

М. В. Иовина
Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник М. И. Иванцов
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
Москва, Ленинский проспект, 29, стр. 2, popandopulo.m@ips.ac.ru

Значительный рост экологических и энергетических проблем из-за техногенных выбросов (таких как оксиды углерода) при использовании ископаемых видов топлив (угля, природного газа, нефти) способствовал разработкам альтернативных «зеленых» технологий.

В качестве утилизации оксидов углерода предлагается технология преобразования энергии в газ. Технология «Power-to-gas» включает в себя преобразование электроэнергии, генерируемой из возобновляемых источников энергии, в водород посредством электролиза, а также производство эквивалента природного газа (SNG) путем гидрирования оксидов углерода до метана [1].

Гидрирование рассматривается как одна из перспективных стратегий утилизации CO и CO_2, вызывающих «парниковый эффект», а также повторного использования в качестве углеродных ресурсов и производства химических веществ, таких как углеводороды, метанол и легкие олефины. Наиболее важными для данного процесса являются подбор катализатора и условий, в которых будет протекать реакция. В данной работе

рассматривается простейшая модельная реакция гидрирования – гидрирование оксидов углерода до метана.

В представленной работе исследованы катализаторы, представляющие собой композиты типа «активная частица – стабилизирующая матрица», а именно никельсодержащие каталитические системы, иммобилизованные на поливиниловый спирт (ПВС), позволяющие обеспечить значительную конверсию сырья и выход продуктов реакции.

Катализаторы готовили методом органических матриц. Данный метод, при котором формируется композитный материал, заключается в восстановлении соли никеля до металлического состояния, являющегося активным в процессах гидрирования CO_x (x = 1, 2). Экспериментально установлено, что образование активной фазы на стадии приготовления композита позволяет проводить исследования без стадии предварительной активации, что, безусловно, дает возможность исключения этой стадии из технологической цепочки эксплуатации катализатора [2].

В настоящей работе было изучено влияние условий термообработки композитного материала на основе ПВС на фазовый состав никельсодержащих частиц, а также каталитические свойства нанокомпозитов.

Никельсодержащие каталитические системы были сформированы при различных температурах от 250 до 700 °C. Далее их испытывали в реакторе с фиксированным слоем катализатора, варьируя температурные условия реакции в широком диапазоне.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что в процессе формирования каталитической системы происходит восстановление никеля (II) до никеля (0) продуктами разложения полимера. Отметим, что с ростом температуры выявлено укрупнение наночастиц, средний размер которых при формировании материала при 250–350 °C составляет 2–4 нм, а при 700 °C – 13 нм, что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Кроме того, методом ИК-Фурье-спектроскопии зафиксировано формирование полисопряженной структуры на основе разрушенной полимерной матрицы.

Установлено, что наиболее активный катализатор для процесса гидрирования монооксида углерода (условия синтеза: мольное соотношение $CO/H_2 = 1/3$, объемная скорость подачи газа 5000 $ч^{-1}$, атм. давление) сформирован при 500 °C. Повышение температуры процесса от 230 до 350 °C привело к значительному увеличению селективности по метану, а также конверсии по CO. Достигнуты показатели синтеза: конверсия $X_{CO} = 29$ %, выход $Y_{CH4} = 28$ г/м^3, селективность $S_{CH4} = 60$ %.

Реакцию гидрирования CO_2 проводили на композитном материале, синтезированном при 500 °C, как на материале, проявившем наибольшую активность в процессе гидрирования монооксида углерода. Обнаружено, что такая система демонстрирует высокие показатели реакции: $X_{CO2} = 39$ %, $Y_{CH4} = 30$ г/м^3, $S_{CH4} = 44$ %.

Список литературы

1. *Muroyama H., Tsuda Y., Asakoshi T., Masitah H., Okanishi T., Matsui T., Eguchi K. // Journal of Catalysis, 2016. – V. 343. – P. 178–184.*
2. *Помогайло А. Д., Джардималиева Г. И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. – М.: Наука, 2015. – 494 с.*

СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ 1-АРИЛ-3-АРИЛЭТЕНИЛ-1*H*-ПИРАЗОЛОВ

Р. Н. Итахунов, И. С. Один, Г. И. Сивцов
Научный руководитель – д.х.н., доцент, начальник НИЛ-13 А. А. Голованов

ФГБОУ ВО Тольяттинский государственный университет
445020, Самарская область, г. Тольятти, ул. Белорусская, д. 14, office@tltsu.ru

Полизамещенные производные пиразола представляют интерес в качестве фотоактивных материалов, флуоресцентных материалов, материалов для нелинейной оптики, компонентов жидких кристаллов, органических фотопереключателей. Поэтому разработка новых подходов к синтезу таких соединений является актуальной задачей [1].

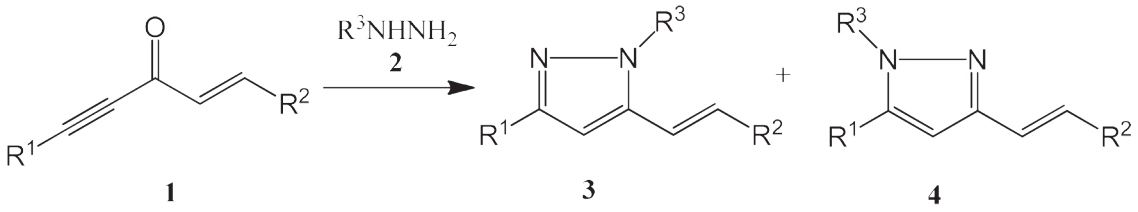
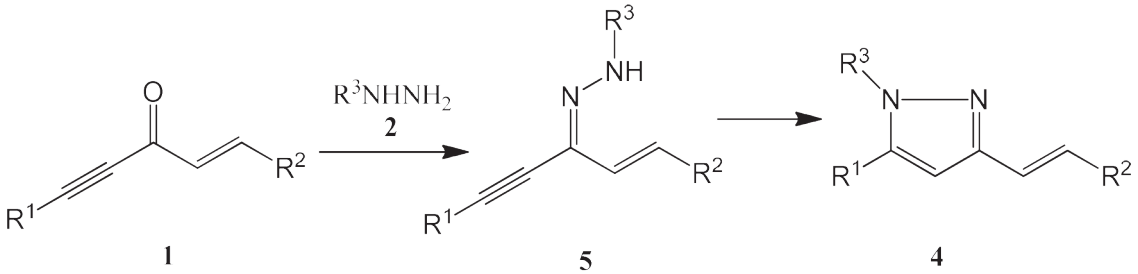


Схема 1.



a: $R^1=R^2=R^3=$Ph;
b: $R^1=$*p*-Tolyl, $R^2=R^3=$Ph;
c: $R^1=R^3=$Ph, $R^2=$ 2-Furyl;
d: $R^1=R^3=$Ph, $R^2=$*p*-$O_2NC_6H_4$;
e: $R^1=$*p*-$MeOC_6H_4$, $R^2=R^3=$Ph;
f: $R^1=R^3=$Ph, $R^2=$*o*-Tolyl;
g: $R^1=R^2=$5-Bromo-2-furyl, $R^3=$Ph;
h: $R^1=R^3=$Ph, $R^2=$*p*-ClC_6H_4;
i: $R^1=R^3=$Ph, $R^2=$*p*-Tolyl;
j: $R^1=R^2=$Ph, $R^3=$*p*-FC_6H_4.

Схема 2.

Особый интерес представляют производные пиразолов, содержащие в качестве заместителей ненасыщенные фрагменты (–C=C–, –C≡C–) [2, 3]. Один из подходов к синтезу подобных соединений – циклоконденсация сопряженных енинонов с замещенными гидразинами. Однако взаимодействие винилацетиленовых кетонов с арилгидразинами может протекать с образованием двух изомерных пиразолов (схема 1) [2].

В работе [4] было показано, что в реакциях арил- и гетарилзамещенных кросс-сопряженных енинонов, проводимых в нейтральной среде (этанол), происходит образование 5-арилэтенил-1*H*-пиразолов **3** (атака β-атомом азота гидразина по β-атому углерода тройной связи). В продолжение этой работы, для тех же исходных веществ **1**, **2**, были подобраны условия селективного синтеза изомеров этих соединений – 3-арилэтенил-1*H*-пиразолов **4**.

Для этого синтез выполнялся в 2 стадии. На первой стадии создавались условия селективного образования арилгидразинов енинонов (схема 2). Для этого реакцию проводили в кислой среде, что обеспечило протонирование карбонильной группы и способствовало увеличению электрофильности соответствующего 3-го атома углерода сопряженной пентады енинона.

Ранее [4] не удалось подобрать условия циклизации этих соединений в производные пиразола или пиразолина. Мы же показали, что при кипячении гидразонов **5** в ДМФА в течение 1 ч происходит их циклизация с образованием пиразолов **4**. Пиразолы представляют собой бесцветные или светло-желтые, устойчивые при хранении кристаллические соединения.

Их строение и состав подтверждается данными спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C и данными элементного анализа.

Исследованы спектрально люминесцентные характеристики полученных соединений: измерены спектры поглощения и люминесценции, определены коэффициенты экстинции, стоксовы сдвиги, оценены относительные квантовые выходы.

Список литературы

1. *Götzinger A. C., Theßeling F.-A., Hoppe C., Müller T.-J.-J. // J. Org. Chem., 2016. – Vol. 81. – № 21. – P. 10328–10338.*
2. *Miller R. D., Reiser O. // J. Heterocyclic Chem., 1993. – Vol. 30. – № 3. – P. 755–763.*
3. *Botvinnik E. V., Blandov A. N., Kuznetsov M. A. // Russian Journal of Organic Chemistry, 2001. – Vol. 37. – № 3. – P. 421–425.*
4. *Golovanov A. A., Odin I. S., Gusev D. M., Vologzhanina A. V., Sosnin I. M., Grabovskiy S. A. // J. Org. Chem., 2021. – Vol. 86. – № 10. – P. 7229–7241.*

ЗАВИСИМОСТЬ КОНФИГУРАЦИИ ДИКАРБОЛЛИД-ИОНА, ВХОДЯЩЕГО В СОСТАВ РУТЕНАКАРБОРАНОВ, ОТ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМА МЕТАЛЛА

А. А. Кальтенберг, А. Д. Башилова

Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) И. Д. Гришин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

603022, Россия, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23, a.a.kaltenberg@yandex.ru

Интерес к химии карборановых комплексов рутения обусловлен, прежде всего, неклассическим строением их дикарболлидного фрагмента, образованного за счет многоцентровых электронодефицитных связей. Кроме того, такие соединения являются изолобальным аналогом циклопентадиенильных производных переходных металлов, которые нашли применение в различных каталитических процессах. Исследование рутенакарборанов является важной задачей как в фундаментальном, так и прикладном плане.

Комплексы, содержащие в своем составе C_2B_9–*нидо*-карборановые лиганды, могут существовать в виде двух изомерных форм: *клозо*- и *псевдоклозо*-. Отличие указанных конфигураций прежде всего определяется наличием связи между атомами углерода внутри карборанового кластера. В случае *клозо*-комплексов значение межуглеродного расстояния внутри дикарболлид-иона соответствует ~1,6 Å. Для *псевдоклозо*-соединений значение варьируется в области 2,2 Å, что свидетельствует об отсутствии электронной плотности между атомами [1]. Установлено, что конфигурация комплекса зависит от природы тридентатного лиганда при атоме металла.

Впервые полученные комплексы выделены **1–9** в чистом виде и охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа: ЯМР, ИК, МАЛДИ масс-спектрометрии, и методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Проведенные квантово-химические расчеты показали, что комплексы, содержащие NNN-лиганды имеют локальные минимумы как в *клозо*-, так и в *псевдоклозо*-формах, в то же время рутенакарбораны с PPP- и PNP-лигандами имеют локальные минимумы только в клозо-форме.

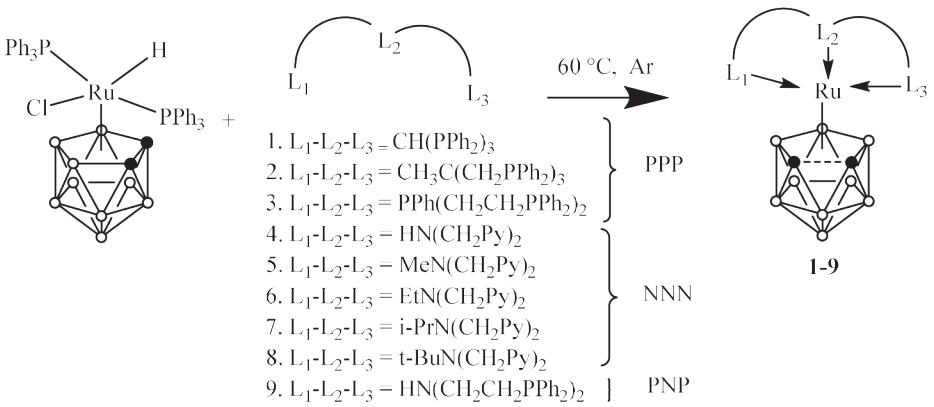


Рис. 1. *Синтез новых рутенакарборанов (II), содержащих триазотные лиганды*

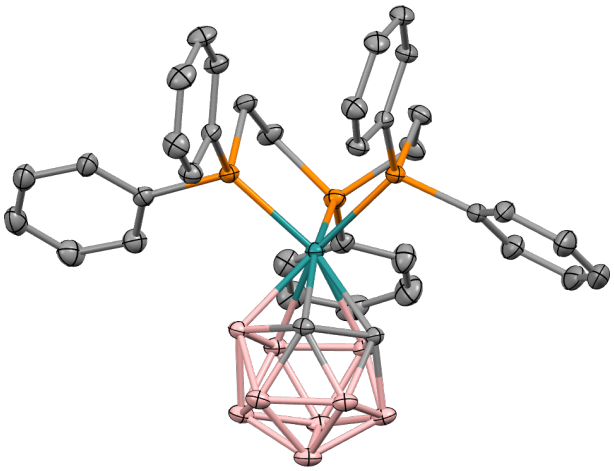


Рис. 2. *Структура комплекса **3** (клозо-)*

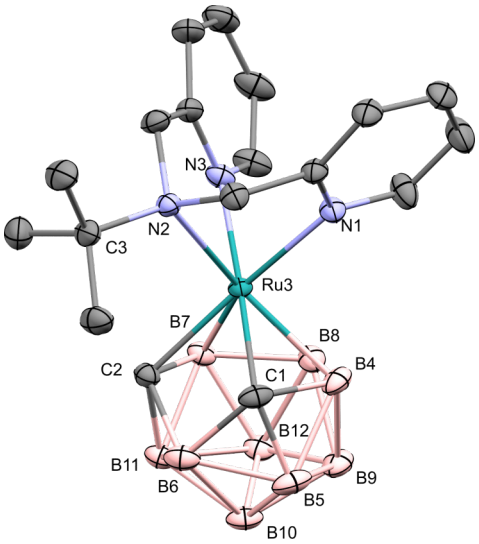


Рис. 3. *Структура комплекса **8** (псевдоклозо-)*

Известно, что среневзвешенное борное число для ^{11}B ЯМР спектроскопии однозначно характеризует конфигурацию карборановых комплексов. Анализ полученных образцов этим методом подтверждает выводы, полученные при проведении квантово-химических расчетов.

Пример *клозо-* и *псевдоклозо-* структур для комплексов **3** и **8**, полученных в результате исследования образцов методом РСА приведены на рис. 2 и 3.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект МД-1474.2022.1.3).

Список литературы

1. *Kaltenberg A. A. // European Journal of Inorganic Chemistry, 2021. – V. 2021. – № 46. – P. 4868 – 4874.*

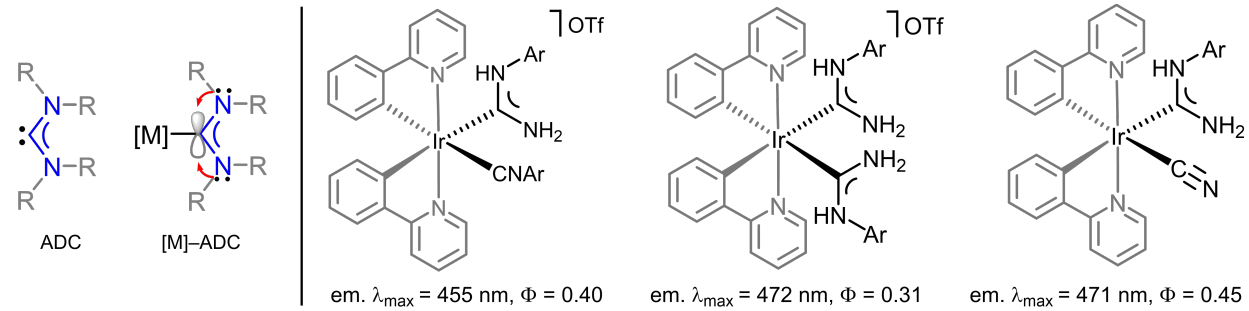
КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ С АЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

М. А. Кинжалов

Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия, Университетский пр. 26, m.kinzhalov@spbu.ru

Соединения металлов платиновой группы с органическими лигандами проявляют эффективную флуоресценцию, фосфоресценцию, а также термически активированную замедленную флуоресценцию в широком спектральном диапазоне. Наличие данных свойств делает их привлекательными объектами для применения в создании OLED, а также в области люминесцентных хемосесоров, фотокатализа и биоимиджинга. Сильное спин-орбитальное взаимодействие в комплексах переходных металлов допускает переход из синглетного возбужденного состояния в триплетное с последующей фосфоресценцией. Среди соединений переходных металлов комплексы иридия (III) и платины (II) являются наиболее эффективными фосфоресцирующими излучателями благодаря высокой заселенности триплетных возбужденных состояний из которых происходят процессы радиационного распада.

Фотофизические свойства, такие как цвет эмиссии и её эффективность, определяется не только выбором подходящего металлоцентра, но и донорными свойствами органического лиганда. Однако для некоторых типов триплетных люминофоров могут происходить нежелатель-



Acyclic diaminocarbenes and their metal complexes

Representative examples of luminescent transition metal complexes supported by cyclometallated phenylpyridines and acyclic diaminocarbene ligands

Рис. 1.

ные процессы фоторазложения, протекающие посредством диссоциации лиганда после термического заселения металлцентрированных возбужденных состояний, расположенных по энергии выше эмиссионного уровня. Внедрение в молекулу металлолюминофора сильных σ-донорных лигандов, таких как гетероциклические (NHC) и ациклические (ADC) диаминокарбены, приводит к увеличению расщепления полем лигандов d-орбиталей, поэтому позволяет получать фосфоресцирующие с высокими квантовыми выходами соединения.

Главными преимуществами ADC по сравнению с NHC являются их повышенная структурная гибкость (способность принимать различные конформации) и синтетическая доступность [1]. Для синтеза ADC производных разработан ряд экспериментальных методов, среди которых метод, основанный на металлопромотируемом нуклеофильном присоединении к изоцианидам, является наиболее перспективным. Метод позволять получать широкую гамму соединений с различным набором электронодонорных и стерических параметров подбором подходящей пары изоцианид–нуклеофил. Исследования последнего десятилетия, проведенные в том числе и в нашей научной группе, свидетельствуют о перспективности такого подхода в создании светоизлучающих материалов [2].

Присоединение аммиака к изоцианидным лигандам в циклометаллированных комплексах иридия (III) использовано для создания нового семейства люминофоров на основе комплексов иридия (III) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами (Рисунок, правая часть) [3]. В растворе при фотовозбуждении УФ-светом все полученные соединения демонстрируют интенсивную фосфоресценцию в сине-зелёном спектральном диапазоне (450–620 нм). Переход от изоцианидных лигандов к карбеновым приводит к батохромному смещению максимума эмиссии на 20 нм. Дальнейшее теоретическое исследование подтвердило, что превращение изоцианидного лиганда в ADC лиганд увеличивает относительный вклад d-орбиталей иридия в ВЗМО, вызывая уменьшение зазора ВЗМО–НСМО и усиление смешивания ^{1}MLCT и ^{3}LC состояний [3]. Данные люминесцентные материалы характеризуются высокоэффективной фосфоресценцией и могут использоваться в качестве пигментов органических светоизлучающих диодов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 21-73-10083) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. *Кинжалов М. А., Лузянин К. В. // Журн. неорг. химии, 2022. – Т. 67. – № 1. – С. 54–102.*
2. *Kinzhalov M. A., Grachova E. V., Luzyanin K. V. // Inorg. Chem. Front, 2022. – V. 9. – P. 417–439.*
3. *Eremina A. A., Kinzhalov M. A. et al. // Inorg. Chem., 2020. – V. 59. – P. 2209–2222.*

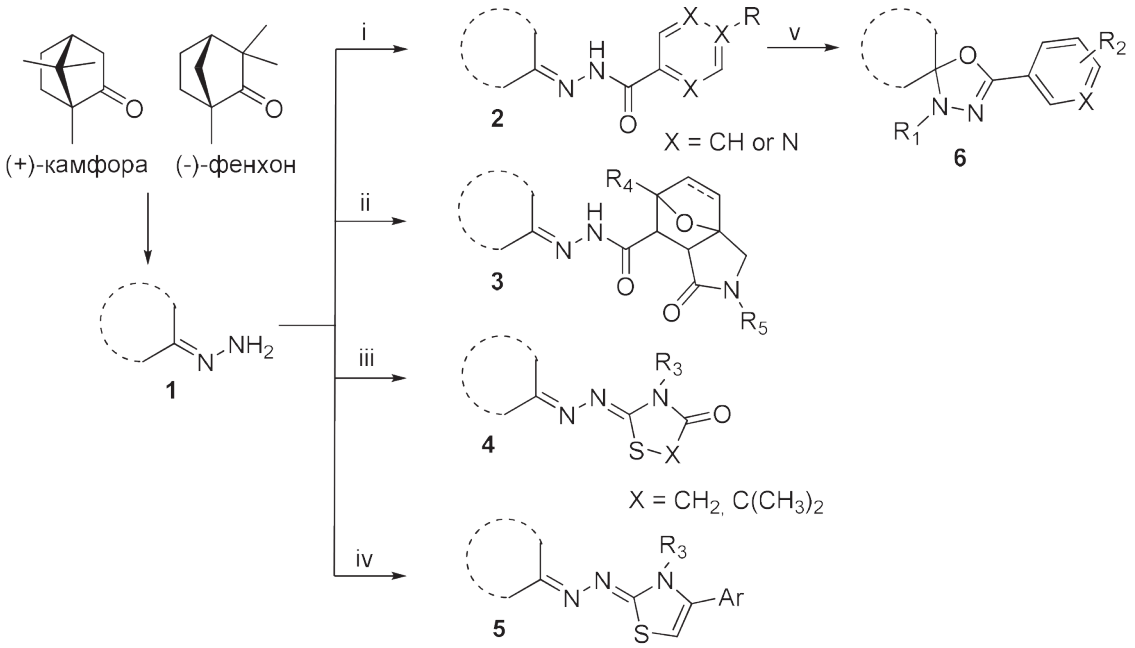
СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗОНОВ КАМФОРЫ И ФЕНХОНА, АКТИВНЫХ В ОТНОШЕНИИ ШИРОКОГО РЯДА ВИРУСОВ

К. С. Ковалева, В. В. Орешко, В. С. Абдрахманова, О. И. Яровая, Н. Ф. Салахутдинов

Новосибирский Институт Органической Химии им. Н. Н. Ворожцова

630090, Россия, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 9, kseniya.kovaleva3103@yandex.ru

Распространение заболеваний, вызываемых вирусами, несет в себе существенную угрозу для сфер здравоохранения и экономики и может привести к непредсказуемым последствиям. Современная наука существенно продвинулась в разработке профилактических мер, в числе которых создание эффективных вакцин, направленных на формирование иммунитета к вирусным заболеваниям. Однако на данный момент для целого ряда инфекций отсутствует специфическая противовирусная терапия, необходимая для снижения вирусной нагрузки в зараженном организме и облегчения течения болезни. Разработка новых противовирусных агентов является актуальной задачей медицинской химии. Производные монотерпеноидов являются перспективными кандидатами для создания на их основе агентов, активных в отношении многих вирусов [1]. Ранее в лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН на основе камфоры были получены эффективные ингибиторы вирусов гриппа [2], осповакцины [3], вирусов Марбург и Эболы [4]. В ходе данной работы были получены гетероциклические производные каркасных терпеноидов (+)-камфоры и (-)-фенхона для последующего изучения их противовирусных свойств. На первой стадии были синтезированы соответствующие гидразоны **1** по отработанным ранее методикам. Далее проводилось ацилирование гидразонов при помощи современных реагентов сшивки этилхлорформиата или HBTU, в результате чего были получены ацилгидразоны с гетероциклическими **3**, ароматическими и гетероароматическими **2** заметителями. Также была изучена их внутримолекулярная циклизация под действием этилхлорформиата, приводящая к образованию спироциклов **6**. Двустадийно были синтезированы иминотиазолидиноны **4** и дигидротиазолы **5** – на первой стадии проводилась реакция гидразонов с изотиоцианатами, после чего под действием производных α-галогенпроизводных карбоновых кислот были получены целевые продукты.



i: RCO_2H, HBTU, DIPEA, DMF; ii: RCO_2H, ClC(O)OEt, Et_3N, $CHCl_3$;
iii: 1. R_3NCS 2. ethyl bromoacetate/ ethyl 2-bromo-2-methylpropanoate, $CHCl_3$, Et_3N;
iv: 1. R_3NCS 2. $BrCH_2C(O)Ar$, Et_3N, $CHCl_3$; v: CH_2Cl_2, DIPEA, ClC(O)OEt;

Рис. 1.

Синтезированные библиотеки соединений были протестированы на базе вирусологического центра ГНЦ «Вектор», г. Кольцово. Среди соединений **2** и **6** были найдены высокоэффективные ингибиторы ортопоксвирусных инфекций (вируса осповакцины, натуральной оспы, оспы коров и мышей), среди соединений **3** группы ингибиторы вируса Хантаан, а соединения **5** и **6** проявили противооспенную и противофиловирусную (вирус Марбург) активность. Таким образом, было показано, что получение производных гидразонов камфоры и фенхона является перспективным путем для разработки новых противовирусных агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-04-60038).

Список литературы

1. *Яровая О. И., Салахутдинов Н. Ф. // Успехи химии, 2021. – Т. 90. – № 4. – С. 488–510.*
2. *Sokolova A. S., Yarovaya O. I., Baev D. S., Shernyukov A. V, Shtro A. A., Zarubaev V. V., Salakhutdinov N. F. // Eur. J. Med. Chem., 2017. – Vol. 127. – P. 661–670.*
3. *Sokolova A. S., Yarovaya O. I., Bormotov N. I., Shishkina L. N., Salakhutdinov N. F. // Chem. Biodivers, 2018. – Vol. 15. – № 9.*
4. *Kononova A. A., Sokolova A. S., Cheresiz S. V., Yarovaya O. I., Nikitina R. A., Chepurnov A. A., Pokrovsky A. G., Salakhutdinov N. F. // Medchemcomm., 2017. – Vol. 8. – № 12. – P. 2233–2237.*

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМОГО АЛКИЛИРОВАННОГО ВЕРДАЗИЛЬНОГО РАДИКАЛА КАК НОВОГО И ЭФФЕКТИВНОГО АГЕНТА ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Е. С. Ковальская, Д. Е. Воткина
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ П. В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, esk42@tpu.ru

В современном мире проблема онкологических заболеваний остается глобальной, в связи с чем разработка и усовершенствование методов терапии рака является важной и актуальной задачей. В настоящее время в качестве альтернативного способа лечения опухолевых заболеваний рассматривается фотодинамическая терапия (ФДТ). Несмотря на значительное развитие и успехи в ее применении для лечения рака, ФДТ имеет ряд ограничений, одно из которых – неэффективность в условиях гипоксии. Для решения этой проблемы рассматривается применение активных радикалов, образованных непосредственно из органических соединений с лабильными связями, что позволит прийти к кислородонезависимой терапии [1, 2].

В нашей научной группе проводятся исследования возможности применения в качестве фотосенсибилизаторов алкилированных вердазильных радикалов (**AlkVz**). При облучении светом AlkVz распадаются с образованием вердазильного и алкильного радикалов [3]. Ключевой проблемой применения полученных ранее соединений оказалась крайне низкая водорастворимость. Для ее решения нами предложено ввести в структуру молекулы фрагмент полиэтиленгликоля. Таким образом, целью работы является разработка схемы синтеза водорастворимых пегилированных алкилвердазилов **1**, **2**.

В первую очередь было проведено каталитическое восстановление 4-винилбензойной кислоты **3**, далее было предложено два возможных пути проведения синтеза. В первом случае было решено сначала получить пегилированный сложный эфир алкильного фрагмента **6**, затем провести реакцию радикального присоединения с переносом атомов с образованием конечного AlkVz **1** (схема 1). Для этого было проведено радикальное бромирование этилбензойной кислоты **4** N-бромсукцинимидом. Далее соединение **5** вовлекалось в реакцию этерификации по Стеглиху монометиловым эфиром полиэтиленгликоля. Затем было проведено алкилирование NO_2-содержащего оксовердазильного радикала

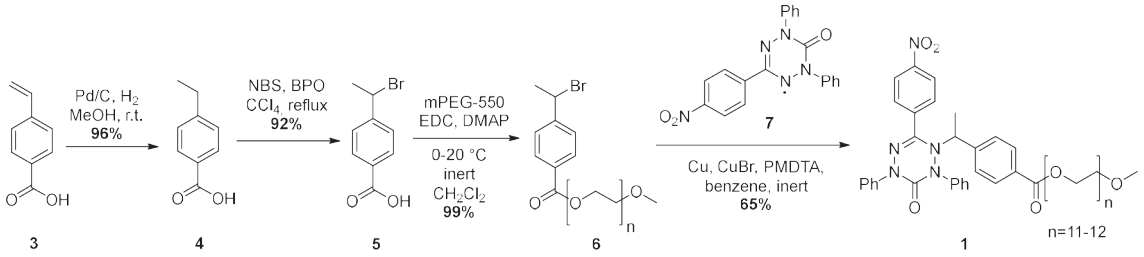


Схема 1. *Первый путь проведения синтеза пегилированного AlkVz*

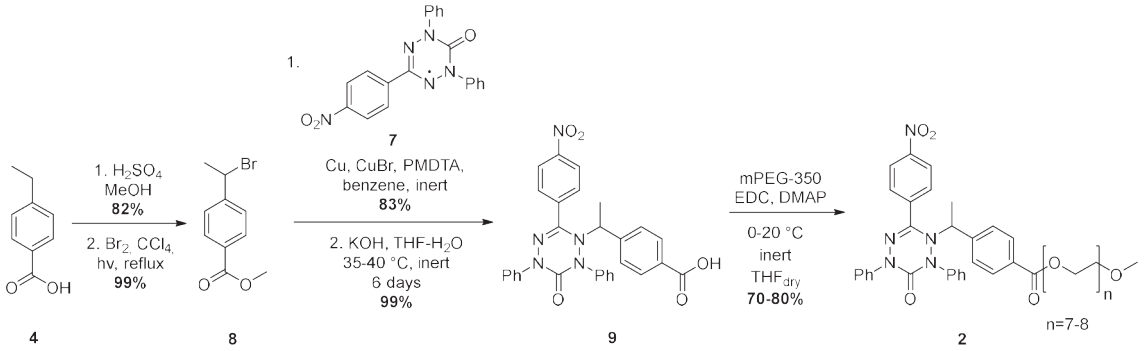


Схема 2. *Второй путь проведения синтеза пегилированного AlkVz*

7 полученным эфиром **6**. Алкилвердазил **1** был синтезирован и выделен с выходом 65 %.

Альтернативный путь синтеза подразумевает получение алкилвердазила **9** с последующим введением полиэтиленгликольного фрагмента в его струткту (схема 2). Для этого была проведена этерификация этилбензойной кислоты **4** метанолом, полученный эфир бромировали. Затем соединение **8** использовалось в качестве алкилирующего агента для NO_2-содержащего оксовердазильного радикала **6**. Для осуществления пегилирования алкилвердазила **9** проводилась этерификация по Стеглиху монометиловым эфиром полиэтиленгликоля. Алкилвердазил **2** был синтезирован и выделен с высоким выходом 70–80 %. Образцы соединений **1** и **2** были направлены на дальнейшие исследования цитотоксичности.

Таким образом, были успешно синтезированы два алкилированных вердазила, содержащих фрагменты полиэтиленгликоля, отличающихся большей водорастворимостью в сравнении с полученными ранее AlkVz, и предложены два альтернативных пути синтеза таких соединений, что может внести вклад в развитие кислородонезависимой фотодинамической терапии.

Список литературы

1. *Sai D. L. et al. // Exp. Mol. Med., 2021. – 53. – 4. – 495–504.*
2. *Larue L. et al. // ACS Appl. Bio Mater., 2021. – 4. – 2. – 1330–1339.*
3. *Votkina D. E. et al. // Mol. Pharmaceutics, 2022. – 19. – 1. – 354–357.*

4-ЦИАНОХИНАЗОЛИНЫ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. Е. Копотилова, Т. Н. Мошкина
Научный руководитель – д.х.н., профессор Э. В. Носова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, kopotilova.alexandra@yandex.ru

За последние десятилетия производные хиназолина зарекомендовали себя как эффективные хромофоры [1, 2].

Ранее нами были исследованы структуры на основе 2-(тиофен-2-ил)хиназолина, содержащие остаток морфолина в положении 4 хиназолинового ядра [3]. Хромофоры проявили люминесценцию в жёлто-зелёной области спектра с квантовым выходом до 67 % в толуоле. Дополнительно была показана способность 4-(морфолин-4-ил)хиназолинов действовать как pH сенсоры.

В данной работе электроноакцепторная способность хиназолинового ядра усилена за счёт введения циано-группы в положение **4**. 4-Цианохиназолины **1**, **2**, **3** и **4** синтезировали путём Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания Сузуки из соответствующих бромпроизводных и арилбороновых кислот (либо эфира арилбороновой кислоты).

Показано, что введение циано-группы (соединения **1a-c**, [4]) приводит к незначительному изменению максимумов полос поглощения и к батохромному смещению полос эмиссии по сравнению с 4-морфолинильным аналогами [3], при этом наблюдается уменьшение люминесцентных свойств.

Согласно фотофизическим данным, выявлено гипсохромное смещение максимумов полос поглощения и эмиссии в ряду **a**→**b**→**c**, отмеченное ранее для похожих Д-π-А структур. При переходе от тиениленового π-мостика **1** к *пара*-фениленовому **2** наблюдается значительное смещение полос абсорбции и эмиссии в синюю область, что может быть связано с уменьшением планарности и как следствие сопряжения структуры, при этом квантовые выходы толуольных растворов увеличиваются. Уменьшение длины π-мостика (хиназолин **4** по сравнению с **2b**) приводит к проявлению максимумов абсорбции и эмиссии при 432 и 570 нм, соответственно, в толуоле. Стоит отметить, что структуры **1** и **2** проявляют два максимума эмиссии в толуоле, что может быть связано с формированием агрегатов J-типа [5, 6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №22-23-00006).

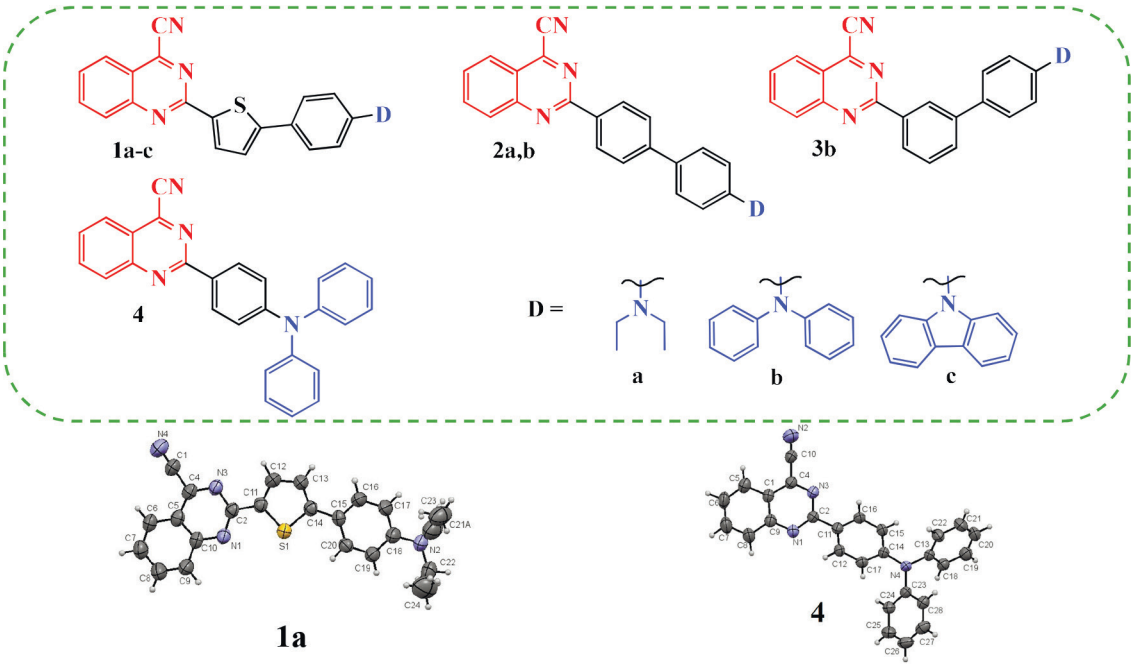


Схема 1. *Молекулярная структура хиназолинов **1a** и **4** согласно РСА*

Таблица 1. Фотофизические свойства соединений **1–4** в толуоле при к.т.

Соед.	λ_{abs}, нм, (ε, $mM^{-1} \cdot см^{-1}$)	λ_{em}, нм	Φ_F, %	$\Delta\nu_{St}$, $^f см^{-1}$
1a	**402**(–)[a], 475 пл (–)[a]	485, **670**	<1[b]	9950
1b	397 (28,3), 440 пл (18,3)	485, **623**	5[b]	6171
1c	365 (–)[a]	452, **538**	22[b]	8810
2a	370 (21,3), 425 пл (9,3)	460, **600**	7[c]	6863
2b	365 (46,6), 415 пл (25,8)	465, **555**	23[c]	6078
3b	309 (37,0), 337 пл (31,1)	468	15[c]	8306
4	432 (11,2)	570	15[d]	5604

[a]Ограниченная растворимость. QY относительно [b]9,10-бисфенилэтинилантрацена в циклогексане (Φ_F = 100 %); [c]3-аминофталимида в этаноле (Φ_F = 60 %); [d]бисульфата хинина в 0,1 М растворе H_2SO_4 (Φ_F = 54,6 %).

Список литературы

1. *Nosova E. V., Achelle S., Lipunova G. N. [и др.] // Russ. Chem. Rev., 2019. – V. 88. – P. 1128–1178.*
2. *Xing Z., Wu W., Miao Y., [и др.] // Org. Chem. Front., 2021. – V. 8. – P. 1867–1889.*
3. *Nosova E. V., Moshkina T. N., Lipunova G. N. [и др.] // Eur. J. Org. Chem., 2016. – P. 2876–2881.*
4. *Moshkina T. N., Le Poul P., Barsella A. [и др.] // Eur. J. Org. Chem., 2020. – P. 5445–5454.*
5. *Deshmukh A. P., Koppel D., Chuang C. [и др.] // Phys J. Chem. C., 2019. – V. 123. – P. 18702–18710.*
6. *Brixner T., Hildner R., Köhler J. [и др.] // Adv. Energy Mater., 2017. – V. 7. – P. 1700236.*

СИНТЕЗ И ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КОМПЛЕКСОВ ТРИИЗОИНДОДИМЕТЕНА

А. И. Коптяев

Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, Шереметевский пр-т, 7, Иваново, akisuct@gmail.com

Одной из наиболее изучаемых в последнее время групп нециклических полипиррольных соединений является группа комплексов с дипиррометенами. Важной задачей модификации дипиррометена является расширение π-системы с целью длинноволнового смещения максимума поглощения красителя либо в зону «терапевтического окна», либо ближнюю ИК область (660–800 нм). Этот спектральный диапазон представляет интерес как для ФДТ онкологических заболеваний, так и для изготовления устройств органической тонкопленочной электроники.

Триизоиндодиметен (ТИДМ) представляет собой трехзвенный бензоаннелированный полипиррометен и образуется при конденсации фталимида с ацетатом цинка [1] (Рис. 1). Данное соединение и его комплексы с различными металлами и фторидом бора получены нами впервые.

Установлено, что сублимация без разрушения молекулярной структуры может быть осуществлена только для безметального ТИДМ, его комплекса с цинком и фторидом бора. Термовакуумное нанесение слоя осуществлено на аппарате ВУП-5М при остаточном давлении $<10^{-3}$ Па. После достижения указанного давления тигель с веществом нагревают до температуры 180 °С при закрытой заслонке камеры испарителя. Спустя 1 мин после достижения заданной температуры заслонку открывают и осаждают на подложку слой вещества требуемой толщины (12–200 нм), скорость осаждения составляет 0,1 нм/с. Толщину и скорость нанесения контролируют при помощи кварцевого резонатора, размещенного в зоне осаждения.

Для полученных тонких пленок исследована проводимость, фоточувствительность, оптические спектры, измерена энергия активации. Установлено, что пленки в темноте обладают умеренной удельной электропроводностью ($\sigma \approx 10^{-7}$ См/см), причем проводимость лиганда ТИДМ несколько выше, чем комплекса. При освещении удельная электропроводность увеличивается, но если отношения фототока к темново-

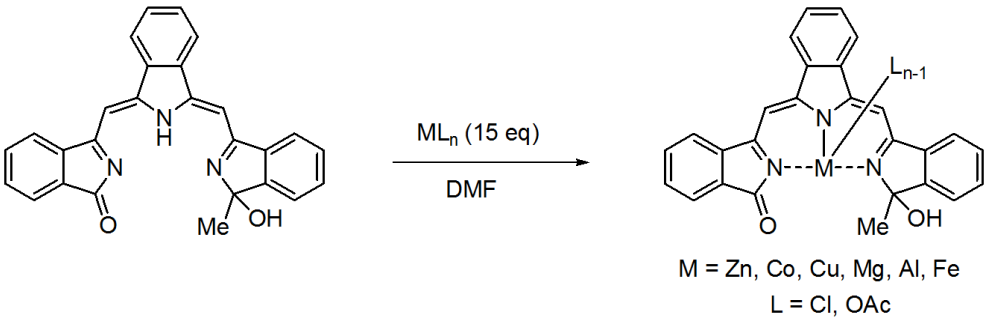


Схема 1.

му для лиганда составляет 1,5, то для комплекса фторида бора и цинка это отношение увеличивается до 5 и 25 соответственно.

Предприняты попытки получения пленок несублимируемых комплексов ТИДМ по обходной технологии. Пленка комплекса меди толщиной 15 нм получена путем последовательного термовакуумного нанесения слоя безметального лиганда (15 нм) и металлической меди (8 нм). Исследуется возможность получения пленок комплексов методом обработки слоя лиганда в растворах неорганических солей.

Список литературы

1. *Коптяев А. И., Румянцева Т. А., Тюрин Д. В., Майзлиш В. Е., Александрийский В. В., Галанин Н. Е. // Журнал Органической Химии, 2021. – Т. 57. – № 10. – С. 1420–1428.*

ПЛЕНКИ РЕГИОИЗОМЕРОВ ЭТИОПОРФИРИНА ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ТЕРМОВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А. И. Коптяев[1,2], И. А. Никитин[2]

[1]*Институт физики микроструктур Российской академии наук*
603950, Россия, Нижний Новгород, ГСП-105, kopt@ipmras.ru

[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет*
153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр-т, 7

Природоподобные порфирины могут служить основой для эффективных тонкопленочных фотовольтаических преобразователей [1]. Однако, большинство подобных устройств произведено на основе растворных методов роста пленок, что приводит к образованию неупорядоченных кристаллических объектов, а морфология пленок сильно зависит от условий процесса нанесения [1, 2].

Этиопорфирины – производные порфина, замещенные по периферии 4 метильными и 4 этильными группами – Рис. 1. Строение макроцикла определяет возможность существования четырех изомеров с разным положением заместителей, каждый из которых может быть синтезирован раздельно [3]. Этиопорфирины обладают высокой термической стабильностью и сублимируются без разложения, что позволяет получать тонкие пленки данных органических соединений стандартным методом термического испарения в вакууме. Преимуществами данной технологии являются воспроизводимость и масштабируемость получаемых пленочных устройств, точный контроль условий процесса и толщин в нано-диапазоне.

Были получены пленки комплексов меди этиопорфирина-I, -II и -III с толщиной 100 нм, что позволило провести структурную и фотоэлектрическую характеризацию. Температура сублимации изомеров I–III при давлении 10^{-3} Па составила 152 °C, 143 °C и 135 °C, соответственно, скорость нанесения – 0,05 нм/с. В работе применены три типа подложек: монокристаллический (111) нелегированный кремний, опти-

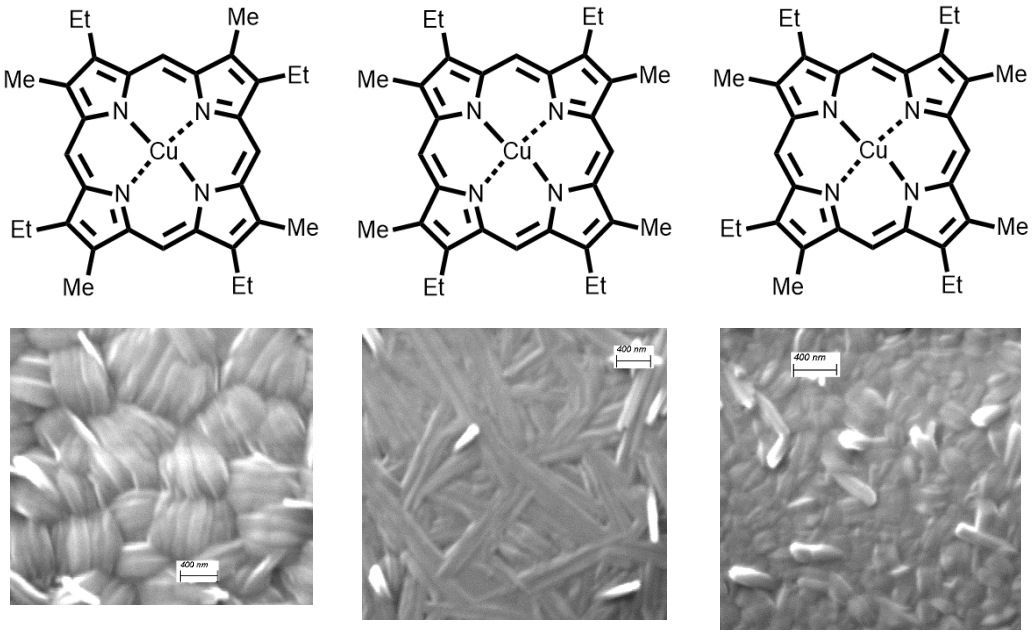


Рис. 1. *Строение и поверхность пленок (СЭМ, маркер – 400 нм) комплексов этиопорфирина меди на кремниевой подложке*

ческое стекло с покрытием оксид индий-олово, поликорунд с нанесенным магнетронным способом слоем металлического никеля (100 нм). В процессе осаждения температуру подложки удерживали на значении 100 °С.

Поверхность полученных пленок исследована методами атомно-силовой, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и оптической спектроскопии.

Как и в случае растворов этиопорфиринатов меди [3], оптические спектры пленок для трех изомеров различаются незначительно, а морфология – сильно зависит от строения конкретного изомера. Применение подложек различного типа не оказывает влияния на ориентацию стержнеобразных объектов относительно подложки – Рис. 1. Однако, форма и фазовый состав этих объектов различны.

По данным рентгеновской дифракции, для изомера I на оптическом стекле происходит образование стразу двух типов кристаллов с различной упаковкой. Это может быть связано с хиральностью этиопорфирина I. На кремниевой и металлической подложках наблюдается образование упорядоченных объектов только одного типа упаковки и плоскостной ориентации элементарной ячейки относительно плоскости подложки. Наиболее симметричный изомер II образует кристаллы одного типа упаковки, но различной ориентации ячеек. Наименее симметричный изомер III вне зависимости от применяемой подложки, осаждается в виде объектов и одного типа упаковки, и одинаковой плоскостной ориентации элементарной ячейки относительно плоскости подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект №20-13-00285.

Список литературы

1. *Duan S., Zhou Q., Dall'Agnese C., Chen G., Wang X.-F., Tamiaki H., Sakai K., Ikeuchi T., Sasaki S. // Solar RRL, 2019. – Vol. 3. – Iss. 12. – 1900203.*
2. *Koifman O. I., Stuzhin P. A., Travkin V. V., Pakhomov G. L. // RSC Advances, 2021. – Vol. 11. – P. 15131–15152.*
3. *Трофименко Г. М., Семейкин А. С., Березин М. Б., Березин Б. Д. // Координационная химия, 1996. – Т. 22. – № 6. – С. 505–509.*

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНЫ ДЛЯ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. М. Коробков

ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина

119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, skor42@inbox.ru

Порфирины – обширный класс макроциклических ароматических соединений, сочетающий в себе уникальные физико-химические свойства и высокую стабильность большинства представителей.

Создание каталитически активных гибридных материалов – комплексная и объёмная задача на стыке наук. Наноструктурированный оксигидроксид алюминия (НОА), модифицированный слоем SiO_2 (НОАМ) может быть использован в качестве подложки гибридного материала. НОА – высокопористый материал с фибриллярной структурой, получаемый окислением слоя амальгамы на поверхности алюминиевой пластины. Химическая формула продукта реакции может быть записана как $Al_2O_3 \times H_2O$, где $n \sim 3{,}6$ [1].

Известно множество порфиринов, обладающих каталитическими свойствами [2]. Совмещение НОА как легкомодифицируемой подложки с функционализированным порфирином является ключевым шагом к созданию каталитическиххх гибридных материалов. Тем не менее, к настоящему моменту в литературе существует только один пример иммобилизации тетрапиррольной молекулы на поверхность НОАМ [3].

В работе демонстрируется разработанный метод синтеза несимметричных порфиринов через конденсацию Радзишевского (**Ni-2**) и последующее C–C сочетание (**Ni-4**). Полученный порфирин (**Ni-6**) содержит якорную группу для иммобилизации на поверхность НОАМ, а также модельный полиароматичский фрагмент, связанный через имидазолильный мостик.

В ходе работы было установлено, что бромирование **Ni-2** даёт смесь продуктов с низким выходом, в то время как бромирование бензилированного порфирина **Ni-3** даёт целевой продукт с высоким выходом. Помимо этого, таутомерный обмен протона между двумя атомами азота в имидазолильном гетероцикле является причиной значительного уширения сигналов в ЯМР спектре, затрудняя их интерпретацию. Бензилирование NH-фрагмента подавляет таутомерный обмен, позволяя проводить интепретацию спектров.

Неожиданное уширение сигналов протонов мезо-арильных заместителей в ^{1}H ЯМР было обнаружено и изучено методом низкотемпературного ЯМР. По видимому, стерическая нагруженность молекулы осложняет вид спектра из-за наличия множества динамических процессов Понижение температуры до 223 К позволило увидеть все ожидаемые сигналы, однако наблюдалась полная десимметризация сигналов в спектре для соединений **Ni-4** – **Ni-6**.

Соединение **Ni-6** было иммобилизовано на поверхность НОАМ путём обработки образца НОАМ раствором порфирина в дихлорметане. Степень пришивки составила 1 мг порфирина к 8 мг НОАМ. Количественный анализ был проведён путём регистрации спектров поглощения растворов, оставшихся после процедуры иммобилизации. Полученный гибридный материал охарактеризован методом спектроскопии диффузного рассеяния и РФЭС. Полученный гибрид планируется использовать как модельный перспективный функциональный материал для катализа.

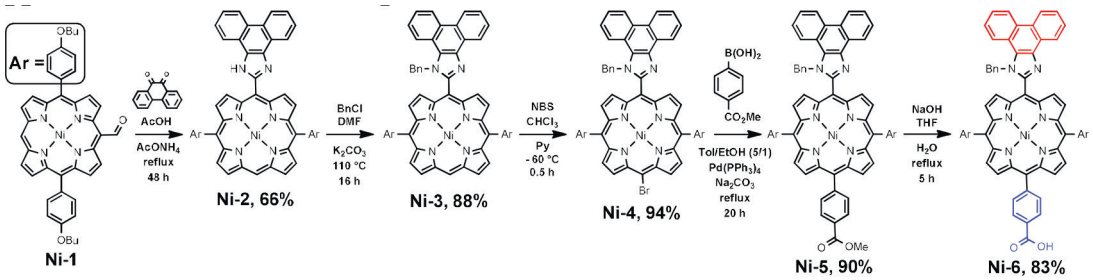


Схема 1. *Направленный синтез порфирина*

Список литературы

1. *Khodan A. N., Nguyen T., Esaulkov M., Kiselev M. R., Amamra M., Vignes J. L., Kanaev A. // J. Nanoparticle Res., 2018. – V. 20. – № 7. – P. 194.*
2. *To W. P., Liu Yu., Lau T. C., Che C. M. // Chem. -A Eur. J., 2013. – V. 19. – № 18. – P. 5654–5664.*
3. *Martynov A. G., Bykov A. V., Gorbunova Yu. G., Khodan A. N., Tsivadze A. Yu. // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces, 2018. – V. 54. – № 2. – P. 185–191.*

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА И ИХ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ

М. С. Королев

Научный руководитель – к. х. н., в.н.с. С. П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, mskorolev123@gmail.com

Гетероциклические амины и их производные обладают рядом ценных свойств, которые способствуют более широкому практическому использованию их в производстве многих веществ и препаратов.

Целью данной работы является получение некоторых N-алкенильных производных фенотиазина.

N-алкенильные производные фенотиазина (ФТ) могут использоваться как синтоны для получения различных N-замещенных фенотиазинов [1, 2]. Попытки синтеза 10-алкенилфенотиазинов путем конденсации соответствующих гетероциклов с альдегидами в присутствии ацетилхлорида были неудачными. ФТ подвергается ацилированию по атому N, и поэтому было выделено 90–96 % 10-ацетил производных [3]. Хорошим реагентом для получения 10-алкенилфенотиазинов, путем взаимодействия фенотиазина с кетонами в среде органического основания, является $POCl_3$ (оксохлорид фосфора). Однако, не удалось синтезировать 10-изопропенилфенотиазин или 9-акенилкарбазолы в условиях реакции кетонов с $POCl_3$, но, заменив $POCl_3$ на P_2O_5 (пятиокись фосфора), можно провести конденсацию карбазола с рядом кетонов при 150 °С в гетерогенной системе.

Так же была попытка конденсации фенотиазина с алифатическими альдегидами в присутствии P_2O_5. Использование реакционной смеси, состоящей из: ФТ, изомасляного альдегида (C_4H_8O) и бензола при комнатной температуре в течение 2 часов приводит к получению 10-изобутенилфенотиазина с выходом 60 %. Выделение продуктов реакции проходит после разложения остатков P_2O_5 в реакционной смеси путем промывки водным раствором NaOH с последующей сушкой бензольного раствора над поташом (K_2CO_3). Примеси в реакционной массе легко отделяются от 10-изобутенилфенотиазина пропусканием разбавленного бензольного раствора через слой силикагеля. Полной конверсии ФТ не удалось достигнуть. Если увеличить продолжительность реакции до 15–23 ч при одновременном уменьшении количества P_2O_5, то выход 10-изобутенилфенотиазина снижается. При этом увеличивается содержание примесей олигомерного характера. Условия синтезов и выходы целевых продуктов приведены в таблице 1.

Проведение конденсации фенотиазина в таких же условиях с масляным альдегидом приво-

Таблица 1.

Фенотиазин,ммоль	Изомасляный альдегид, ммоль	P_2O_5, ммоль	Время, ч	Выход,%	Т пл.: °С
10	67	29,5	2	60,0	99–100
15	100	8,8	15	42,0	99–100
15	100	10,4	23	32,0	99–100

дит к получению смеси, состоящей из исходного фенотиазина и смолообразных продуктов. При этом образующийся 10-бутенилфенотиазин не накапливается в реакционном объеме.

Из результатов, представленных в таблице 1 видно, что максимальный выход 10-изобутенилфенотиазина в данной системе достигается при небольшой продолжительности синтеза.

Таким образом, реакция фенотиазина с изомасляным альдегидом в присутствии P_2O_5 является удобным методом синтеза 10-изобутенилфенотиазина.

Список литературы

1. *Несеребряные фотографические процессы // Под ред. А. А. Картуманского. – Л.: Химия, 1984. – 375 с.*
2. *Method for preparing poly-N-alkenylamines // E. E. Sirotkina, V. D. Filimonov, L. S. Sizova, N. A. Tsekhanovskaya. – Publ. 19.10.76.*
3. *Сироткина Е. Е., Журавков С. П., Москалев Н. В. Синтез и некоторые свойства 10-алкил-3-трифторацетилфенотиазинов // Тез. докл. 19-ой Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы. – Казань, 1995. – Ч. 1. – С. 155.*

N-СУЛЬФОНИЛАМИДИНЫ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 6-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСО-1*H*-ПИРРОЛО[3,4-*c*]-ПИРИДИНА С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ АНТИДИАБЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Я. А. Красовская

Научный руководитель – к.х.н., доцент В. С. Берсенева

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, yanakrasovskaya712@gmail.com

В последние годы было обнаружено, что соединения, содержащие в качестве структурной основы пирроло[3,4-*c*]пиридин, проявляют антимикобактериальное, противовоспалительное, цитотоксическое, противовирусное и седативное действие [1]. По литературным данным ряд 4-замещенных 6-метилпирроло-[3,4-*c*]пиридин-1,3-дионов являются высокоселективными агонистами рецепторов GPR1191 и снижают уровень глюкозы в крови [2]. Наиболее активными оказались соединения, в молекулу которых входит сульфонамидный фрагмент.

С целью поиска новых 6-метилпирроло-[3,4-*c*]пиридин-1,3-дионов, обладающих антидиабетической активностью, был разработан эффективный одностадийный метод синтеза 6-метил-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1*H*-пирроло[3,4-*c*]пиридин-4(5*H*)-илиденсульфонамидов **1** на основе конденсации метил 2,4-диоксовалериата и *N*-сульфонилацетамидинов **2**, которые получали иминосульфонилированием малонтиоамидов **3** с помощью сульфонилазидов (схема 1).

Для реакции *N*-сульфонилацетамидина с метил 2,4-диоксовалериатом можно предположить механизм каскадной гетероциклизации, аналогичный превращениям малонамидинов [3]. Первая стадия проходит как взаимодействие активной метиленовой группы аддуктов **2** с наиболее электрофильным атомом $C_{(2)}$ трикарбонильного соединения с последующей внутримолекулярной конденсацией кето- и иминогрупп и образованием 2-сульфенилимино-1,2-дигидропиридина **4** (схема 2).

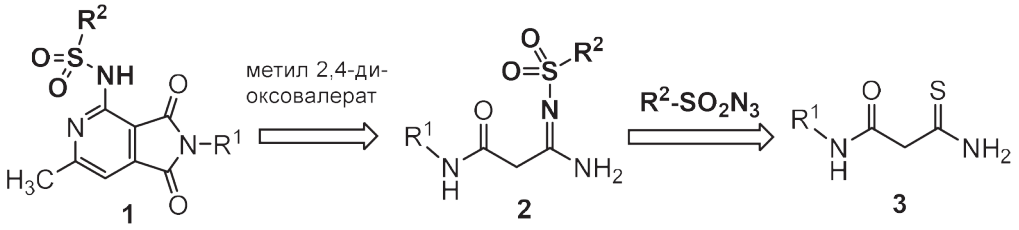


Схема 1.

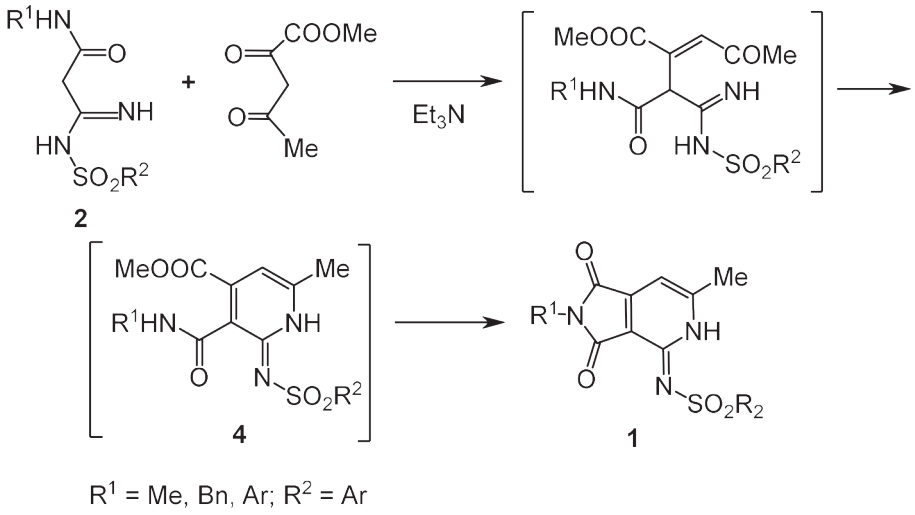


Схема 2.

Межмолекулярное взаимодействие сложноэфирной группы пиридина **4** с амидной функцией завершает образование 6-метил-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1Н-пирроло[3,4-*c*]пиридин-4(5*H*)-илиденсульфон-амида **1**.

Список литературы

1. *Wójcicka A.; Redzicka A. // Pharmaceuticals, 2021. – 14 (4). – P. 354–379.*
2. *Ming Yu, Jian (Ken) Zhang, Yingcai Wanga, Jiang Zhu, Frank Kayser, Julio C. Medina et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2014. – 24. – P. 156–160.*
3. *Berseneva V. S.; Bakulev V. A.; Dehaen W.; Toppet S.; Borovkova M. // Tetrahedron, 2007. – 63. – P. 4491–4496.*

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОГАЛОГЕН-*о*-КСИЛОЛОВ

А. И. Крижановская, М. М. Антонова, В. А. Яковлева, Н. А. Костикова, О. Т. Морозова

Научный руководитель – к.х.н., начальник лаборатории М. М. Антонова

ФГУП Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии (ФГУП «ГосНИИОХТ»)

111024, Россия, Москва, ш. Энтузиастов, д. 23, dir@gosniiokht.ru

Моногалоген-о-ксилолы являются промежуточными продуктами в синтезе галогензамещенных фталевых кислот и их ангидридов [1], фармацевтических препаратов, агрохимикатов и пигментов [2, 3].

В литературе представлен метод иодирования *о*-ксилола **1** (0,05 моль) молекулярным иодом (0,025 моль) в среде уксусной кислоты (20 мл) с использованием в качестве окислителя смеси серной (1,84 г/см^3, 0,01 моль) и азотной (1,4 г/см^3, 0,02 моль) кислот при 50 °С в течение 45 минут с выходом продуктов **2** 70 % [4]. Отличительной особенностью такого подхода является полная конверсия дорогостоящего иода без потерь в виде иодоводорода, что делает данный способ привлекательным для промышленной реализации.

Нами обнаружено, что при иодировании *о*-ксилола в вышеуказанных условиях помимо целевых моноиод-о-ксилолов **2** (**2a** и **2b** в соотношении 77 : 23 соответственно) с общим содержанием 87 % присутствуют продукты дииодирования **3** и нитрования *о*-ксилола **4** (12 % и 1 % соответственно), которые являются трудно отделимыми примесями (рисунок 1).

Исследования показали, что во избежание образования дииод-*о*-ксилолов необходимо использовать 10 %-ный избыток *о*-ксилола, а для

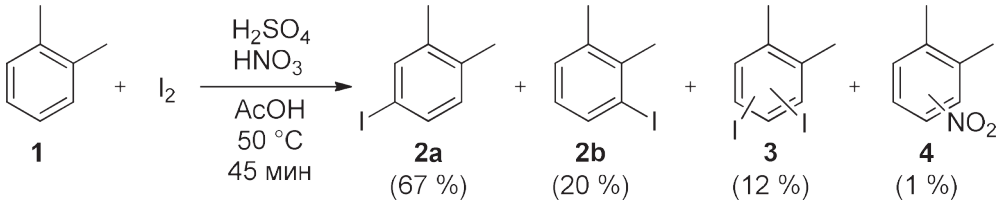


Рис. 1. *Схема иодирования о-ксилола иодом в присутствии серно-азотной смеси*

предотвращения реакции нитрования температура процесса не должна превышать 45 °С, что осуществляется регулированием скорости дозирования азотной кислоты к смеси *о*-ксилола, иода, серной и уксусной кислот. Полученный в результате такой процедуры продукт содержит в качестве примесей не более 1 % дииод-*о*-ксилолов, а также избыточный *о*-ксилол.

Мы установили, что в отличие от предложенного в литературе подхода к выделению продукта отсутствует необходимость разбавления водой реакционной массы, так как по окончании процесса органический слой самопроизвольно отделяется от «кислотного», что позволяет снизить количество сточных вод, а также использовать «кислотный» слой повторно для иодирования о-ксилола не менее 6 раз без снижения выхода и чистоты продукта. Отмечается, что очистку целевого соединения необходимо проводить при пониженном давлении (16 мм рт. ст., 90–97 °С) в отличие от описанной в литературе методики (760 мм рт. ст., 235 °С), что позволяет избежать образования продуктов осмоления и повысить выход с 70 % до 82 %. Предгон, содержащий не вошедший в реакцию *о*-ксилол, используют повторно.

Следует отметить, что аналогичный подход для бромирования и хлорирования *о*-ксилола не описан в литературе, поэтому на следующем этапе работы мы определяли условия проведения этих процессов. Установлено, что проведение реакции в условиях, оптимальных для синтеза иод-*о*-ксилолов **2**, приводит к увеличению количества продуктов дигалогенирования (4–9 %), что может объясняться большей активностью брома и хлора в реакции ароматического электрофильного замещения. Определено, что наилучшие результаты получены при использовании 40 %-ного избытка *о*-ксилола, в результате чего содержание побочных продуктов удалось снизить до 3 %. По окончании реакции органический слой отделяли от реакционной массы и перегоняли при атмосферном давлении (монохлор-*о*-ксилол при 190–191 °С, монобром-*о*-ксилол при 211–214 °С), в результате чего выход продуктов составил не менее 75 %, а чистота более 98 %.

Список литературы

1. *Yesmurzaeva N. N., Tursunova R. T., Selenova B. S., Kudaibergenov S. E. // Chemical Bulletin of Kazakh National University, 2017. – V. 86. – № 3. – P. 26–31.*
2. *Carsten C. // Acta Chemica Scandinavica B., 1985. – V. 39. – № 7. – P. 517–529.*
3. *Karade N. N., Tiwari G. B., Huple D. B., Siddiqui T. A. J. // Journal of Chemical Research, 2006. – V. 2006. – 6. – P. 366–368.*
4. *Новиков А. Н., Седов А. М. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 1974. – Т. 198. – С. 126–127.*

СИНТЕЗ ФОТОРАСЩЕПЛЯЕМЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ КОНЪЮГАТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСА СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОРФИРИНА И *транс*-КОМБРЕТАСТАТИНА А-4

Н. С. Кузьмина, А. В. Нючев, В. Ф. Отвагин
Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН А. Ю. Федоров

Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, kuzmina.ns2014@gmail.com

Множественная лекарственная устойчивость опухолевых клеток и значительная общая токсичность являются основными проблемами современной химиотерапии. Для решения первой проблемы можно использовать комбинированную терапию [1]. Нами синтезированы гибридные фотоактивные конъюгаты, состоящие из фотосенсибилизатора на основе синтетического порфирина (Ps) и терапевтического агента (*транс*-комбретастатина А-4 **1**), соединенных фотолабильным *о*-нитробензильным линкером (рис. 1).

Антимитотический агент *цис*-комбретастатин А-4 **2** ($IC_{50} = 10^{-9}$ М) в виде водорастворимого фосфата (CA4P) был одобрен в качестве антиваскулярного противоопухолевого средства. При этом его малотоксичный *транс*-изомер **1** способен изомеризоваться в клинически активную *цис*-форму **2** под действием света (365 нм) [2]. Данное свойство позволит нам превратить «нетоксичный» конъюгат в более чем 1000 раз активный конъюгат. Для этого был использован фоторасщепляемый *о*-нитробензильный линкер, который связывает агент химиотерапии в неактивной форме и высвобождает его при облучении светом (рис. 1.). Синтез фотоактивных конъюгатов включал формирование порфиринового ядра с использованием классического подхода – реакции конденсации пиррола и *п*-гидроксибензальдегида (схема 1). Соединение **3** было трансформировано в конъюгаты **4a-b** в 10 стадий, включая образование *о*-нитробензильного линкера **5**. Ключевой стадией синтеза стала реакция кросс-сочетания Соногаширы порфирина с фрагментом линкер-*транс*-комбретастатин А-4 **6**, оптимальными условиями синтеза оказались следующие: CuI (2 мольн. %)/$Pd(OAc)_2$ (5 мольн. %) в присутствии 12 мольн. % лиганда *S*-Phos и **3** эквивалентов AcOK в качестве основания в кипящем ацетонитриле. Для увеличения растворимости соединений в воде на периферию порфиринового макроцикла были введены фрагменты углеводов на основе β-D-галактозы и β-D-мальтозы с помощью медь-катализируемого циклоприсоединения азида к алкину, в результате чего были получены соединения **4a-b**, содержащие два активных фрагмента: порфириновый фотосенсибилизатор ответственный за фотодинамическую терапию и комбретастатин А-4 – за химиотерапию, соединенные фоторасщепляе-

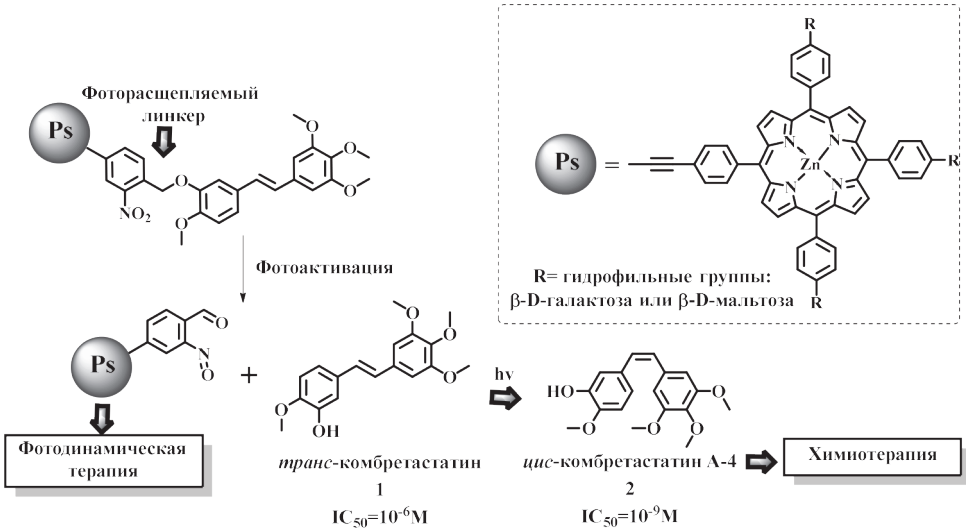


Рис. 1. *Фотоактивация гибридных конъюгатов*

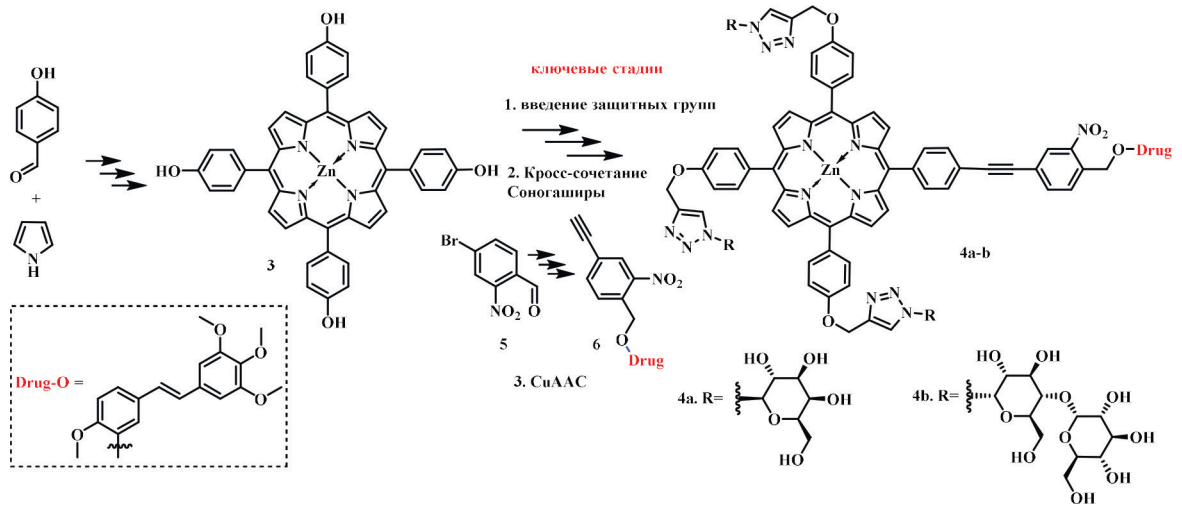


Схема 1.

мым линкером. Таким образом, данные соединения представляют собой высокоэффективную комбинацию двух механизмов действия внутри одного препарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №21-73-10230).

Список литературы

1. *Otvagin V. F., Kuzmina N. S., Krylova L. V., Volovetsky A. B., Nyuchev A. V., Gavryushin A. E., Meshkov I. N., Gorbunova Y. G., Romanenko Y. V., Koifman O. I., Balalaeva I. V., Fedorov A. Yu. // J. Med. Chem., 2019. – V. 62 (24). – P. 11182– 11193.*
2. *Scherer K. M., Bisby R. H., Botchway S. W., Hadfield J. A., Parker A. W. // J. Biomed. Opt., 2015. – V. 20 (5). – P. 051004-1–051004-6.*

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Au (I), Ag (I) и Au (I)-Ag (I) НА ОСНОВЕ ТРИС(2-ПИРИДИЛМЕТИЛ)ФОСФИНОВ

У. А. Лаптева, А. Ю. Баранов
Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. А. В. Артемьев

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, u.lapteva@g.nsu.ru

Комплексы металлов подгруппы меди уже на протяжении многих лет привлекают особое внимание за счет своего структурного разнообразия и богатых физико-химических свойств. На наш взгляд наиболее интересной особенностью данных соединений является интенсивная фотолюминесценция при комнатной температуре, за счет которой они могут применяться в качестве эмиттеров для OLED устройств [1]. Варьируя лигандное окружение можно настраивать длину волны излучения и интенсивность свечения [2]. В частности гомо- и гетерометаллические комплексы Au (I) и Ag (I) на основе пиридилфосфинов обладают яркой короткоживущей фосфоресценцией в фиолетовой области. В этой связи синтез оригинальных комплексов Ag (I) и Au (I), стабилизированных пиридилфосфинами, является актуальной задачей современной координационной химии.

В настоящей работе нами были исследованы реакции трис(2-пиридилметил)фосфина (L^1) и трис[(6-метилпиридин-2-ил)метил]фосфина (L^2) с солями Au (I) и Ag (I) и синтезирована серия новых комплексов Au (I), Ag (I) и Au (I)-Ag (I). Важно отметить, что структура лиганда влияет на строение образующегося комплекса.

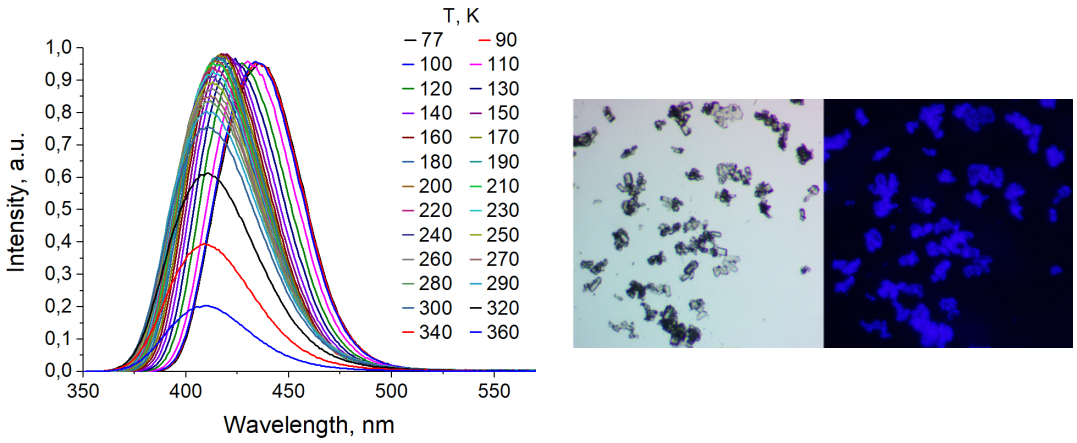


Рис. 1. *Фотолюминесценция комплексов с кластерным ядром {Au@Ag$_3$}*

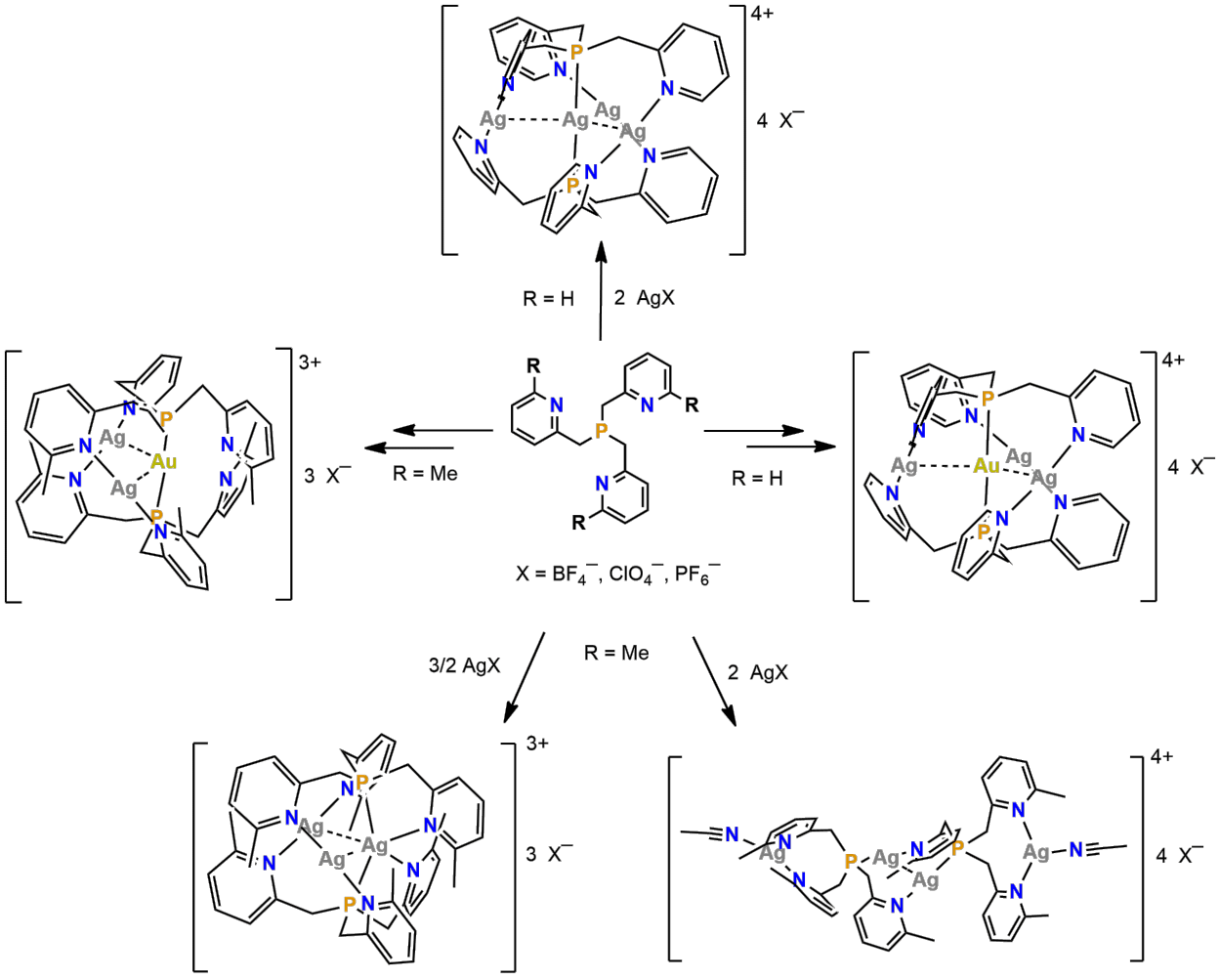


Схема 1. *Синтез гомо- и гетерометаллических комплексов Au (I) и Ag (I)*

Например, на основе фосфина L^1 образуются комплексы с кластерным ядром {Au@Ag$_3$}, тогда как L^2 дает комплексы {Au@Ag$_2$}. В реакциях фосфина L^2 с солями Ag (I), в зависимости от взятого соотношения Ag/L^2, могут образоваться комплексы состава $[Ag_4(L^2)_2](X)_4$ (X=BF_4^-) или $[Ag_3(L_2)_2](X)_3$ (X=BF_4^-, NO_3^-) (Схема 1). Строение и фазовая чистота полученных соединений были установлены методами РСА, РФА и ИК.

Фотофизическое исследование показало, что синтезированные кластеры {Au@Ag$_3$} проявляют высокоэффективную фосфоресценцию в фиолетовой области. Спектры эмиссии данного образца имеют $\lambda_{макс.}$=442 нм при комнатной

температуре и $\lambda_{макс.}$=410 нм при охлаждении до 77 К. Время затухания составляет 1–3 мкс, а квантовая эффективность достигает 96 %. (Рис. 1).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №21-73-10110).

Список литературы

1. *Shi S., Jung M. C., Coburn C., Tadle A., Sylvinson D. M. R., Djurovich P. I., Forrest S. R. and Thompson M. E. // J. Am. Chem. Soc., 2019. – V. 141. – P. 3576–3588.*
2. *Li L.-K., Au-Yeung C. C., Tang M.-C., Lai S.-L., Cheung W.-L., Ng M., Chan M.-Y., Yam V. W.-W. // Materials Horizons, 2022. – V. 9. – V. 1. – P. 281–293.*

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 6-ОКСО-4-ЗАМЕЩЕННЫХ-1,2,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПО РЕАКЦИИ КАСТАНЬОЛИ-КУШМАНА

Е. Ю. Левашова
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. Ю. Бакулина

Институт Химии Санкт-Петербургского государственного университета
Санкт-Петербург, Петергоф 198504, Россия, st055679@student.spbu.ru

2-Пиперидоны (δ-лактамы) являются распространенными скаффолдами в дизайне лекарственных препаратов. На сегодняшний день известно большое число малых молекул, в том числе природных, содержащих в своей структуре δ-лактамный фрагмент, с противораковой, противомикробной и т.д. активностью. Мощным инструментом, открывающим доступ к подобным важным для медицинской химии соединениям, является реакция Кастаньоли-Кушмана (РКК). В ее основе лежит взаимодействие способных к енолизации циклических ангидридов карбоновых кислот с иминами, приводящее к образованию различного рода лактамкарбоновых кислот [1]. Однако неожиданный результат наблюдался при введении в РКК ангидридов 3-арилглутаконовых кислот [2–3]. Вместо ожидаемых кислот **1** происходило образование δ-лактамов **2**, являющееся результатом декарбоксилирования и миграции двойной связи (Схема 1). Лактамкарбоновые кислоты **1** оказались крайне лабильными, в результате чего не только их выделение, но и дальнейшая функционализация карбоксильной группы оказались крайне затруднительными, что весьма ограничивало структурное разнообразие получаемых продуктов. Недавно в нашей научной группе на примере гомофталиевых производных был разработан новый вариант РКК, в котором моноэфиры дикарбоновых кислот выступают в роли синтетических эквивалентов соответствующих ангидридов [4]. Целью настоящей работы было исследование применимости данного подхода для моноэфиров 3-замещенных глутаконовых кислот в синтезе производных 6-оксо-4-замещенных-1,2,5,6-тетрагидропиридин-3-карбоновых кислот **3** (Схема 1).

В ходе данной работы был проведен тщательный подбор условий, в рамках которого было исследовано протекание реакции при различных температурах и соотношениях реагентов, а также в присутствии различных активаторов карбоксильной группы и оснований. Нами было обнаружено, что с увеличением температуры проведения реакции возрастает доля продукта декарбоксилирования **2**. В результате скрининга условий реакции нам удалось добиться протекания целевой реакции с высоким выходом **3** в мягких условиях при комнатной температуре. В сравнении с классическим вариантом проведения РКК, зачастую требующим нагревания в высококипящих растворителях, данный подход представляется более выигрышным.

С использованием подобранных условий впоследствии была синтезирована широкая библиотека продуктов **3** со средними и высокими выходами. В реакцию также были успешно введены моноэфиры глутаконовой и 3-алкилглутаконовых кислот, чего не было продемонстрированно ранее в случае использования ангидридов [2–3]. Кроме того, реакция оказалась диастереоселективной, в спектрах реакционных смесей не было обнаружено сигналов цис-изомера. Структура продуктов и стереохимия были однозначно

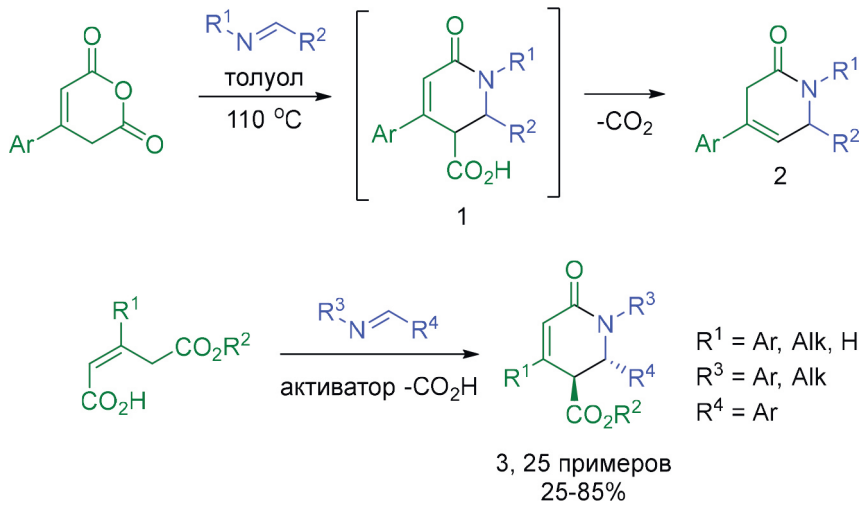


Схема 1.

установлены методом рентгеноструктурного анализа. В дополнение для полученных соединений был проведен ряд постмодификаций, а также исследован механизм образования и ограничения метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-73-10078 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. *Krasavin M., Dar'in D. // Tetrahedron Letters, 2016. – V. 57. – P. 1635–1640.*
2. *Firsov A., Chupakhin E., Dar'in D., Bakulina O., Krasavin M. // Org. Lett., 2019. – V. 21. – P. 1637–1640.*
3. *Firsov A., Bakulina O., Dar'in D., Guranova N., Krasavin M. // J. Org. Chem., 2020. – V. 85. – P. 6822–6829.*
4. *Guranova N., Bakulina O., Dar'in D., Kantin G., Krasavin M. // Eur. J. Org. Chem., 2022. – принята в печать.*

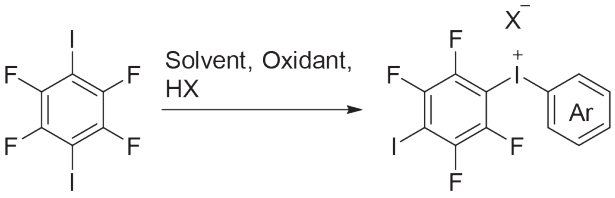
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН НОВЫХ ДОНОРОВ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ АРИЛИОДИДОВ

А. И. Леднева
Научный руководитель – к.х.н. Н. С. Солдатова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, д. 30

Нековалентные взаимодействия представляют особый интерес для химиков в связи с уникальными возможностями в использовании в кристаллохимическом дизайне пористых соединений, инженерии жидких кристаллов и гелей, органокатализе и для создания материалов для нелинейной оптики и т. д. Одной из разновидностей таких взаимодействий являются галогенные связи (ГС), представляющие собой взаимодействие между электрофильной областью атома галогена, сигма-дыркой, и нуклеофильной областью другого или того же молекулярного объекта [1].

Среди всего множества нековалентных взаимодействий, область галогенных связей является наиболее изучаемой и обладает широкой базой структурных единиц-тектонов для создания супрамолекулярных систем [2]. Но вместе с тем данная база тектонов в основном состоит из молекул (доноров галогенных связяей) содержа-



X= CF_3COO^-, $CF_3SO_3^-$

Схема 1. *Синтез 4-иод-2,3,5,6-тетрафторбензол(арен)иодониевых солей*

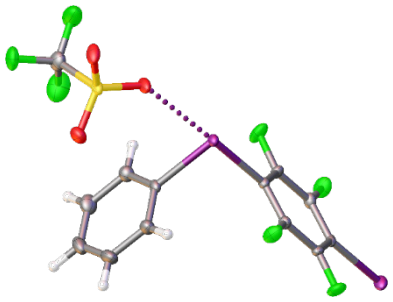


Рис. 1. *Молекулярная структура 4-иод-2,3,5,6-тетрафторбензол(фенил)иодоний трифторацетата*

щих в своем составе галогены в степени окисления (I) и супрамолекулярная химия на основе производных моновалентных галогенов является широко изученной.

Новую платформу для построения супрамолекулярных архитектур и неизвестных материалов с ранее неизведанными свойствами способны предоставить диарилиодониевые соли которые в последнее время получили широкое применение в различных областях органической химии [3]. В отличии от моновалентных арилгалогенпроизводных, диарилиодониевые соли являются более привлекательными структурными единицами для применения в супрамолекулярном дизайне по причине наличия двух σ-дырок в структуре, в сравнении с моновалентными галогенпроизводными. Эта особенность диарилиодониевых солей может приводить к построению сложнейших молекулярных ансамблей с интересными межмолекулярными взаимодействиями.

В данной работе нами проведен синтез солей на основе 1,4-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензола, и получены некоторые кристаллические структуры из ряда. Полученные соединения, что содержат в структуре как иод в степени окисления (III) так и иод (I). Данная особенность соединений может приводить к неожиданным результатам в сборке супрамолекулярных архитектур .

Для получения соединений **2** (Схема 1) были подобраны условия для селективного окисления одного из атомов иода в иодсубстрате **1**с выходами до 89 %. Структура полученных веществ подтверждена современными методами физико-химического анализа в том числе рентгеноструктурным анализом (Рис. 1).

©Работа выполнена при поддержке РНФ проект №21-73-00148 и проекта Мега-грант №075-15-2021-585.

Список литературы

1. *Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G. // Chem. Rev., 2016. – 116. – 2478−2601.*
2. *Gautam R. T. // Angew. Chem. Intern. Ed., 1995. – 43. – 2311–2327.*
3. *Akira Y., Victor V. Zdankin. // Chem. Rev., 2016. – 116. – 5. – 3328–3435.*

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА ВОЗДУХОМ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

А. В. Лещик, А. Ю. Рябов, А. Н. Очередько, Т. В. Петренко
Научный руководитель – д.х.н., главный научный сотрудник С. В. Кудряшов

ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634055 Россия, г. Томск, пр-кт. Академический 4, ms.leshzchik7@mal.ru

Одним из перспективных направлений синтеза фенола является прямое окисление бензола в низкотемпературной плазме разрядов различного вида. Основным преимуществом при этом является одностадийность процесса и отсутствие необходимости использования катализаторов [1]. Однако внедрение подобных методов сдерживается недостатком данных о кинетике и

механизмах плазмохимических реакций с участием бензола, что обосновывает дальнейшее их изучение.

Ранее был предложен способ прямого окисления бензола воздухом с образованием фенола в барьерном разряде (БР) в проточном газоразрядном реакторе и исследованы возможности управления процессом [2]. В продолжение работы было изучено влияние начальной концентрации паров бензола на его конверсию и состав продуктов окисления воздухом при различной температуре.

В условиях эксперимента начальная концентрация бензола в исходной смеси контролировалась изменением температуры стенок реактора. Температуру регулировали в пределах от 10 °С до 40 °С, что соответствовало диапазону начальных концентраций бензола в исходной смеси $2{,}0 \cdot 10^{-4}$–$7{,}3 \cdot 10^{-4}$ г/см^3. Во всех экспериментах объёмный расход бензола составлял 0,26 см^3/мин, воздуха – 60 см^3/мин. Время контакта парогазовой смеси с разрядной зоной реактора составило 10,5 с.

В результате экспериментов было установлено, что в исследуемом диапазоне температур конверсия бензола возрастает с 0,4 % мас. до 0,5 % мас. При самой низкой температуре реактора в смеси продуктов окисления бензола содержание двухатомных фенолов больше, чем при самой высокой температуре исследованного

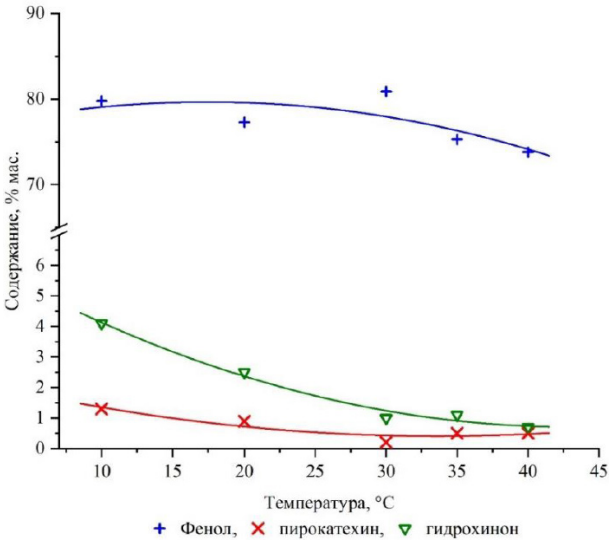


Рис. 1. *Температурная зависимость содержания основных продуктов окисления бензола при его окислении воздухом в БР*

диапазона (рисунок 1). В частности, содержание гидрохинона возрастает в 4 раза.

Таким образом, контроль температуры реактора в процессе окисления бензола воздухом в плазме БР целесообразен для управления как величиной конверсии бензола, так и составом продуктов реакции.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН на 2021–2025 г. (проект FWRN-2021-0003), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. *Ascezi D. Phenol production in benzene/air plasmas at atmospheric pressure. Role of radical and ionic routes. Journal of physical chemistry A., 2006. – V. 110. – № 25. – P. 7841–7847.*
2. *Лещик А. В. Превращение бензола в фенол в плазме барьерного разряда. Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. – Томск: Томский политехнический университет, 2021. – Т. 1. – С. 205–206.*

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИИ НА СВОЙСТВА ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ БУМАГ

А. С. Лыжина, И. С. Содиков

Научные руководители – к.т.н., доцент, заведующий кафедрой целлюлозно-бумажных и лесохимических производств (ЦБиЛХП) Н. В. Щербак; к.т.н., доцент, профессор кафедры ЦБиЛХП Ю. В. Севастьянова

Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова
163002, Архангельская область, город Архангельск, набережная Северной Двины, 17, lyzhina.a@edu.narfu.ru

Актуальность. Фильтровальная бумага и картон используется для разделения гетерогенных систем, в том числе технических и пищевых, биологических и др. жидких сред. Совершенствование материалов и технологий определяют потребность в повышении качества и фильтровальных бумаг, и новых материалов [1–3].

Цель. Разработать композицию биоразлагаемых бумаг для фильтрации жидких сред, в том числе биологических жидкостей.

Методы и объекты исследования. В лабораторных условиях авторы смоделировали и исследовали образцы фильтровальных бумаг разной композиции. В работе использовалась целлюлоза: беленая хвойная товарная АО «Архангельского ЦБК» (АЦБК) и бисульфитная хвойная небеленая АО «Сокольского ЦБК» (СЦБК). Для связеобразования и улучшения фильтровальных свойств в композицию добавляли катионный крахмал (далее крахмал) и целлюлозу не растительного происхождения (далее НЦ), отличающуюся сверхтонким размером фибрилл. В лабораторных условиях изготавливались образцы бумаги, композицию по волокну комбинировали на основании матрицы полного трехфакторного эксперимента: X1 – степень помола, °ШР, основной уровень/интервал варьирования 20/2; X2 – расход крахмала, кг/т, 10/10; X3 – расход НЦ, %, 10/5. Подготовка проб к физико-механическим испытаниям проводилась по ГОСТ 14363.4–89. Образцы кондиционировались и испытывались по стандартным методикам. Ввиду ограниченного объема, в работе представлен небольшой объем полученных данных.

Результаты и выводы. Анализ морфологических свойств выявил: исходная целлюлоза СЦБК превышает по длине и ширине образцы

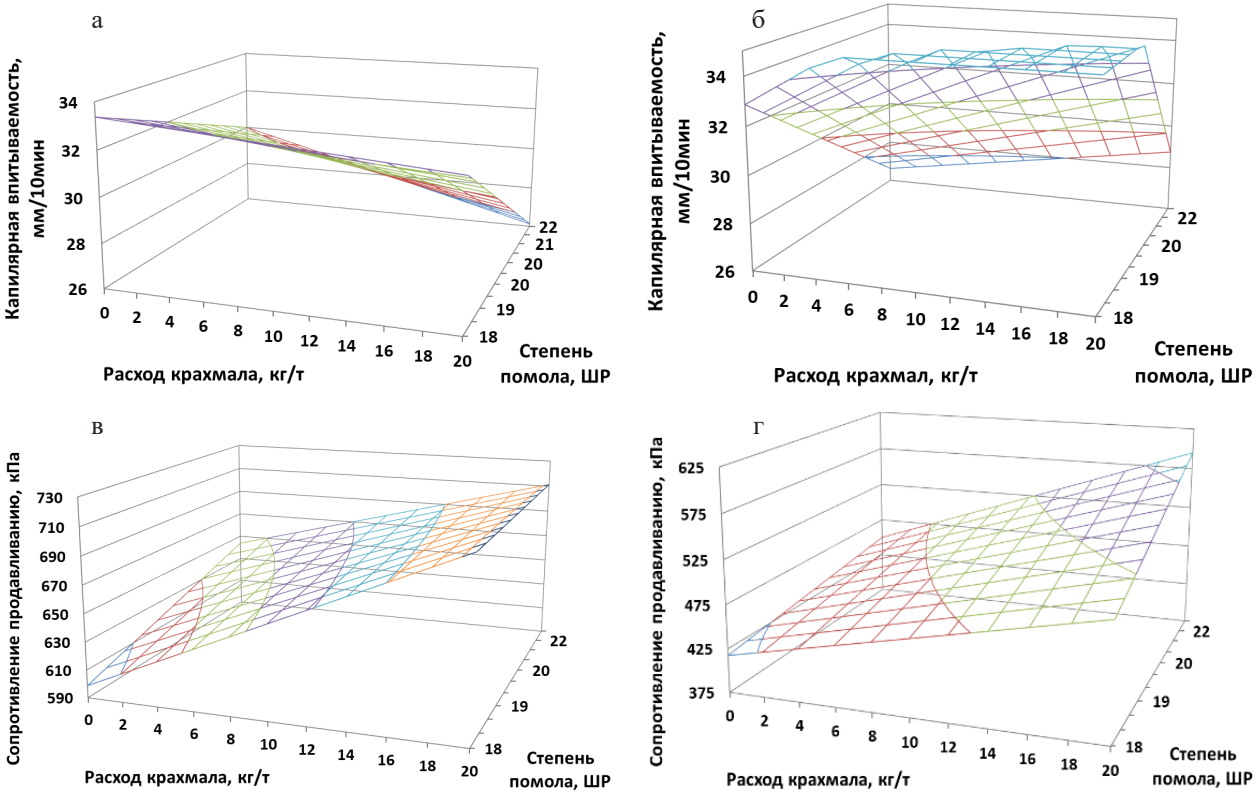


Рис. 1. *Влияние факторов X1 и X2 на свойства образцов: а, в – АЦБК; б, г – СЦБК*

АЦБК на 20 и 14 % соответственно. После размола длина всех образцов целлюлозы выравнивается до уровня 2,03 ± 0,03 мм в диапазоне 18–22 °ШР, при этом разница по ширине волокна сохраняется около 14 %, что сказывается на качестве образцов.

На трехмерных моделях поверхностей отклика наблюдается влияние переменных X1 и X2 на качество фильтровальных образцов бумаги.

Показан прирост сопротивления продавливанию при закономерном снижении капиллярной впитываемости при повышении расхода крахмала и степени помола, что закономерно и объясняется повышением плотности образцов. Отмечен более высокий уровень впитывающих характеристик при меньшей механической прочности для образцов из мягкой бисульфитной целлюлозы СЦБК. Данный факт согласуется с теоретическими положениями, т.к. содержание и состав гемицеллюлоз полученных кислым и щелочным способами варки сильно отличается. Известно, гемицеллюлозы оказывают наибольшее влияние на впитывающие и фильтровальные свойства бумаг.

Список литературы

1. *Гисматулина Ю. А., Будаева В. В., Ситникова А. Е., Бычин Н. В. и др. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2021. – Т. 11. – № 3 (38). – С. 460–471.*
2. *Смирнова Е. Г., Афанасьев М. В. // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2009. – № 188. – С. 240–245.*
3. *Гилязова А. А. // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых, 2020. – Т. 2. – С. 86–89.*

КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА (I) С РАСШИРЕННЫМ ЦИКЛОМ. НЕОБЫЧНАЯ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРАТАЦИИ АЛКИНОВ

А. Н. Лысенко, С. А. Ржевский, Л. И. Минаева, М. А. Топчий, А. Ф. Асаченко

Научный руководитель – д.х.н. А. Ф. Асаченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, antonim_l@mail.ru

Гидратация алкинов, катализируемая комплексами золота является эффективным и надежным современным методом органической химии для получения ценных реакционноспособных кислород-содержащих структур из промышленного сырья.

Не смотря на высокую активность золотых катализаторов, основной проблемой катализа является региселективность процесса в случае несимметричных алкинов. Известно, что использование карбеновых лигандов вместо фосфиновых значительно повышает селективность образования продукта присоединения по Марковникову.

Была исследована каталитическая активность различных комплексов золота с карбеновыми лигандами с расширенным циклом, а также проведены теоретические исследования каталитического процесса для оценки влияния

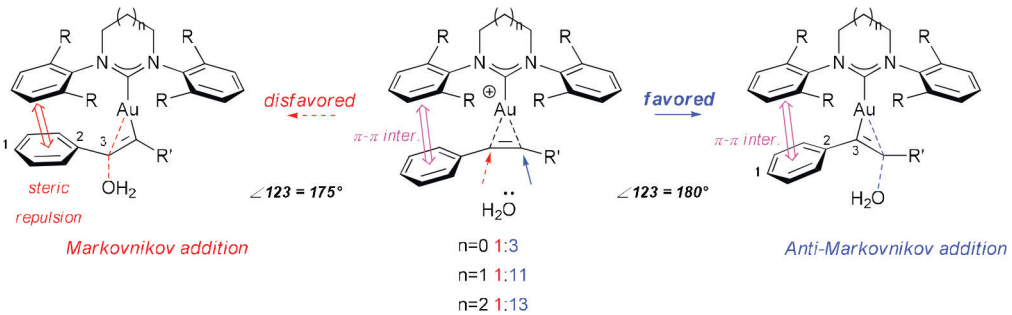


Схема 1.

стерических и электронных эффектов на селективность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект №17-73-20023). Часть работы (синтез субстратов) выполнен в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦВИТТЕР-ИОННЫХ ФОРМ НОВЫХ ФЕНИЛ(2- И 3-ГИДРОКСИ-ФЕНИЛ)ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А. В. Люляев
Научный руководитель – Ph.D., профессор ИШХБМТ А. Йошимура
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lyulyaev.alexsandr@mail.ru

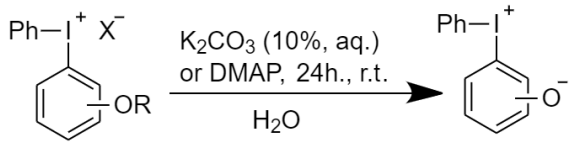
Диарилиодониевые (III) соли, также известные как лямбда-3-иоданы (λ^3-iodane) по современным рекомендациям ИЮПАК, являются одними из наиболее популярных и зелёных реагентов в органической химии из-за их экологической безопасности и селективности в органическом синтезе. Сама же химия поливалентного иода испытывает беспрецедентное развитие – в основном, широкое применение соединений поливалентного иода обусловлено их схожими свойствами [1] в реакциях, которые традиционно требуют применения катализатора, состоящего из солей или комплексных соединений металлов [2], таких как ртуть, таллий, свинец, осмий, медь и хром, что, безусловно, способно упростить синтез ряда веществ и снизить их остаточную токсичность и стоимость [3]. Одной из таких реакций является палладий-промотируемое C–C сочетание, в котором, последовательно, применялись иодарены, диазониевые соли и иодониевые соли в связи с их высокой [4] реакционной способностью.

С целью развития химии поливалентного иода, научной группой ведётся исследование цвиттер-ионной формы рассмотренных ранее диарилиодониевых солей и способов их получения. Поскольку этот тип соединений поливалентного иода начали изучать сравнительно недавно, свойства иодониевых солей бетаинового типа практически неизвестны. Ожидается, что отсутствие влияния стабилизирующего противоиона и снижение силы мезомерного эффекта OH-группы скажется на реакционной способности рассматриваемых соединений в традиционных для соединений поливалентного иода реакциях.

Недавние работы Йошимуры и соавторов сообщили [5] об успехах в получении цвиттер-ионной фенил(4-оксифенил)иодониевой соли и её предшественника в различных условиях и определении их свойств. Так, например, с помощью рентгеноструктурного анализа, было зафиксировано образование димерного илида цвиттер-ионной соли с соединением-прекурсором, фенил(4-гидроксифенил)иодония броми-дом. Изучение свойств изомеров полученной соли является закономерным продолжением работы.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по определению оптимальной методики синтеза цвиттер-ионных фенил(2- и 3-оксифенил)иодониевых солей и их предшественников, а также были определены их физико-химические свойства.

В ходе работы нами были успешно синтезированы целевые цвиттер-ионные иодониевые соли в ряде условий – как ранее известных [6], так и сравнительно новых – из различных прекурсоров (схема 1), а также изучены их физико-химические свойства. Таким образом, полученные экспериментальные данные демонстрируют потенциал рассмотренных цвиттер-ионных диарилиодониевых солей в органическом синтезе.



R = H, Me, Ac or Bn
X^- = Br^-, ^-OTf, BF^-_4

Схема 1.

Список литературы

1. *Kaiho T. Iodine chemistry and applications. – John Wiley & Sons, 2014.*
2. *Fañanás-Mastral M. Copper-catalyzed arylation with diaryliodonium salts // Synthesis, 2017. – V. 49. – № 09. – P. 1905–1930.*
3. *Yusubov M. S., Maskaev A. V., Zhdankin V. V. Iodonium salts in organic synthesis // ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry, 2011.*
4. *Varvoglis A. Hypervalent iodine in organic synthesis. – Academic Press, 1996.*
5. *Yoshimura A. et al. Preparation and structure of phenolic aryliodonium salts // Chemical Communications, 2018. – V. 54. – № 73. – P. 10363–10366.*
6. *Prakash O., Kumar M., Kumar R. A novel and convenient approach for tosyloxylation of aromatic ring of some ortho-substituted phenolic compounds using [hydroxy (tosyloxy) iodo] benzene // Tetrahedron, 2010. – V. 66. – № 31. – P. 5827–5832.*

КОМПЛЕКСЫ Ru (II) И Os (II) С 1,1-БИС(4-ИОЛОПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

В. В. Матвеевская

Научный руководитель – д.х.н., доцент А. С. Потапов

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН)
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, matveevskayavv@mail.ru

Кристаллохимический дизайн является перспективным направлением как фундаментальных, так и прикладных исследований и играет ключевую роль в разработке новых функциональных материалов. Направленный синтез соединений с заданными свойствами требует глубокого понимания структурообразующих сил, участвующих в процессах их сборки. Важную роль в кристаллохимическом дизайне играют межмолекулярные нековалентные взаимодействия. В последнее время внимание привлекают не только классические водородные связи, но и неклассические взаимодействия, в частности галогенные связи (ГС).

В данной работе в качестве донора ГС нами был использован 1,1-бис(4-иодопиразол-1-ил) метан, который помимо образования направленных ГС представляет интерес также в качестве N-донорного лиганда. По реакции с димерами $[Me(p\text{-cym})Cl_2]_2$ (где Me=Ru (II) и Os (II)) нами были получены координационные соединения, состава [L(*p*-cym)MeCl]Cl, в которых 1,1'-бис(4-иоднопиразол-1-ил)метан (L) выступает в качестве N,N-бидентатного лиганда (схема 1).

Структура комплексов была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа. По данным РСА соединения **1** и **2** имеют одинаковый структурный мотив и представляют собой

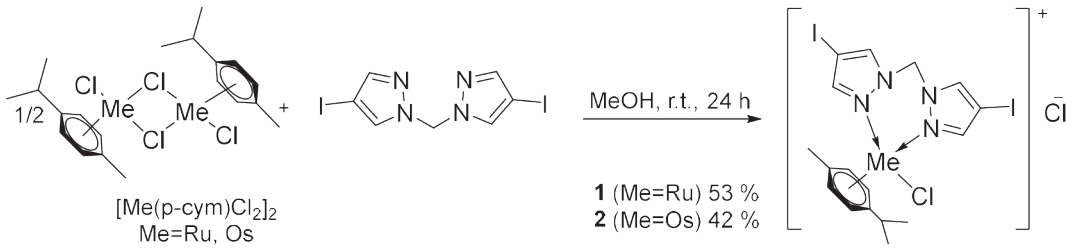


Схема 1. *Синтез комплексов **1** и **2***

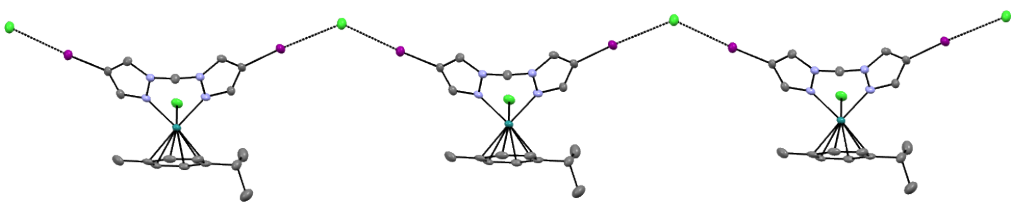


Рис. 1. *Молекулярная структура комплекса **1** (атомы водорода не показаны)*

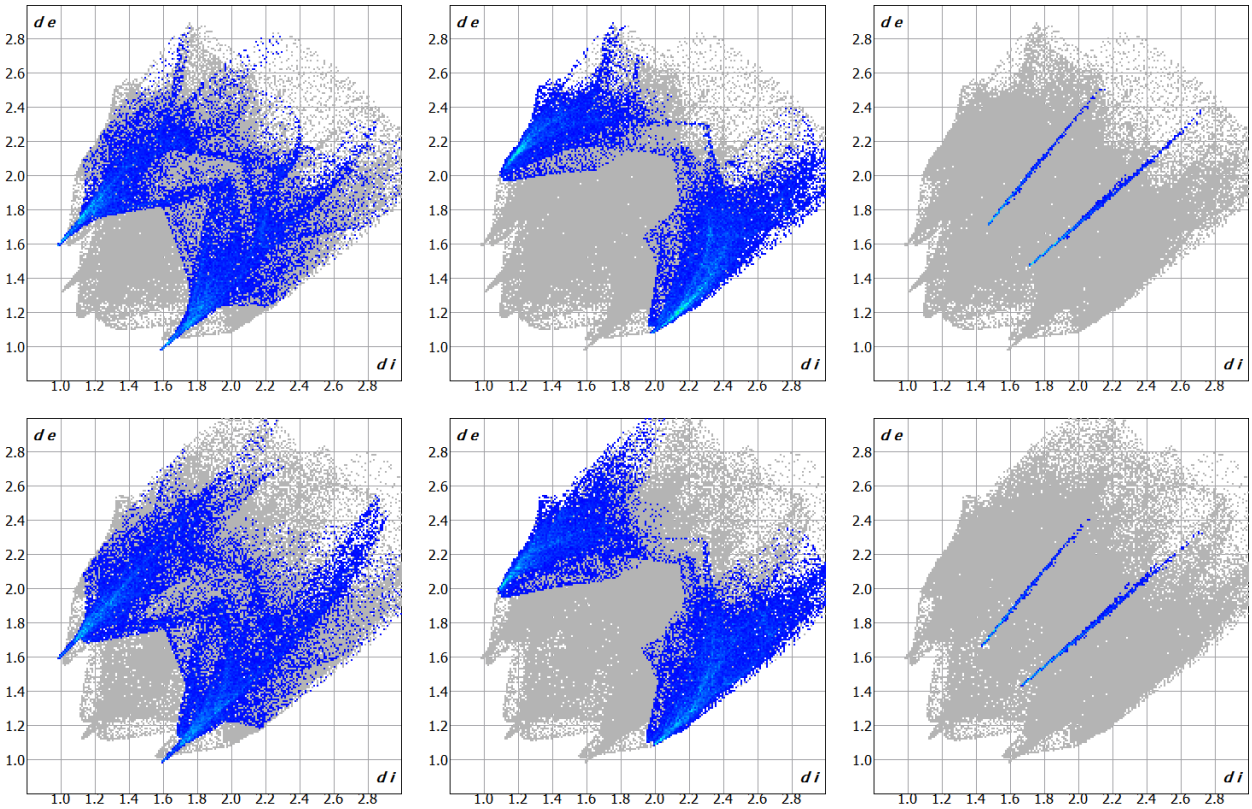


Рис. 2. *2D проекции поверхностей Хиршфельда комплексов **1** (сверху) и **2** (снизу)*

полимерные цепочки, в которых молекулы комплексов связаны галогенными мостиками I–Cl–I (рис. 1).

Длины связей I–Cl составляют 3,129 и 3,084 Å (комплекс **1** и **2**, соответственно), что меньше суммы Ван-дер-ваальсовых радиусов (около 3,7 Å) и указывает на наличие ГС I–Cl. Уменьшение длины ГС в соединении **2** по сравнению с **1** может быть объяснено различиями в ионных радиусах металлоцентров. Вклад ГС в соединениях **1** и **2** был оценен с помощью анализа поверхностей Хиршфельда (Рис. 2).

В данной работе нами были получены первые примеры комплексов Ru (II) и Os (II), связанных в полимерные цепи путем ГС. Было показано, что 1,1’-бис(4-иодопиразол-1-ил)метан может выступать в качестве бифункционального агента, проявляя себя как донор ГС и в то же время как бидентатный лиганд.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПИРИДИНТРИАЗЕНОВ

Н. В. Молдованова, Ю. Н. Никитина, А. Н. Санжиев
Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой НОЦ Кижнера Е. А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, yaek@mail.ru

Триазены (диазоаминосоединения) представляют значительный интерес для тонкого органического синтеза, поскольку рассматриваются в качестве альтернативы ароматическим солям диазония. Кроме того, отдельные их представители проявляют биологическую активность. В этой связи, прежде всего, необходимо отметить триазены гетероароматического строения [1]. Основным методом получения триазенов является реакция ароматических или гетероароматических солей диазония с первичными или вторичными аминами.

В нашей лаборатории разработан новый класс ароматических солей диазония – арендиазоний сульфонаты (тозилаты, трифлаты) [2, 3]. Особенностью этих соединений является устой-

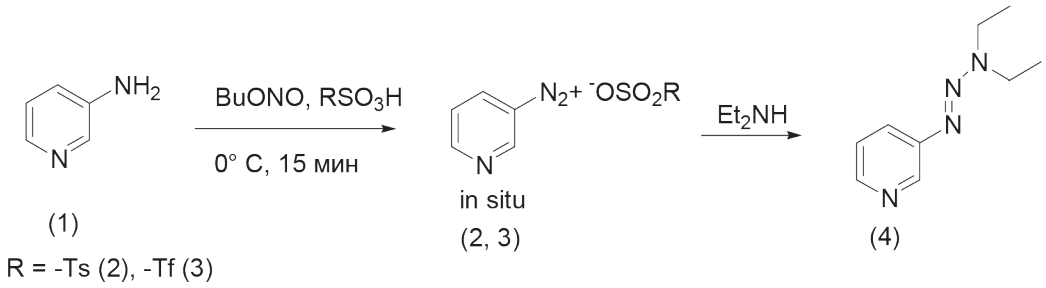


Схема 1.

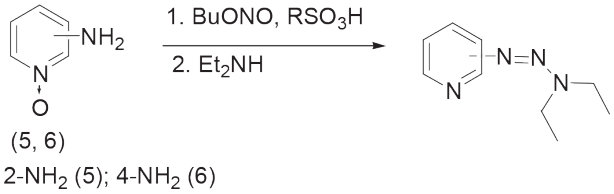


Схема 2.

чивость при хранении, растворимость в различных средах и высокая реакционная способность в реакциях дезаминирования. Однако использование арендиазоний сульфонатов в синтезе триазенов исследовано недостаточно. Также было показано, что аминопиридины в условиях синтеза арендиазоний сульфонатов превращаются не в соли дазония, а в эфиры сульфокислот [4, 5], что объясняется известной неустойчивостью солей диазония пиридинового скелета.

Целью предлагаемой работы является разработка синтеза гетероароматических триазенов и исследование их некоторых свойств.

Показано, что 3-аминопиридин (1) в присутствии сульфокислот диазотируется с образованием соответствующих солей диазония (2, 3), которые при обработке амином превращаются в триазен (4) с хорошими выходами (схема 1).

Диазотирование 2- и 4-аминопиридинов в описанных условиях приводит к образованию

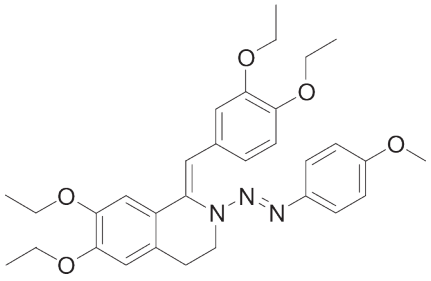


Схема 3.

только пиридилсульфонатов. Однако диазотирование N-оксидов аминопиридинов (5, 6) позволило получить относительно устойчивые соли диазония, способные к дальнейшему взаимодействию с диаминопиридином (схема 2).

Показана принципиальная возможность использования пиридинтриазенов в качестве исходных продуктов для функционализации пиридинового скелета. Так, под действием иода в хлористом метилене получены иодпиридины с умеренными выходами.

В данной работе мы приступили к синтезу новых производных дротаверина и исследованию их биологической активности. Показано, что при взаимодействии дротаверина гидрохлорида и *n*-метоксибензолдиазоний трифлата с хорошим выходом образуется ранее неизвестное производное дротаверина (7).

Список литературы

1. *Amirmostofian M., Pourahmad J., Soleimani Z., Tabib K., Tanbakosazanb F., Omranic M., Kobarfard F. // IJPR, 2013. – 12 (3). – P. 255–265.*
2. *Filimonov V. D., Trusova M. E., Postnikov P. M., Krasnokutskaya E. A., Lee Y. M., Hwang H. Y., Kim H., Chi K. W. Org. Lett., 2008. – 10. – 3961–3964.*
3. *Filimonov V. D., Krasnokutskaya E. A., Kassanova A. Z., Fedorova V. A., Stankevich K. S., Naumov N. G., Bondarev A. A., Kataeva V. A. Eur. J. Org. Chem., 2019. – 2019. – 665–674.*
4. *Krasnokutskaya E. A., Kassanova A. Z., Estaeva M. T., Filimonov V. D. Tetrahedron Lett., 2014. – 55. – 3771–3773.*
5. *Kassanova A. Z., Krasnokutskaya E. A., Beisembai P. S., Filimonov V. D. Synthesis, 2016. – 48. – 256–262.*

ДИЗАЙН МОНОЗАМЕЩЁННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИДНУЮ И КАРБОКСИЛЬНУЮ ФУНКЦИИ

А. А. Назарова, Д. А. Филимонова, Л. С. Якимова
Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой И. И. Стойков

Химический институт им. А. М. Бутлерова
Казанский федеральный университет
420008, Россия, Казань, ул. Кремлёвская 18, anas7tasia@gmail.com

Макроциклические соединения являются дискретными органическими молекулами, которые благодаря наличию полости, являются многообещающими кандидатами для создания молекулярных пористых материалов следующего поколения [1]. Созданные на основе макроциклических платформ микропористые материалы представляют интерес, поскольку размеры пор сопоставимы с небольшими молекулами или органическими фрагментами белков [2].

В настоящее время синтезировано несколько поколений макроциклических соединений (краун-эфиры, каликсарены, кукурбитурилы и др.), способных к формированию комплексов «гость-хозяин» [3, 4]. Пиллар[5]арены, открытые в 2008 году в группе Томоки Огоши, кроме того, что аналогично другим поколениям макроциклов, могут образовывать комплексы типа «гость-хозяин», способны к формированию различных типов самоорганизующихся структур в зависимости от используемого растворителя: супрамолекулярные полимеры, супрамолекулярные узлы, ротаксаны [5] и супрамолекулярные ассоциаты в форме твердых липидных наночастиц [6]. Применение макроциклов в синтезе ТЛН позволит получать частицы с двойственным функционалом по сравнению с классическими ТЛН на основе немакроциклических липидов (моно-, ди- и триглицериды, жирные кислоты, жирные спирты). В липидную основу частиц может быть «встроен» водонерастворимый лекарственный препарат. А пористая поверхность, состоящая из упорядоченных макроциклов, может быть использована для селективного распознавания и удержания белков или олигопептидов. В производстве классических ТЛН для повышения устойчивости частиц к агрегации применяют ПАВ. Причем показано, что тип и количеств ПАВ влияет на физико-химические свойства формируемых ТЛН. ПАВ имеют амфифильную структуру и ориентированы своей полярной частью преимущественно в сторону водной фазы, при этом их гидрофобные группы направлены в центр ядра. Выбор молекул поверхностно-активного вещества, в основном, зависит от выбранного липида, поскольку они должны быть физико-химически совместимыми.

Важным шагом к разработке нового поколения матриц для задач биомедицины и создания систем биомедицинской диагностики является дизайн твёрдых липидных наночастиц на основе монозамещённых пиллар[5]аренов. Варьирование функционального состава платформы пиллар[5]арена позволит выявить структурные закономерности и прогнозируемо менять морфологию и агрегационную устойчивость наночастиц. Одновременное введение в структуру монозамещённого пиллар[5]арена аминной/амидной и карбоксильной функции как полярных групп позволит оценить влияние заместителя на самосборку макроциклов.

В рамках данной работы был получен ряд монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих амидную и карбоксильную функции, как прекурсоров для синтеза ТЛН с пористой поверхностью. Структура и состав полученных соединений были подтверждены комплексом физических методов – ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ИК-спектроскопией, индивидуальность подтверждена измерением температуры плавления и ТСХ, а состав – масс-спектрометрией и элементным анализом.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00816) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-723.2021.1.3).

Список литературы

1. *Lou X.-Y., Li Y.-P., Yang Y.-W. // Biotechnol. J., 2019. – V. 14. – Is. 1. – Art. № 1800354.*
3. *Li M.-H., Lou X.-Y., Yang Y.-W. // Chem. Commun., 2021. – V. 57. – Is. 99. – P. 13429–13447.*
4. *Pan Y.-C., Hu X.-Y., Guo D.-S. // Angew. Chem. Int. Edit, 2021. – V. 60. – Is. 6. – P. 2768–2794.*
5. *Liu Y.-H., Zhang Y.-M., Yu H.-J., Liu Y. // Angew. Chem. Int. Edit, 2021. – V. 60. – Is. 8. – P. 3870–3880.*
6. *Ren X., Zheng J., Cheng M., Wang Q., Jiang J., Wang L. // Tetrahedron Lett., 2018. – V. 59. – Is. 23. – P. 2197–2204.*
7. *Yakimova L. S., Guralnik E. G., Shurpik D. N., Evtugyn V. G., Osin Y. N., Subakaeva E. V., Sokolova E. A., Zelenikhin P. V., Stoikov I. I. // Mater. Chem. Front., 2020. – V. 4. – Is. 10. – P. 2962–2970.*

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ МЕЖДУ 3,3-ДИФТОРЦИКЛОПРОПЕНАМИ, ПИРИДИНАМИ И АНИЛИНАМИ

И. В. Нечаев, Г. В. Черкаев, А. Б. Шереметев

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН
119334, Москва, Ленинский просп., 47, e-mail: zbx@bk.ru

Обнаружена и изучена новая реакция между 3,3-дифторциклопропенами **1**, пиридинами **2** и анилинами **3** в присутствии йодата натрия. Продуктами этой реакции являются (*E*)-3-(арилимино)-3*H*-индолизин-4-ий-1-олаты **4** – редкие представители класса псевдо-кросс-сопряженных гетероциклических мезомерных бетаинов. Рассмотрена толерантность функциональных групп в используемых компонентах реакции **1–3**.

Структура продуктов **4** устанавливалась с помощью ЯМР и масс-спектроскопии. Для бетаинов **4** определены химические сдвиги (δ) ядер углерода ^{13}C и азота ^{15}N. Индолизиниевый азот имеет δ ~ 220 мд, что находится в пограничной области химических сдвигов ядер ^{15}N пиррольного и пиридинового типа. Экранирование атома углерода C2 и сильнопольное положение его сигнала (δ ~ 90 мд) отражает локализацию электронной плотности на этом атоме.

Изучены оптические свойства полученных продуктов. Глубоко окрашенные соединения **4** имеют коэффициент поглащения в видимой области ε ~ 700 L/mol • cm и демонстрируют отрицательный сольватохромный эффект. Последний факт соотносится с распределением зарядов, отраженных цвиттерионной структурой.

Установлено, что протонирование соединений **4** легко протекает по экзоциклическому атому кислорода. Для бициклических цвиттерионов **4** характерны реакции с нуклеофилами. Показано, что возможно два направления атаки бицикла нуклеофилом: на пиридиновый цикл (кинетический контроль) и на положение C3 пиррольного цикла (термодинамический контроль).

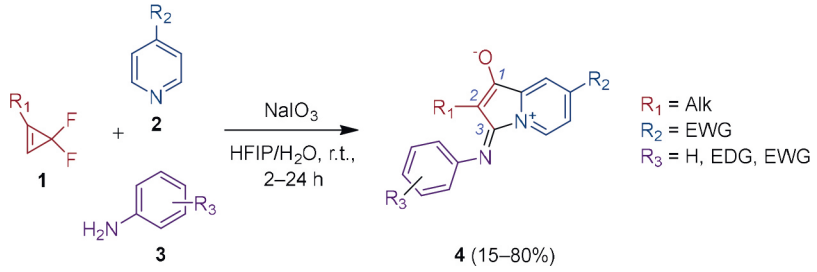


Схема 1.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА ИЗ ИЗОБУТИЛЕНА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

А. А. Никишов
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИХиЭ И. В. Цветкова
ФГБОУ ВО «Тольяттинский Государственный университет»
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14Б, chips-1990@yandex.ru

Технология производства изопрена основана на синтезе 4,4-диметил-1,3-диоксан (ДМД), с использованием в качестве катализатора смеси щавелевой ортофосфорной кислоты и последующим выделением и термическим разложением ДМД до изопрена с рециркуляцией упаренного водного слоя. Основными недостатками «диоксанового» метода являются его значительные энергетические затраты на стадии разложения ДМД, что является причиной высокой энергоемкости процесса.

Альтернативными решениями является:

- использование одностадийного синтеза изопрена из формальдегида и изобутилена. При использовании такого технологического решения возможно снижение энергозатрат за счет исключения стадии разложения ДМД и уменьшения количества необходимого основного оборудования [1];
- производство изопрена из традиционного сырья через стадию синтеза 3-метил-1,3-бутандиола (МБД).

Реакция образования ДМД через стадию синтеза МБД представлена следующем уравнением:

$$\underset{\text{изобутилен}}{i\text{C}_4\text{H}_8} + \underset{\text{формальдегид}}{\text{CH}_2\text{O}} + \underset{\text{вода}}{\text{H}_2\text{O}} \rightleftarrows \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$$

$$\underset{\text{МБД}}{\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftarrows \underset{\text{ДМД}}{i\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2} + \underset{\text{вода}}{\text{H}_2\text{O}}$$

Образование ДМД сопровождается множеством побочных реакций, приводящих к образованию триметилкарбинола (ТМК), непредельных спиртов и различных диоксановых спиртов [1].

В данной работе изучено влияние присутствия в исходном сырье продукта ДМД и использование разбавленного водного раствора формальдегида на выход МБД.

Таблица 1. Основные показатели проведения синтеза МБД

Показатели	Фактические значения					
Время синтеза, мин	90	120	180	180	150	150
Состав ФШ*, % мас.						
- CH_2O	12,36	10,23	8,54	8,26	9,32	8,68
- H_3PO_4	3,06	2,5	2,1	2,1	2,3	2,3
- ДМД	0,00	12,1	18,5	22,2	21,3	29,3
Конверсия, %						
Изобутилен	77,2	83,8	88,9	90,8	84,5	91,0
Формальдегид	86,4	89,1	88,1	91,5	89,6	90,0
Состав дебутанизированного масляного слоя, % мас.						
ДМД	56,93	58,02	63,32	65,88	73,35	78,14
ТМК	16,56	15,08	15,69	13,48	9,74	8,05
ФА	0,71	0,55	0,75	0,75	0,47	0,48
МБД	1,04	2,00	0,02	1,91	1,81	2,54
Состав водного слоя, % мас.						
ДМД	6,61	9,63	11,89	12,07	10,23	11,16
ТМК	4,7	4,73	4,95	4,50	2,87	2,46
ФА	1,64	1,23	1,28	1,52	1,26	1,32
МБД	4,53	3,77	4,00	3,98	3,79	3,59

**ФШ –формальдегидная шихта; ** – Непредельные и диоксановые спирты, пирановые соединения.*

Синтез проводили при заданной температуре, продолжительность реакции определяли достижением заданного значения остаточного содержанию формальдегида в реакционном водном слое – не более 1,5–2,5 % мас. Данные представлены в таблице 1.

Заключение

Добавление ДМД в реакционную массу синтеза МБД не уменьшило образование МБД, что свидельствует о возможности проведения синтеза без выделения ДМД до полного исчерпывания формальдегида.

Использование слабых водных растворов формальдегида препятствует образованию побочных продуктов непредельных и диоксановых спиртов.

Таким образом, синтез изопрена через 3-метил-1,3-бутандиола является актуальным процессом реализуем на практике.

Список литературы

1. *Буркин К. Е. Дисс. Одностадийный синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола в присутствии катионообменных смол. канд. тех. Наук. – Казань: КНИТУ, 2012. – 117 с.*

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО ИЛИДА ИОДОНИЯ ИЗ 2-ИОДОЗИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Д. М. Носков
Научный руководитель – PhD, профессор ИШХБМТ А. Йошимура
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, ул. Ленина, 30, noskov_dm@mail.ru

Соединения иода в высоких степенях окисления, известные также под общим названием «соединения поливалентного иода» (СПИ) стали универсальными и экологически безопасными реагентами для органической химии. Они обладают высокой реакционной способностью, сходной с активностью переходных металлов, однако йод является более экологически безопасным и относительно недорогим элементом [1, 2]. Эти соединения широко используются в органическом синтезе в качестве селективных окислителей и экологически чистых реагентов. Таким образом, их изучение и применение в различных химических процессах становится все более популярным.

Многие области химии поливалентных иодорганических соединений вызывают особый интерес и недавнюю исследовательскую активность: применение 2-иодоксибензойной кислоты и ее производных в органическом синтезе, разработка новых реагентов йода (III) с азотными лигандами, химия гетероциклических производных бензиодоксола, и структурные исследования многих других соединений поливалентного йода. Иодониевые илиды представляют особый интерес для органического синтеза и используется в получении гетероциклических соединений, С–Н модификации, циклопропанировании и др [3].

Впервые стабильный илид иодония был получен путем обработки димедона (5,5-диметил-1,3-циклогександиона) дифториодобензолом. Недавно было получено несколько новых стабильных орто-замещенных илидов йодония реакцией β-дикарбонильных соединений с реагентами полирвалентного йода, а несколько структур (Рисунок 1) были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа [4].

Однако ещё ни разу не было получено илидов иодония на основе 2-иодозилбензолсульфокислоты. А ведь недавние исследования выявили её исключительную активность в качестве катализатора во многих реакциях окисления, таких как: окисление бензильных и алкановых связей С–Н, окисление фенолов до 1,2-хинонов, циклизация реакции кросс-сочетания и сайт-селективная гидроксилативная деароматизация 2-замещенных фенолов до 1,2-бензохинолов или их циклодимеров [5]

В настоящей работе была предложена новая методика получения илидов иодония на основе 2-йодозилбензолсульфокислоты и 5,5-диметил-1,3-циклогександиона, а также подобраны оптимальные условия (Схема 1). Реакцию про-

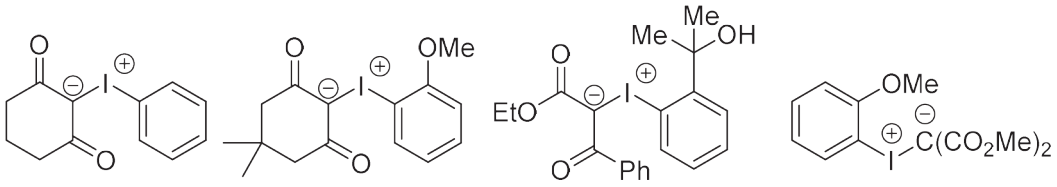


Рис. 1.

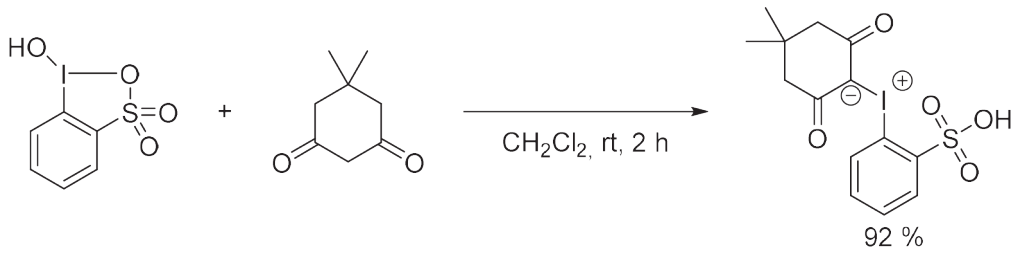


Схема 1.

водили при комнатной температуре в дихлорметане в течении двух часов с дальнейшей промывкой продукта диэтиловым эфиром. Строение продукта было подтверждено методами мультиядерной спектроскопии ЯМР.

В будущем мы постараемся получить больше производных новых соединений илида иодония, а также проверить структуру, реакционную способность и применение их новых соединений.

Список литературы

1. *Yoshimura A., Zhdankin V.V. // Chem. Rev., 2016. – 116. – 3328−3435.*
2. *Kaiho T., Ed. Iodine Chemistry And Applications; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2015.*
3. *Yusubov M. S.; Yoshimura A.; Zhdankin V. V. // ARKIVOC, 2016. – 1. – 342–374.*
4. *Zhu C.; Yoshimura A.; Ji L.; Wei Y.; Nemykin V. N.; Zhdankin V. V.// Design, Preparation, X-ray Crystal Structure, and Reactivity of o-Alkoxyphenyliodonium Bis(methoxycarbonyl)- methanide, a Highly Soluble Carbene Precursor. Org. Lett., 2012. – 14. – 3170−3173.*
5. *Mironova I. A. , Postnikov P. S., Yusubova R. Y. et al. // Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2018. – V. 14. – P. 1854–1858.*

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА

И. Л. Нуруллин, Л. В. Спатлова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. В. Спатлова

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 15, lidanet@inbox.ru

В настоящее время производные нитробензофуроксана интересны тем, что они являются донорами оксида азота, обладают широким спектром биологической активности и относятся к 4 классу токсичности.

Нами были смоделированы новые структуры в ряду аминопроизводных нитробензофуроксана, которые были изучены на биологическую активность в программе PASS[1], которые представлены на рисунке 1.

Модельные соединения могут обладать противоопухолевой и антиангинальной активностью.

Исходный 5,7-бис(гидразин)-4,6-динитробензофуроксана был получен в результате реакции нуклеофильного замещения 5,7-дихлор-4,6-динитробензофуроксана с гидразином по следующей схеме:

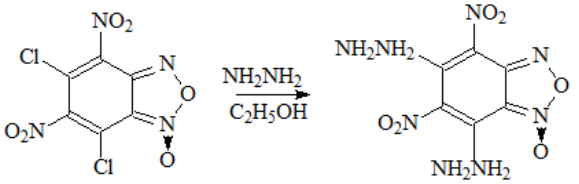


Схема 1.

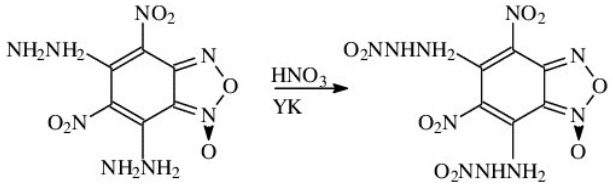


Схема 2.

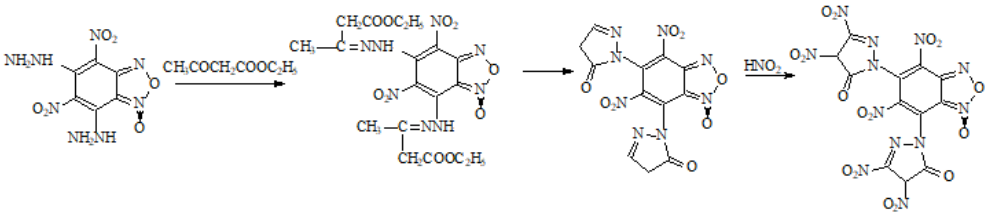


Схема 3.

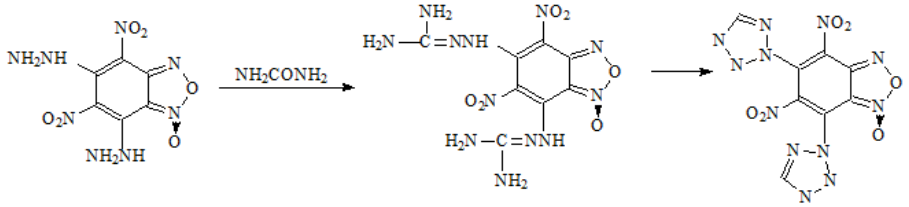


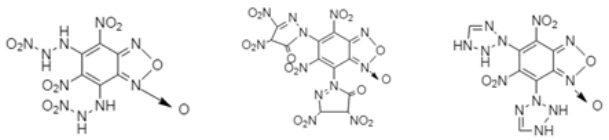
Схема 4.

Соединение **1** нами было получено в результате нитрования аминопроизводного нитробензофуроксана по следующей схеме:

Для синтеза соединений **2** и **3** нами были выбраны ацетоуксусный эфир и мочевина. Из работ Хмельницкого [2, с. 178] известно, что кетоны, альдегиды, эфиры могут взаимодействовать с аминогруппой по кислороду кетогруппы и при этом образовывать различные циклы. В связи с этим для соединений **2** и **3** были разработаны следующие методы получения.

Для получения соединения **2** мы решили провести реакцию 5,7-бис(гидразин)-4,6-динитробензофуроксана с ацетоуксусным эфиром по следующей схеме.

Реакция взаимодействия 5,7-бис(гидразин)-4,6-динитробензофурок-сана с ацетоуксусным эфиром была проведена при температуре 5 °С в течении 30 мин, а затем в течении часа выдерживали при 40 °С. В результате нами был



1 **2** **3**

Рис. 1. *Соединения, полученные в ходе реакций*

получен продукт желтого цвета с температурой плавления 235 °С.

Соединение 3 нами было получено путем взаимодействия 5,7-бис-(гидразин)-4,6-динитробензофуроксана с мочевиной по следующей схеме:

Реакцию проводили при температуре 5 °С в течение 30 мин, а затем выдерживали при температуре 40 °С. Был получен продукт светло-желтого цвета с температурой плавления 211 °С.

Строение полученных соединений доказывали современными физико-химическими методами анализа.

Список литературы

1. *Pass Online [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://way2drug.com/passonline.*
2. *Хмельницкий Л. И. Химияфуроксанов: Строение и синтез. – М.: Наука, 1996. – 383 с.*
3. *Муллоев Н. У. // Известия академии наук республики Таджикистан, 2015. – № 3. – С. 160.*

СЕЛЕКТИВНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРВОНА ДО КАРВАКРОЛА НА Pd/Al_2O_3

Т. Ю. Осадчая, А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, К. А. Никитин, А. Ю. Меледин
Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник Т. Ю. Осадчая

ФГБОУ ВО «Ивановский государственый химико-технологиеский университет»
Россия, Иваново, Шереметевский пр., 7, osadchayatyu@gmail.com

Основной проблемой гидрирования карвона, распространенного терпена (мировое производство 90 тонн в год), является малая селективность по отношению к продуктам (карвотанацетон, дигидрокарвон, карвоментон, карвоментол, карвакрол, карвеол и т. д.). В настоящее время существует проблема определения оптимальных условий гидрирования карвона в мягких условиях в различных растворителях, при разной температуре для достижения полного превращения карвона и для повышения селективности по продуктам. Влияние давления незначительно влияет на путь реакции гидрирования карвона. Основной причиной, по нашему мнению, является загрузка катализатора, температура и природа растворителя.

Карвон состоит из трех различных частей, которые можно гидрогенизировать: две двойные связи углерод-углерод (–C=C–) и карбонильная группа (–C=O). Двойные связи –C=C– как термодинамически, так и кинетически более реакционно способны по сравнению с карбонильной связью.

При исследовании реакции жидкофазной гидрогенизации карвона, полученного из биомассы, на Pd/Al_2O_3 в мягких условиях реакции ($273\ K \leq T \leq 323\ K$; $P = 1$ атм) в этаноле были получены следующие кинетические зависимости, которые показаны на рис. 1. Характеристики катализатора представлены в таблице 1.

Кинетический контроль был четко установлен экспериментальным изменением скорости перемешивания, размера частиц катализатора, отношения подачи катализатора/карвона и температуры. Образование карвакрола происходит в среде этанола при более высоких температурах. Изменение полярности растворителя влияет на распределение продукта с образованием карвеола в толуоле и гексане.

Каталитическая активность коррелирует с критическими характеристиками катализатора. С повышением температуры возрастает селективность по карвакролу.

Теоретическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема №FZZW-2020-0010). Экспериментальная часть работы выполнена в рамка Гранта Президента МК-4147.2022.1.3.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

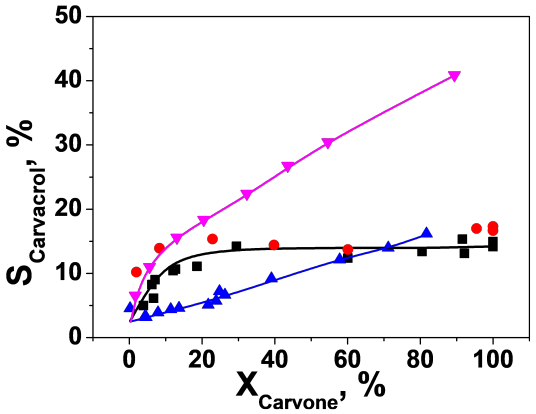


Рис. 1. *Зависимости селективности по карвакролу от степени превращения карвона в исследованных растворителях, где ■ – EtOH, ● – MeOH, ▲ – Гексан, ▼ – Толуол*

Таблица 1. Характеристики катализатора Pd/Al_2O_3

Содержание Pd (масс. %)	Площадь поверхности ($м^2/г$)	Размер частиц, (нм)	Извлечение водорода (ммоль/ $г_{Pd}$)	Количество десорбированного водорода (ммоль/$г_{Pd}$)
1 %	145	3,0	2,1	9,6

Список литературы

1. *Bhatia S., McGinty D., Letizia C. // Food and Chemical Toxicology, 2008. – P. 85–87.*
2. *Atta-ur-Rahman. Studies in Natural Products Chemistry. Chapter 7. Academic Press, 2013. – P. 233–267.*
3. *Morica C., Tumino G., & Vakeria T. Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety. Chapter 35. Academic Press, 2016. – P. 309–316.*

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ КАК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ

Д. И. Павлов

Научный руководитель – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН А. С. Потапов

Институт Неорганической Химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3, Pavlov@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры, или МОКП – это новый класс соединений, химия которого активно развивается с начала 2000х гг. Они состоят из политопных органических лигандов, связывающих ионы металлов или металлические кластеры в одно-, двух- или трехмерные протяженные структуры. Широкий набор неорганических вторичных строительных блоков (металлов и их кластеров) и практически неограниченные возможности органической химии позволяют получать соединения с точно заданными свойствами. Среди таких свойств могут быть: протонная проводимость, большой свободный обьем в кристаллической структуре, яркая флуоресценция, наличие каталитических центров.[1] Например, включая в структуру используемого лиганда фрагменты с большой сопряженной π–системой, можно получать соединения, обладающие яркой флуоресценцией.

МОКП, обладающие свойством флуоресценции, интересны благодаря их потенциальному применению в качестве сенсоров для токсичных ионов или молекул в различных средах. Аналитическим откликом в таком случае выступает изменение фотофизических свойств соединения в присутствии аналита, например, интенсивности люминесценции, её квантового выхода, времени жизни возбужденного состояния[2]. Нам удалось синтезировать производные бензо-2,1,3-тиадиазола, замещенные азотсодержащими гетероциклами – 1,2,4-триазолом и имидазолом. Используя эти соединения как лиганды и подход смешаннолигандного синтеза (добавки эквимолярных количеств со-лигандов – карбоновых кислот), мы получили ряд МОКП цинка (II) и кадмия (II). Полученные соединения демонстрируют яркую люминесценцию с максимумами полос в диапазоне 480–540 нм. Мы подробно изучили стабильность полученных соединений в водных растворах и органических растворителях. Кроме того, мы выяснили, что некоторые из полученных соединений демонстрируют разгорание люминесценции в присутствии ионов различных металлов, например – алюминия (III). Изучив взаимодействие таких соединений с ионами металлов, мы смогли предложить убедительный механизм, обьясняющий наличие подобного отклика (рис 1).

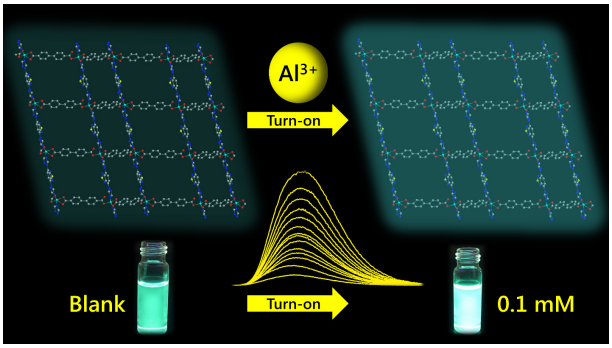


Рис. 1. *Демонстрация люминесцентного отклика на ионы алюминия (III)*

Кроме того, некоторые из соединений, которые мы получили, оказались перманентно пористыми, что позволило нам исследовать возможность их активации и сорбции различных газов и их смесей.

Список литературы

1. *Eddaoudi M., Li H., Yaghi O. M. Highly porous and stable metal− organic frameworks: structure design and sorption properties // Journal of the American Chemical Society, 2000. – Т. 122. – №. 7. – С. 1391–1397.*
2. *Müller-Buschbaum K., Beuerle F., Feldmann C. MOF based luminescence tuning and chemical/physical sensing //Microporous and Mesoporous Materials, 2015. – Т. 216. – С. 171–199.*

СИНТЕЗ НОВЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕГИДРОАБИЕТАНОВОГО РЯДА

Д. В. Петухов[1], С. В. Пестова[2]

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. С. Изместьев[2]

[1]ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»
610000, Киров, ул. Московская, 36, usr20941@vyatsu.ru

[2]Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
167000, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, evgeniyizmestev@rambler.ru

Интерес к получению новых кислород- и серосодержащих производных дегидроабиетанового ряда вызван наличием у них широкого спектра биологической активности: противомикробной, противораковой, противомалярийной, противотуберкулезной и антиоксидантной [1–4]. Введение функциональных групп, содержащие атом серы, в структуру дегидроабиетана к настоящему времени изучено слабо. Из немногочисленных примеров таких производных дегидроа-

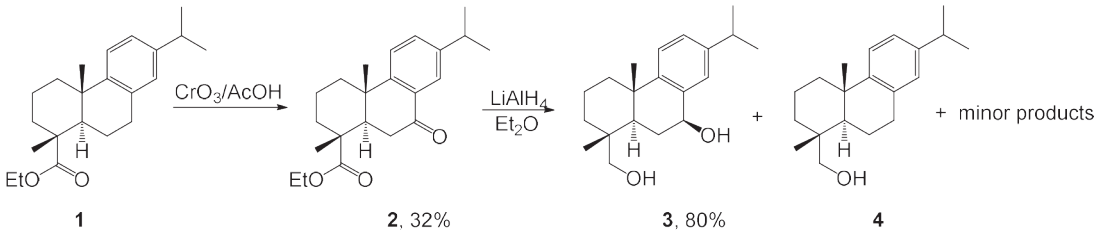


Схема 1.

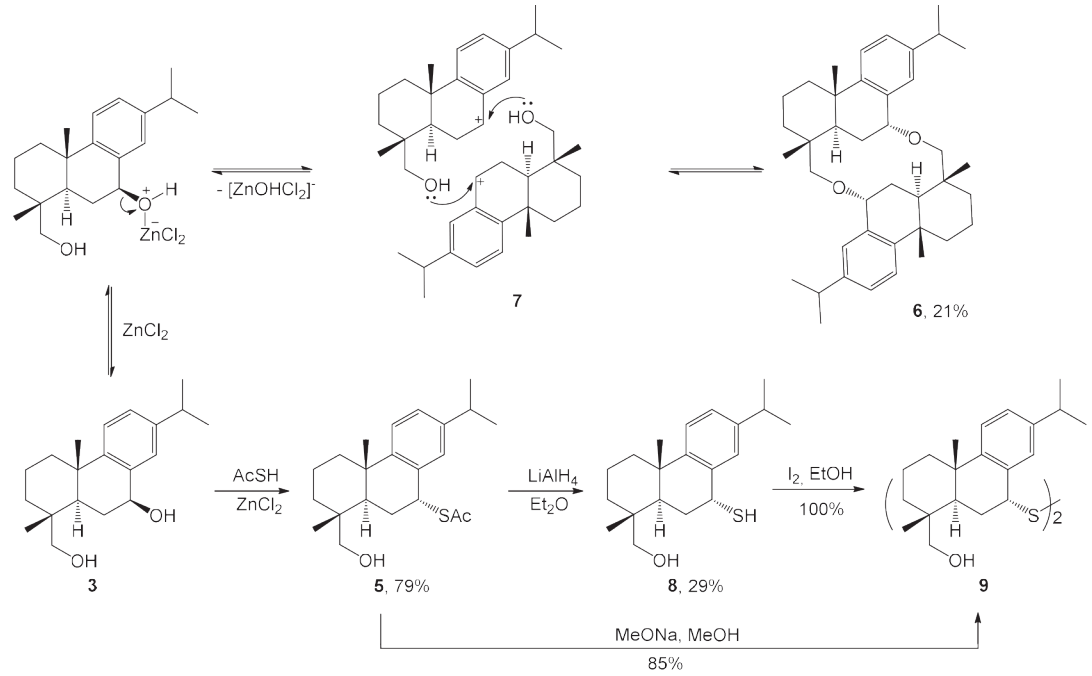


Схема 2.

биетана известна 12-сульфодегидроабиетиновая кислота, применяемая для лечения язвы желудка и эрадикации *Helicobacter Pylori* [5].

Для получения новых сероорганических соединений на основе этилового эфира дегидроабиетиновой кислоты **1** нами синтезирован кетон **2**, содержащий дополнительно сложноэфирную группу, который восстанавливали $LiAlH_4$ до соответствующего диола **3**. Восстановление кетогруппы протекает стереоселективно – хиральный центр С-7 диола **3** имеет (*S*)-конфигурацию. Так как спирты бензильного типа обладают повышенной реакционной способностью, то восстановление $LiAlH_4$ протекает с образованием побочного спирта **4** и смеси неидентифицированных продуктов, общее содержание которых в реакционной смеси не превышает 8 % (схема 1).

Взаимодействием спирта **3** с тиоуксусной кислотой в присутствии кислоты Льюиса ($ZnCl_2$) впервые получен тиоацетат **5**, имеющий противоположную спирту **3** конфигурацию хирального центра С-7. В качестве побочного продукта образовался диэфир 6 с выходом 21 %. В случае отсутствия тиоуксусной кислоты в реакционной смеси выход соединения **6** количественный. При его образовании одна из гидроксильных групп является направляющей для присоединения второй к образующемуся карбокатиону **7** с той же стороны плоскости молекулы, поэтому в соединении 6 конфигурация атома С-7, по сравнению с исходным спиртом **3**, также обращенная. Увеличение концентрации тиоуксусной кислоты в той же самой реакции не способствует уменьшению выхода циклического димера **6** (схема 2).

Тиоацетат **5** восстановлен $LiAlH_4$ до соответствующего тиола 8 с выходом 29 %. Обработкой тиоацетата **5** метилатом натрия, или тиола **8** иодом, был получен дисульфид **9** (85 %).

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Список литературы

1. *Politi M., Braca A., Tommasi N. D. et al. // Planta Med., 2003. – V. 69. – № 5. – P. 468–470.*
2. *Iwamoto M., Minami T., Tokuda H., Ohtsu H. et al. // Planta Med., 2003. – V. 69. – № 1. – P. 69–72.*
3. *Ulubelen A., Topcu G., Johansson C.B. // J. Nat. Prod., 1997. – V. 60. – № 12. – P. 1275–1280.*
4. *Son K.-H., Oh H.-M., Choi S.-K. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2005. – V. 15. – № 8. – P. 2019–2021.*
5. *Ito Yu., Shibata K., Hongo A. et al. // Eur. J. Pharmacol, 1998. – V. 345. – № 2. – P. 193–198.*

АРИЛИРОВАНИЕ ОКСАЗОЛИДИНОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Е. В. Подрезова, Н. С. Солдатова, П. С. Постников

Томский политехнический университет
634043, Россия, Томск, ул. Ленина, д. 43а, katerina.podrezova06@mail.ru

Азотсодержащие гетероциклические соединения широко используются не только как важные строительные блоки в органической химии, но в синтезе лекарственных препаратов (антигипертензивных лекарственных средств, антибиотиков и др). Гетероциклы имеют огромное значение для медицинской химии, поскольку их использование позволяет создавать принципиально новые лекарственные препараты, так и модифицировать уже существующие для уменьшения токсичности, управления липофильностью, биодоступностью и метаболической стабильностью [1, 2]. Поэтому несмотря на большую библиотеку полученных гетероциклических соединений, поиск и синтез новых является актуальной задачей, в рамках которой немаловажным остается разработка новых методов синтеза.

Оксазолидиноны уже зарекомендовали себя как вещества, обладающие полезной биологической активностью, применяемые для создания новых антибиотиков, таких как тедизолид или линезолид и другие (Схема 1).

В связи с этим разработка мягкого и селективного метода N-арилирования оксазолидино-

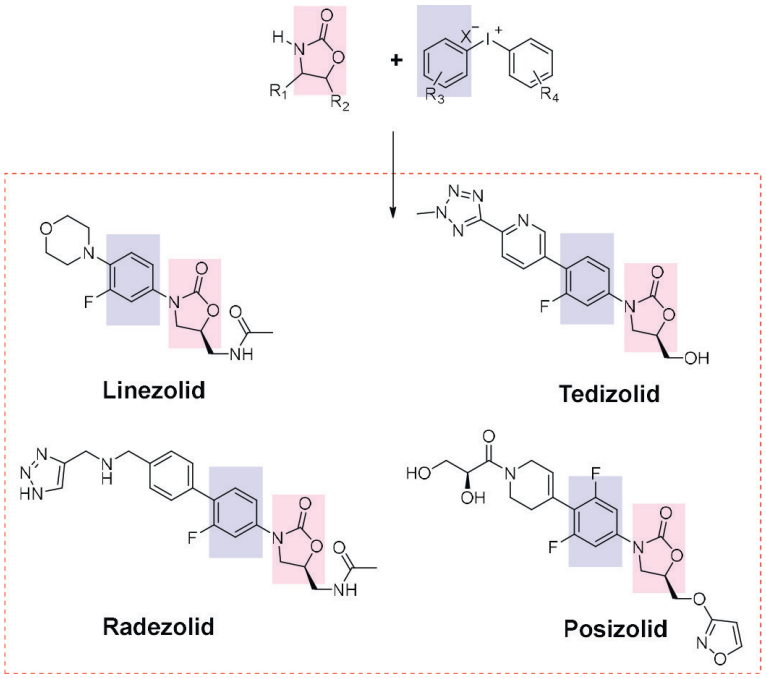


Схема 1. *Лекарственные соединения на основе оксазолидинонов*

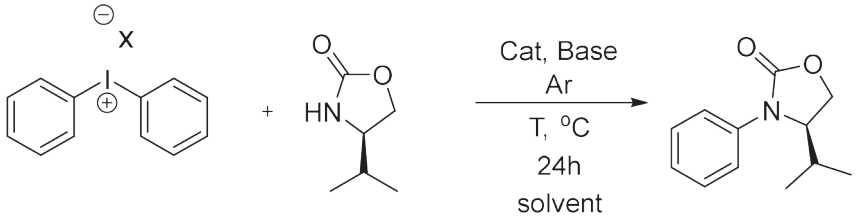


Схема 2. *Реакция оптимизации арилирования оксазолидинонов*

нов безусловно является актуальной областью исследования.

На первом этапе работы проводилась оптимизация с исполь-зованием 4-изопропилоксазолидин-2-она как модельного субстрата, совмещающего в себе простоту структуры и изопропильную группу, затрудняющую арилирование атома азота (схема 2). В качестве арилирующего агента мы использовали диарилиодониевые соли, которые широко применяется в органическом синтезе [3].

В рамках оптимизации мы оценили влияние температуры, времени , природы растворителей, оснований, анионов, различных катализаторов и иодониевых солей.

Таким образом, мы разработали селективный метода N-арилирования оксазолидинонов с выходом 94 %.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-337.2022.1.3.

Список литературы

1. *Jampilek J. Heterocycles in medicinal chemistry // Molecules, 2019. – Vol. 24 (21). – P. 3839.*
2. *S Jadhavar, P., D Vaja, M., M Dhameliya, T. and K Chakraborti, A., Oxazolidinones as anti-tubercular agents: discovery, development and future perspectives // Current medicinal chemistry, 2015. – Vol. 22 (38). – P. 4379–4397.*
3. *Yusubov M. S., Svitich D. Y., Larkina M. S. and Zhdankin V. V., Applications of iodonium salts and iodonium ylides as precursors for nucleophilic fluorination in Positron Emission Tomography // ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry, 2013. – P. 364–395.*

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОДХОДА К СИНТЕЗУ ЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРИМЕРЕ МЕТИЛЛАКТАТА

Е. Я. Полетыкина, А. Л. Зиновьев
Научный руководитель – к.х.н., доцент В. Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, e.y.poletykina@gmail.com

Растворители играют важную роль в большинстве промышленных и бытовых применениях, так по данным Европы за 2017 год [1] растворители использовались в следующих отраслях: 46 % на лакокрасочную, 9 % на фармацевтическую, 6 % на косметическую, 6 % полиграфию, 6 % автомобильную, 6 % химическую и т. д. Однако, не смотря на повсеместное их использование, большинство растворителей обладают высокой токсичностью, для их производства используют невозобновляемые природные ресурсы, также воздействие выбросов их паров велико, что негативно сказывается на человеке и окружающей среде. Исходя из вышесказанного видно, что растворители, полученные из нефтехимического сырья необходимо заменять на более безопасные и экологичные, такие растворители называют «зелёными».

Идеальный «зелёный» растворитель [2] нетоксичен, получен из возобновляемых источников и подлежит биологическому разложению, также они обладают высокой температурой кипения и низким давлением паров.

Хорошими примерами «зеленых» растворителей являются эфиры оксикарбоновых кислот, так как они удовлетворяют вышеуказанным свойствам. Привлекательным с точки зрения характеристик и свойств считается метиловый эфир молочной кислоты – метиллактат.

Метиллактат обладает низкой токсичностью, поэтому используется в фармацевтических препаратах, пищевых добавках и ароматизаторах. Метиллактат в основном используется как растворитель для нитроцеллюлозы, ацетата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы и ацетопропионата целлюлозы, также он используется в производстве лаков, присадок и т. д. [3–4].

Сырьем для синтеза метилактата в качестве первого реагента служит молочная кислота, её циклические производные, а также олигомеры и полимеры. В качестве второго реагента используют метиловый спирт.

В качестве катализаторов используют сильные минеральные кислоты, такие как серная кислота и соляная кислота, однако в последнее время в исследованиях отдают предпочтение гетерогенным катализаторам, таким как кислоты Льюиса и органо-титановые катализаторы [5]. Использование данных катализаторов позволяет отнести процесс к «зеленому» катализу, из-за возможности регенерации катализатора.

Несмотря на это выходы метиллактата ниже при использовании гетерогенных катализаторов, чем при использовании гомогенных катализаторов – сильных минеральных кислот. Это связанно с технологическими проблемами использования реактора смешения, который традиционно используется для синтеза метиллактата. Увеличить выход метиллактата можно с переходом на реактор вытеснения.

Нами было предложено проведения синтеза метиллактата в реакторе вытеснения в режиме пониженного давления в среде аргона. Было выполнено сравнение синтеза метиллактата в автоклаве и реакторе вытеснения, а также исследована зависимость выхода металлактата от температуры каталитического слоя в реакторе вытеснения. Так для реактора вытеснения выход метиллактата резко возрастает в диапазоне температуры каталитического слоя 100–160 °C, однако после 160 °C выход метиллактата уменьшается и преобладающим продуктом становится лактид. При температуре каталитического слоя равной 140 °C выход метиллактата увеличивается на 17 %, по сравнению с выходом метиллактата в автоклаве.

Список литературы

1. *Winterton N. // Clean technologies and environmental policy, 2021. – V. 23. – № 9. – P. 2499–2522.*
2. *Diaz–Alvarez A.E., Francos J., et al // Chemical Communications, 2011. – № 22. – P. 47.*
3. *Figoli A. // Green Chemistry, 2014. – V. 16. – № 9. – P. 4034–4059.*
4. *Lamberti F. M. // Processes, 2020. – V. 8. – № 6. – P. 738.*
5. *Engin A. // Green Chemistry, 2003. – T. 5. – № 4. – P. 460–466.*

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПИРАЗИНОПОРФИРИНОВ

Д. А. Поливановская[1], И. А. Абдулаева[1], К. П. Бирин[1], Ю. Г. Горбунова[1,2], А. Ю. Цивадзе[1,2]
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. К. П. Бирин

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н.Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, dpolivanovskaya@mail.ru

[2]Институт общей неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
119071, Москва, Ленинский пр-т., д.31

Использование активных форм кислорода дает возможность селективно проводить реакции окисления в мягких условиях и исключает образование продуктов деградации химических окислителей. Способность порфиринов к генерации синглетного кислорода и возможность функционализации данных соединений за счет введения якорных групп открывают перспективы разработки гетерогенных катализаторов путем иммобилизации порфиринов на различные металл-органические материалы (МОМ). Примеров иммобилизации порфиринов на поверхности МОМ крайне мало [1–2], несмотря на то, что такие системы каталитически более активны [2] по сравнению с материалами, в которых порфирины равномерно распределены в объеме. Таким образом, иммобилизация порфиринов на поверхности МОМ позволит получить новые гетерогенные катализаторы, обладающие высокой каталитической активностью.

На основании ранее разработанного нами подхода к β-функционализации порфирина был получен набор новых пиразинопорфиринов **4a-b**, **5a-b** и **6a-b**, содержащих на своей периферии фосфонатные якорные группы (Схема 1).

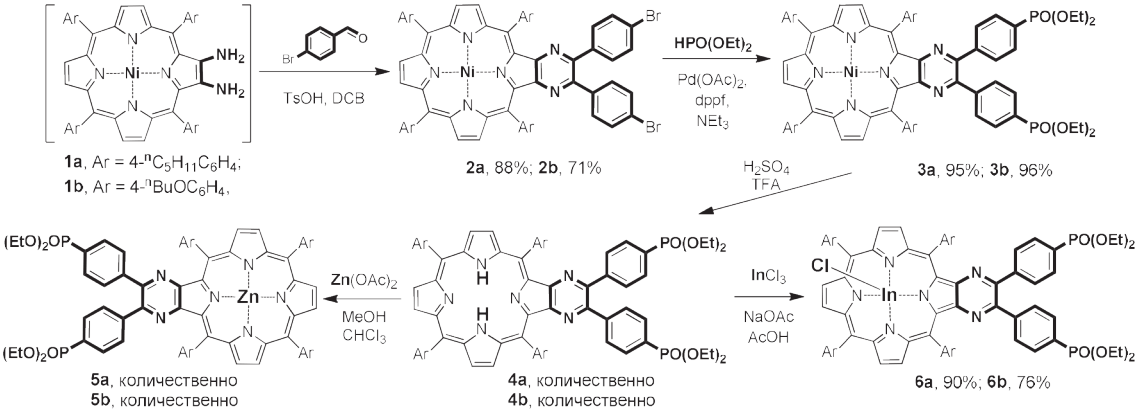
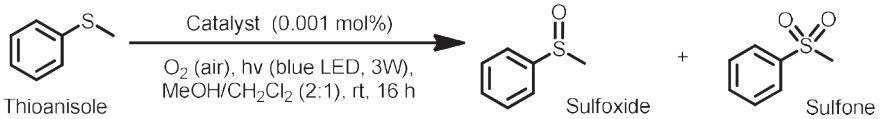


Схема 1. *Получение новых пиразин-аннелированных порфиринов и их металлокомплексов*

Таблица 1. Анализ каталитической активности **4a-b**, **5a-b** и **6a-b**



Катализатор	Конверсия (%)	Селективность (%)	
		Сульфоксид	Сульфон
TPP	39	100	0
4a	100	98	2
5a	39	97.5	2,5
6a	100	98	2
4b	98	97	3
5b	21	100	0
6b	100	98	2

Анализ каталитической активности полученных порфиринов в реакции окисления тиоанизола показал, что в присутствии всего 10^{-3} мол. % **4a-b** и **6a-b** за 16 ч достигается полная конверсия субстрата и высокая селективность, в то время как в присутствии нефункционализированного тетрафенилпорфирина (TPP) конверсия составляет только 39 %, что свидетельствует о крайне высокой фотокаталитической активности разработанных фотосенсибилизаторов (TON = 98000), превышающей активность ранее описанных аналогов [2, 5–7] (Таблица 1).

Было обнаружено, что низкая конверсия тиоанизола в присутствии **5a-b** (Таблица 1) обусловлена крайне низкой фотостабильностью данных соединений в условиях фотокатализа по сравнению с **4a-b** или **6a-b**.

На примере свободного порфирина **4a** была показана высокая эффективность данного типа катализаторов в реакции окисления ряда сульфидов различного строения.

В дальнейшем, данный тип новых эффективных фотосенсибилизаторов станет основой для разработки гетерогенных фотокатализаторов окисления за счет иммобилизации на MOM.

Список литературы

1. *Birin K. P., Abdulaeva I. A., Polivanovskaya D. A. et al. // Rus. J. Inorg. Chem., 2021. – Vol. 66. – № 2. – P. 193–201.*
2. *Kan J. L. et al. // Inorg. Chem., 2018. – Vol. 57. – № 9. – P. 5420–5428.*
3. *Birin K. P. et al. // Dyes and Pigments, 2018. – Vol. 156. – P. 243–249.*
4. *Abdulaeva I. A., Birin K. P., Polivanovskaia D. A. et al. // RSC Adv., 2020. – Vol. 10. – №. 69. – P. 42388–42399.*
5. *Pereira C. F. et al. // Inorg. Chem., 2018. – Vol. 57. – P. 3855–3864.*
6. *To W. P. et al. // Chem. - A Eur. J., 2013. – Vol. 19. – P. 5654–5664.*
7. *Mojarrad A. G. et al. // Catal. Sci. Technol., 2018. – Vol. 8. – P. 768–781.*

ИОДОНИЕВЫЕ СОЛИ КАК ИНСТРУМЕНТ СИНТЕЗА ДИАРИЛСЕЛЕНИДОВ

А. Д. Раджабов, Н. С. Солдатова
Научный руководитель – д.х.н. П. С. Постников

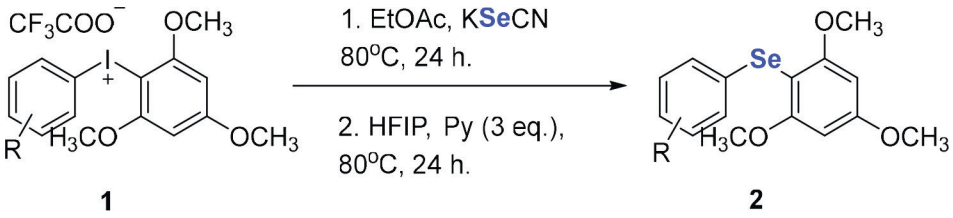
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, д. 30

Галоген-, халькоген- и пниктогенсодержащие соединения в последнее время привлекают внимание химиков как органокатализаторы и строительные блоки для получения новых материалов на основе невалентных взаимодействий. Хорошо известна способность таких соединений вступать в различные взаимодействия с нуклеофилами, π-системами, ионными парами и т. д. Поэтому разработка путей синтеза таких соединений является важной задачей [1]. Удобным инструментом для химиков являются однореакторные методы, которые не требуют выделения промежуточных продуктов и сохраняют драгоценное время. Поэтому в нашей работе мы провели однореакторный синтез диарилселенидов из диарилиодониевых солей.

Мы получили ряд диарилиодониевых солей **1** по методике [2] с использованием *m*CPBA как окислителя и эквимолярного количества трифторуксусной кислоты в среде ацетонитрила и полученные арил(1,3,5-триметоксифенил)иодониевые соли вводили в дальнейшие превращения. Первичное разложение солей проводили по уже известной процедуре [3] с образованием арилселеноцианата и иодтриметоксибензола.

Известно, что HFIP (1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанол) являясь сильно кислотным спиртом, катализирует ряд превращений и использование HFIP было показано в работе [4] для получения диарилселенидов из селеноцианатов. Поэтому мы применили данный подход к нашему однореакторному методу (Схема 1).

В ходе предварительных экспериментов было выяснено, что использование смеси растворителей не приводит к образованию продукта, а при проведении реакции в чистом HFIP без добавления основания удается достичь лишь незначительных выходов. Так же была выясне-



1 **2**

Схема 1. *Однореакторный синтез диарилселенидов из иодониевых солей*

на роль основания в реакции, где к наилучшим выходам привели эксперименты с добавлением пиридина.

Таким образом, в данной работе была разработана процедура и определены важные параметры однореакторного синтеза арил(1,3,5-триметоксибензол)селенидов. Реакция была оптимизирована с использованием фенил(1,3,5-триметоксибензол)иодоний трифторацетату как модельного субстрата и входы варьировались от 23 % до 92 %. Структура полученных веществ подтверждена современными методами физико-химического анализа в том числе рентгеноструктурным анализом (Рис. 1).

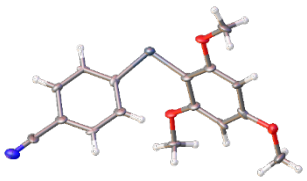


Рис. 1. *Молекулярная структура 4-циано-фенил(1,3,5-триметоксифенил)селенида*

© Работа выполнена при поддержке РНФ проект №21-73-00148 и проекта Мега-грант №075-15-2021-585.

Список литературы

1. *L. Vogel, P. Wonner, S. M. Huber // Angew. Chem. Int. Ed. 58 (7), 2019. – 1880–1891.*
2. *Virginie Carreras, Alexander H. Sandtrov, David R. Stuart // J. Org. Chem., 2017. – 82 (2). – 1279–1284.*
3. *Yong Guan, Steven D. Townsend // Org. Lett., 2017. – 19 (19). – 5252–5255.*
4. *Pratibha Kalaramna, Avijit Goswami // J. Org. Chem., 2021. – 86 (14). – 9317–9327.*

КООРДИНИРОВАНИЕ N-МОНОМЕТИЛГЛИКОЛУРИЛА НИТРАТАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ю. Д. Разгуляева, А. Н. Гусляков
Научный руководитель – д.х.н., ведущий научный сотрудник ТГУ А. А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, Томская обл., г. Томск, пр. Ленина, 36, yuliya-razgulyaeva@rambler.ru

В настоящий момент времени получены и описаны координационные соединения с лигандами, относящимися к бисмочевинам бициклооктанового ряда, для 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона или мебикара (Mb) [1], что объясняется набором его ценных биологических свойств. Однако на данный момент нет сведений о координировании N-монометилгликолурила – 2-метил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона ($C_5H_8N_4O_2$, **MeGl**). **MeGl** является несимметричным гомологом мебикара, однако может выступать в качестве бидентатного лиганда с мостиковой функцией [1].

С целью изучения координирующих свойств **MeGl** по отношению к редкоземельным элементам (**M**) проведен синтез новых координационных соединений предположительного состава $[M(C_5H_8N_4O_2)(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$.

Координационные соединения были синтезированы путем смешения в ацетоне гидрата нитрата редкоземельного металла (0,0008 моль) и N-монометилгликолурила (0,001 моль). Выход ~26 % (по лиганду). Координационные соединения устойчивы на воздухе, ограниченно растворимы в большинстве органических растворителей, распадаются на исходные вещества в воде, ДМСО и спиртах.

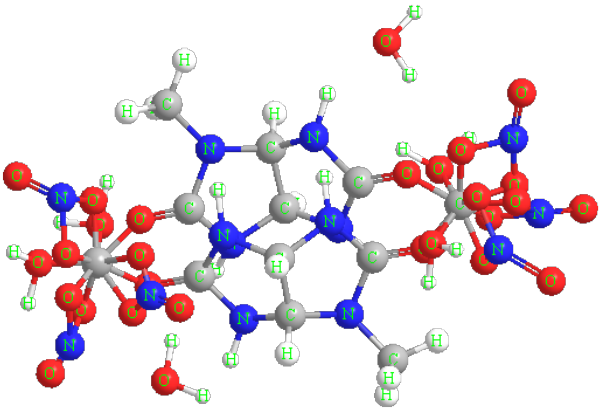


Рис. 1. *Предполагаемая структура координационного соединения **MeGl** с **РЗЭ***

Таблица 1. Смещение полосы поглощения карбонильной группы

MeGl / M	MeGl			
	O=C<, см$^{-1}$			
	Urea 1743	Δ, см$^{-1}$	MeUrea 1685	Δ, см$^{-1}$
La	1701	42	1671	14
Ce	1698	45	1668	17
Pr	1688	55	1652	33
Nd	1687	56	1651	34
Er	1670	73	1646	39
Yb	1718	25	1673	12

Полученные комплексы исследованы методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах **MeGl** и полученных координационных соединений наблюдались следующие характеристические полосы, приведённые в таблице 1.

По результатам ИК-спектроскопии происходит смещение полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям карбонильных групп (O=C<), в длинноволновую область, что указывает на координирование молекул **MeGl** через атомы кислорода мочевинных фрагментов. Также в спектре наблюдаются широкие полосы поглощения ν_{s+as} (HOH) 3534–3300 см$^{-1}$, и группы полос поглощения колец **MeGl**. Для свободного нитрат-аниона (точечная группа D_{3h}), как плоского иона, характерно проявление четырех основных колебательных частот: несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний ν_e(NO), симметричных валентных колебаний ν_s(NO), и две частоты деформационных колебаний $\delta(NO_3)$. В комплексных соединениях характерно понижение симметрии нитрат иона, координированного по бидентатно-хелатному типу, до C_s и C_{2v} [2]. В ИК-спектрах полученных координационных соединений присутствуют полосы поглощения нитрат-иона при 1521, 1247, 1045, 837 см$^{-1}$. Это свидетельствует о том, что координирование нитрат-анионов с редкоземельными элементами в полученных координационных соединениях происходит через атомы кислорода по бидентатно-хелатному типу. По результатам ИК-спектроскопии координационные соединения **MeGl** с **M** могут иметь структуру, представленную на рисунке 1.

Список литературы

1. *Нетреба Е. Е. Дис. … канд. хим. наук. – Симферополь: Таврический национальный университет имени В. И. Вернадского, 2014. 251 с.*
2. *Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 217 с.*

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ (NHC)Pd(R-allyl)Cl В ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

М. А. Рассказова, С. А. Ржевский, О. В. Шурупова, Л. И. Минаева, М. А. Топчий, А. Ф. Асаченко

Научный руководитель – к.х.н. М. А. Топчий.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, maxtopchiy@ips.ac.ru

Катализируемые палладием реакции теломеризации диенов в присутствии нуклеофилов хорошо известны и имеют высокий синтетический потенциал в синтезе терпеноидов [1]. В случае несимметричных диенов, например, изопрена, соотношение различных продуктов зависит от используемого в синтезе растворителя, температуры и, в особенности, от используемой каталитической системы. Ранее мы исследовали влияние размера цикла, природы заместителей в

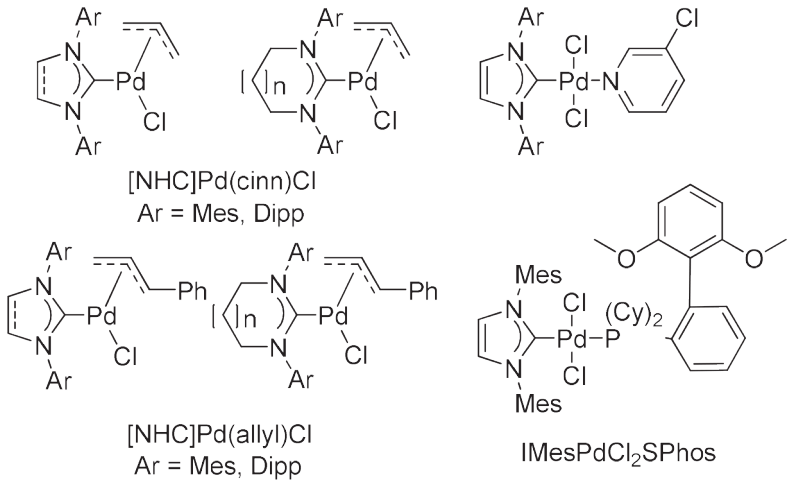


Схема 1.

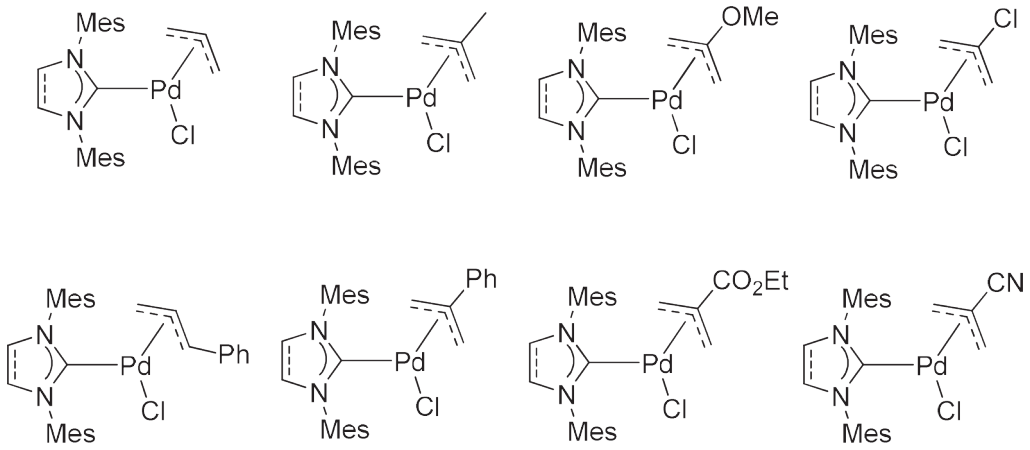


Схема 2.

карбеновых лигандах и влияние аксиальной уходящей группы ряда [NHC]Pd комплексов на соотношение получаемых изопреноидов в условиях проведения реакции теломеризации изопрена без растворителя [2]. Наиболее активным из них оказался **IMesPd(allyl)Cl**. В данном случае наблюдалась полная конверсия, выход основного изомера (**H2H**) составил 59 %.

В настоящей работе мы исследовали влияние заместителей в аллильном лиганде комплекса IMesPd(R-allyl)Cl. Была синтезирована серия комплексов, содержащих донорные и акцепторные заместители во 2-ом положении аллильного лиганда, а также ароматические заместители в 1-ом и 2-ом положении аллильного лиганда.

Для данного ряда комплексов было определено соотношение изомеров и конверсия изопрена в реакции с метанолом.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-73-10185.

Список литературы

1. *A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer. Angew. Chem., 2009. – 48. – 3598–3614.*
2. *S. A. Rzhevskiy, M. A. Topchiy, V. N. Bogachev, A. A. Ageshina, L. I. Minaeva, G. K. Sterligov, M. S. Nechaev, A. F. Asachenko. Mendeleev Commun., 2021. – 31. – 4. – 478–480.*

ОТРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ ВИРТУАЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ ДИХЛОРФЕНОЛА

Р. В. Решетникова, Ю. В. Матвейчук, Е. В. Барташевич
Научный руководитель – д.х.н., доцент, профессор кафедры Теоретическая и прикладная химия ЮУрГУ Е. В. Барташевич

ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)
454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76, info@susu

В настоящее время существует потребность в новых методах прогнозирования механических свойств синтезируемых материалов. К этому располагает как накопленный практический опыт, так и возможность варьировать заместители, которая повлияет на механические свойства молекулярного кристалла в целом [1, 2].

Для отработки методологии виртуального растяжения мы используем ранее предложенный виртуальный тест растяжения кристаллических структур [3]. Мы представляем анализ результатов растягивающих деформаций кристалла дихлорфенола [4], производимых с разным шагом. Во-первых, это был малый шаг, равный 1 %; во-вторых, средний шаг в 3 %; в-третьих, крупный шаг, выбранный специфично.

Для моделирования растяжений использовали программу CRYSTAL17 [5]. При одновременном растяжении по кристаллографическим осям AB одна из молекул дихлорфенола как бы приподнимается и встраивается между молекулами соседнего слоя, в связи с этим одна H-связь Cl1…H1–X практически теряется, а другая H-связь Cl2…H1–X, наоборот становится прочнее.

При растяжении по оси C заметно нарастание длины галогенной связи Cl1...Cl1 от 2,3460 Å до 2,6222 Å; до 30 % растяжения нарастание этой длины происходит равномерно. Изначальная длина контакта Cl1...H1–C, равного 2,9740 Å, сильно увеличивается до 4,1950 Å. При этом для контакта между слоями Cl1...H1–C, изначально равного 3,0829 Å, то происходит сокращение длины до 2,8874 Å, что свидетельствует о сближении молекул по оси C, за счет их разворота в одной из стопок. Одна из самых прочных H-связей Cl2...H4–O удлиняется от 1,9780 Å до 2,0754 Å. Для сравнения, при растяжении по осям AB на 15% длина этой связи возрастала от 1,978 Å до 3,349 Å, т. е. сильная H-связь пропадает, поскольку происходит «переключение» взаимодействий с формированием кластера.

При растяжении по оси C часть молекул проворачивается, что приводит к изменению длины контакта Cl1...H1–C между разными слоями, при этом контакт Cl1…H1 практически теряется в слое ячейки и увеличивается в нижнем слое, длина контакта Cl2…O4 плавно увеличивается. Длина контакта Cl2…H1, в отличии от растяжения по осям AB, где она сокращалась, наоборот, растет. Таким образом, при растяжении по оси C расхождения в длинах межмолекулярных связей проявляются немного сильнее, чем по осям AB.

При сравнении межатомных расстояний для нековалентных связей, получаемых на одинаковом проценте растяжения ячейки, производимой с разным шагом, можно заметить, что самая большая разница заметна для галогенной связи Cl1…Cl1 на 3 % растяжении, и составляет всего 0,03 Å, на 6 % растяжения такое расхождение нивелируется.

Изменения энергии и объем ячейки дихлорфенола происходят симбатно в обоих режимах растяжения. При растяжении с разным шагом не появляется значимых различий как в достигнутом объеме кристаллографической ячейки дихлорфенола, так и в увеличении энергии ячейки. Но следует отметить, что в режиме растяжения с малым шагом, потери энергии оказываются немного меньше, чем при растяжении с большим шагом. Это позволяет предположить, что растяжение малым шагом оказывается более информативным, так как при нем снижается риск кластеризации молекул.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, FENU-2020-0019.

Список литературы

1. *Gupta P., Rather S. A., Saha B. K., Panda T., Prasad Karothu D., Nath N. K. // Cryst. Growth Des., 2020. – V. 20. – P. 2847–2852.*
2. *Poonam G., Sumair A. R., Binoy K. S., Tamas P., Durga Prasad K., Naba K. N. // Crystal Growth & Design, 2020. – V. 20. – P. 1528–7483.*
3. *Masunov A.,Wiratmo M., Dyakov A. A., Matveychuk Y. V., Bartashevich E. V. // Crystal Growth & Design, 2020. – V. 20. – P. 1528–7483.*
4. *Mukherjee A., Desiraju G. R. // IUCrJ, 2013. – V. 1. – P. 1. – P. 49–60.*
5. *Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C. M., Civalleri B., Maschio L., Rerat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., B. Kirtman // WIREs Comput. Mol. Sci., 2018. – V. 8. – e1360.*

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗИНОВ – ПРОИЗВОДНЫХ ИНДЕНОХИНОКСАЛИНА

Е. И. Самородова, А. Р. Коврижина

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, betani47@gmail.com

Азотосодержащие гетероциклические соединения обладают рядом фармакологических свойств, что позволяет создавать новые лекарственные препараты на их основе. Поэтому исследования, направленные на разработку способов функционализации азотсодержащих гетероциклов, весьма актуальны и важны в практическом отношении. Производные 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (**1**) являются эффективными и специфическими ингибиторами ферментов семейства c-Jun N-терминальных киназ [1]. Кроме того, они могут проявлять свойства ингибиторов α-гликозидазы [2]. Целью настоящего исследования являлась разработка методов синтеза новых азинов на основе кетона **1** и замещенных бензальдегидов.

11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он (**1**) был получен по методике описанной ранее [3]. Гидразон 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она синтезировали по известной методике [4]. Ход реакций контролировали методом ТСХ. Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на спектрометре Bruker (400 МГц).

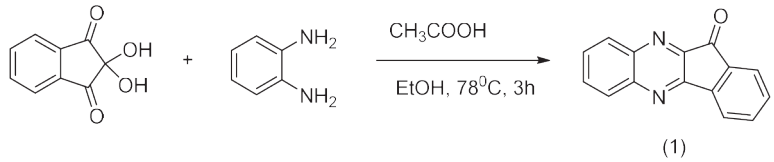


Рис. 1. *Схема синтеза инденохиноксалина*

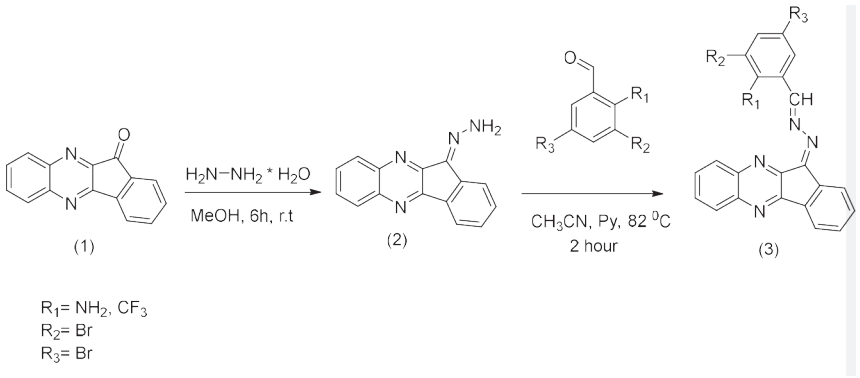


Рис. 2. *Схема синтеза гидразина инденохиноксалина и соответствующих азинов*

На первом этапе работы получали соединение (**1**) (Рисунок 1), вторым и третьим этапом являлся синтез 11-гидразинилиден-11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалина и его азинов (Рисунок 2).

Таким образом, в ходе исследования был получен ряд азинов на основе 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она. Оптимизированы методики получения гидразина 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (**2**) и соответствующих азинов (**3**), которые были синтезированы с хорошими выходами.

Список литературы

1. *Igor A. Schepetkin, Andrei I. Khlebnikov, Andrei S. Potapov, Anastasia R. Kovrizhina, Vladislava V. Matveevskaya, Maxim L. Belyanin, Dmitriy N. Atochin, Svitlana O. Zanoza, Nadiya M. Gaidarzhy, Sergiy A. Lyakhov, Liliya N. Kirpotina, Mark T. Quinn. // European Journal Medicinal Chemistry, 2019. – P. 187.*
2. *Madiha S. K., Munavar A. M., Mohammad A., Umber A., Athar A., Abdullah M. A., Samina K., Masbahul A. K. //Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2014. – P. 22. – P. 1195–1200.*
3. *Tantawy E. S. Amer, A. M., Mohamed E. K., Abd Alla M. M., Nafie M. S. // Journal of Molecular Structure, 2020. – V. 1210. – P. 128013.*
4. *G. Balamurugan, S. Velmathi. // Sensor and Actuators, 2018. – B: № 256. – P. 126–134.*

ОСНОВНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ АРИЛ(ГЕТАРИЛ)ЦИКЛОПРОПИЛКАРБОНИЛАЦЕТИЛЕНОВ: НОВЫЙ ПУТЬ К ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ АУРОНОПОДОБНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

С. О. Самульцева

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Д. А. Шабалин

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН

664033, Иркутск, Фаворского, 1, samultceva@mail.ru

Одной из фундаментальных задач современной органической химии является поиск новых эффективных и селективных методов сборки сложных молекулярных систем с использованием доступных реагентов и катализаторов. К таким методам можно отнести недавно открытые и систематически развиваемые в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского каскадные сборки с участием ацетиленов и кетонов, инициируемые удобными в работе суперосновными каталитическими средами (гидроксид или алкоксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель) [1].

Известно, что ацетиленовые кетоны (алкиноны), содержащие в одной молекуле сопряженные тройную связь и карбонильную группу, являются уникальными строительными блоками органического синтеза [2–4]. Синтетическая значимость этих соединений еще более возрастает при наличии дополнительных функциональных групп, в частности, при введении в α-положение к карбонильной группе алкильных заместителей, предрасположенных к депротонированию и генерации анионных интермедиатов.

В настоящей работе мы сообщаем об открытии новой реакции димеризации С–Н-активных алкинонов **1** в присутствии суперосновной каталитической среды *t*-BuOK/*t*-BuOH/ТГФ и разработке на её основе мягкого и стереоселективного метода синтеза продуктов ауронового типа **2**.

Структура синтезированных соединений **2** доказана методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C-спектроскопии с использованием двумерных гомо- и гетероядерных методов COSY, NOESY, HSQC, HMBC.

По-видимому, механизм реакции включает в себя депротонирование алкинона **1** с образованием енолят-иона **A**, который присоединяется к карбонильной группе второй молекулы алкинона с образованием кислород-центрированного анионного интермедиата **B**. Внутримолекулярная атака анионного центра на α-углеродный атом тройной связи протекает в соответствии с правилом *транс*-нуклеофильного присоединения и завершает стереоселективную сборку

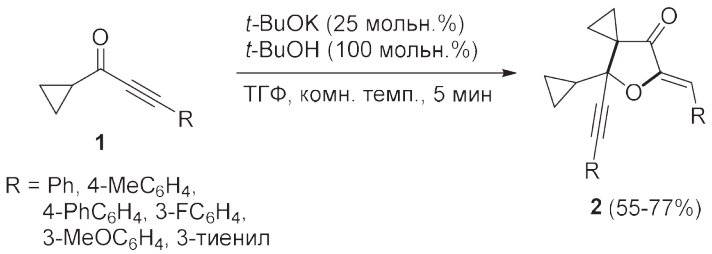


Схема 1.

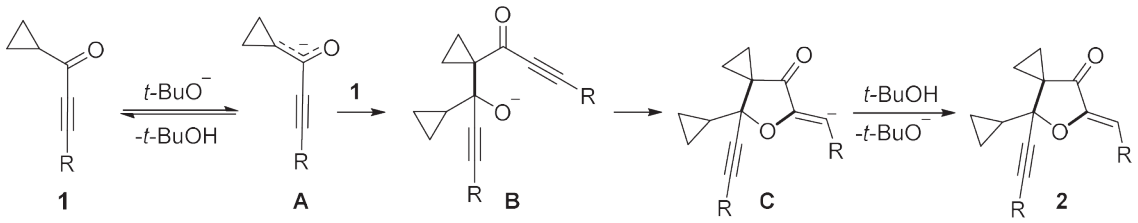


Схема 2.

функционализированного ауроноподобного соединения **2**.

Таким образом, разработан удобный метод синтеза функционализированных ауроноподобных соединений – аналогов известных антиоксидантов, проявляющих противораковую, противовоспалительную и антибактериальную активности – основанный на активации арил(гетарил)циклопропил-карбонилацетиленов доступными и безопасными в работе суперосновными каталитическими средами.

Список литературы

1. *Trofimov B. A., Schmidt E. Yu. // Acc. Chem. Res., 2018. – V. 51. – № 5. – P. 1117–1130.*
2. *Nájera C., Sydnes L. K., Yus M. // Chem. Rev., 2019. – V. 119. – № 20. – P. 11110–11244.*
3. *Li Y., Yu J., Bi Y., Yan G., Huang D. // Adv. Synth. Catal., 2019. – V. 361. – № 21. – P. 4839–4881.*
4. *Worch J. C., Stubbs C. J., Price M. J., Dove A. P. // Chem. Rev., 2021. – V. 121. – № 12. – P. 6744–6776.*

ПОЛУЧЕНИЕ АЗИРИДИНОВ НА ОСНОВЕ 5-АЛКЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ И ВВЕДЕНИЕ ИХ В РЕАКЦИИ ТЕРМОЛИЗА И ГИДРАЗИНОЛИЗА

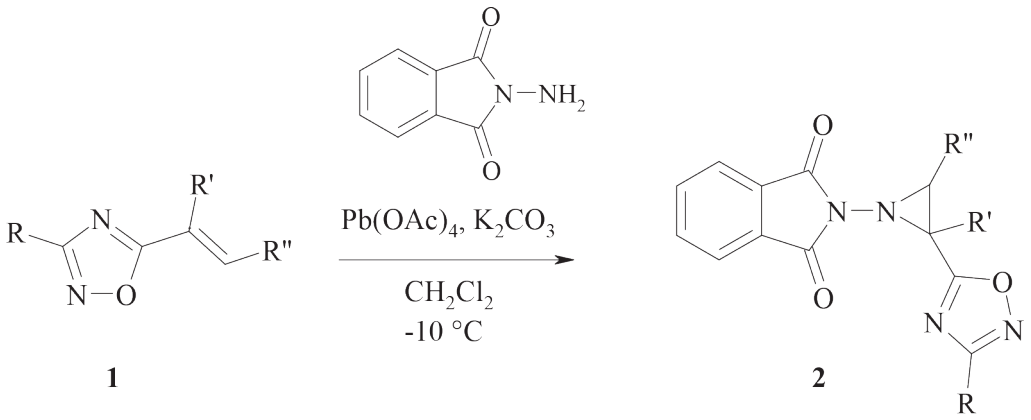
В. В. Сиднева, Е. О. Щелкунова, Н. С. Сухоносик
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е. Р. Кофанов

Ярославский государственный технический университет
г. Ярославль, Московский пр-т, 88, sidneva-vera@mail.ru

Соединения, включающие гетероциклические фрагменты, применяются в производстве лекарственных препаратов в качестве активных фармацевтических субстанций. 1,2,4 Оксадиазолы и азиридины проявляют широкий спектр биологической активности, в связи с этим синтез новых соединений данного ряда и исследование их свойств является перспективной задачей.

В ходе данной работы был получен ряд *N*-фталимидоазиридинов (2), реакцию проводили при температуре минус 10 °С, окисляя *N* аминофталимид тетраацетатом свинца в присутствии 5-алкенил-1,2,4-оксадиазолов [1] (Схема 1). Соответствующие 5-алкенил-1,2,4 оксадиазолы (1) были получены ранее описанным нами однореакторным способом из ароматических амидоксимов и карбоновых кислот в растворе *N*,*N* диметилацетамида в присутствии KOH [2].

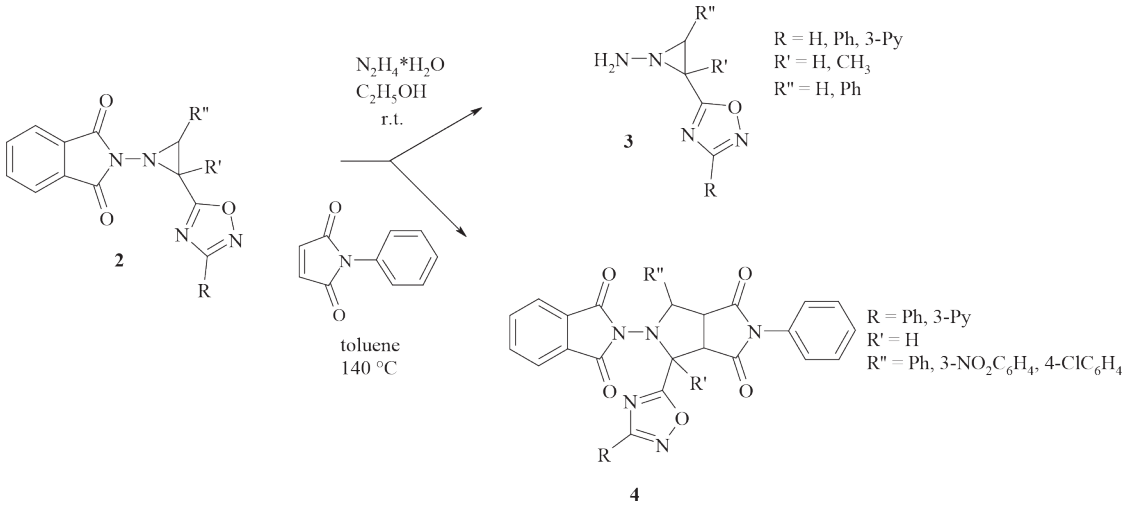
Полученные *N*-фталимидоазиридины подвергали гидразинолизу (схема 2). Реакцию проводили в присутствии гидразингидрата в среде этилового спирта при комнатной темпе-



1 **2**

R = Ph, 3-$NO_2C_6H_4$,4-$NO_2C_6H_4$, 3-Py
R' = H, CH_3
R" = H, Ph, 3-$NO_2C_6H_4$, 4-ClC_6H_4

Схема 1.



2 **3** **4**

Схема 2.

ратуре [3]. В результате реакции получены соответствующие *N*-аминоазиридины (3), которые могут быть в дальнейшем модифицированы по аминогруппе.

Также *N*-фталимидоазиридины вводили в реакцию термолиза в присутствии диполярофила (схема 2). Реакцию проводили при температуре 140 °C в толуоле, в качестве диполярофила использовали *N*-фенилмалеимид. В результате разрыва связи C–C в азиридине образуется диполь, который присоединяется к *N*-фенилмалеимиду с образованием 4,6-дизамещенного продукта (4).

Дизамещенные азиридины, содержащие фрагмент 1,2,4-оксадиазола легко поддаются термолизу, в отличие от монозамещенного производного. 2-{2-метил-2-[3-(пиридин-3-ил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил]азиридин-1-ил}-1*H*-изоиндол-1,3(2*H*)-дион, который содержит метильный и оксадиазольный заместители только у одного углеродного атома азиридинового цикла, оказался устойчивым к термическому воздействию.

Строение и чистота полученных соединений подтверждены с помощью физико-химических методов анализа.

Список литературы

1. *Beletskii E. V. // Rus. J. Org. Chem., 2010. – Vol. 46. – № 5. – P. 678–684.*
2. *Пат. №2754735 «Способ получения 3,5-дизамещенных 1,2,4 оксадиазолов, содержащих алкенильный фрагмент» / В. В. Сиднева,*

М. В. Тарасенко, К. В. Реут, Е. Р. Кофанов. – Опубл. 06.09.2021, бюл. № 25.

3. *Бландов А. Н. // Журнал НИУ ИТМО, серия «Процессы и аппараты пищевых производств», 2014. – № 1 (19).*

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПО МИХАЭЛЮ ПРОИЗВОДНЫХ КОЙЕВОЙ КИСЛОТЫ К 2-НИТРОАЛЛИЛЬНЫМ КАРБОНАТАМ В УСЛОВИЯХ ОРГАНОКАТАЛИЗА

М. В. Смирнов[1,2]

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. С. Кучеренко[1]

[1]ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 47

[2]ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1, maksim.smirnov@chemistry.msu.ru

За последние десятилетия асимметрический органокатализ стал мощным синтетическим инструментом, который позволяет стереоселективно создавать сложные молекулярные фрагменты, присутствующие в биологически активных соединениях, из доступных хиральных или рацемических веществ [1]. За выдающийся вклад в эту область в 2021 году Бенджамин Лист и Дэвид МакМиллан получили Нобелевскую премию по химии [2–3]. В частности, асимметрическая реакция присоединения по Михаэлю в присутствии хирального органокатализатора является эффективным методом энантиоселективного образования углерод-углеродных связей [4].

В настоящее время известно ограниченное число работ, посвященных асимметрическому синтезу производных койевой кислоты [5], содержащей в своей структуре γ-пироновый цикл, входящий в состав многих биологически активных молекул. Нашей группой было предложено провести реакцию присоединения по Михаэлю производных койевой кислоты **1** к 2-нитроаллильным карбонатам **2** в присутствии органокатализатора **3** с получением хиральных бис-аддуктов **4**/epi-**4** (схема 1, таблица 1). В докладе будет подробно рассказано об условиях проведения реакции и процедурах анализа полученных продуктов.

Параметры *dr* и *ee* полученных соединений определяли путем анализа при помощи ВЭЖХ с хиральной неподвижной фазой. Оказалось, что соединения **4** образуются в виде неразделимой смеси диастереомеров. Нам удалось получить индивидуальные компоненты путем ацилирова-

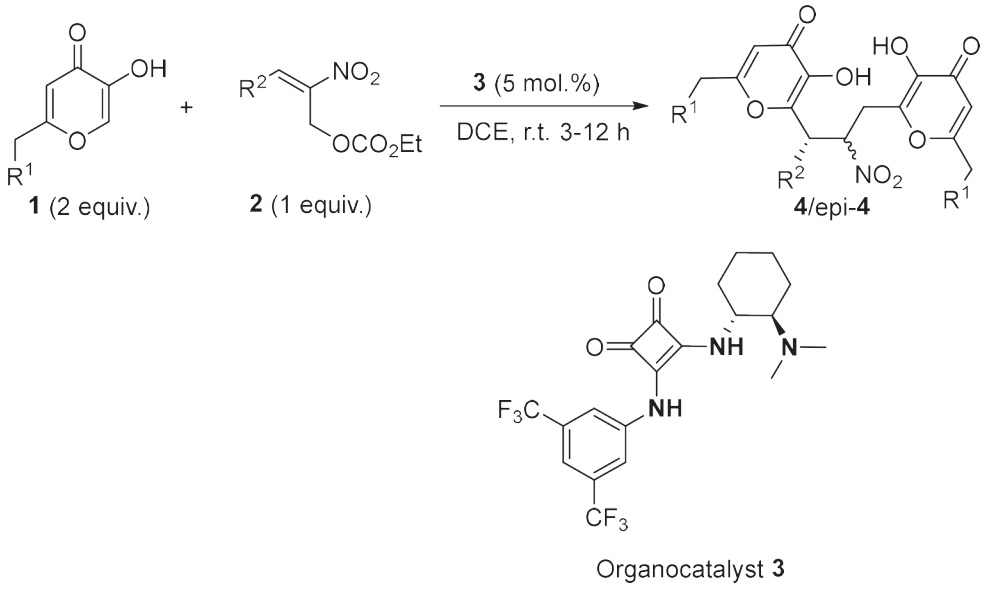


Схема 1.

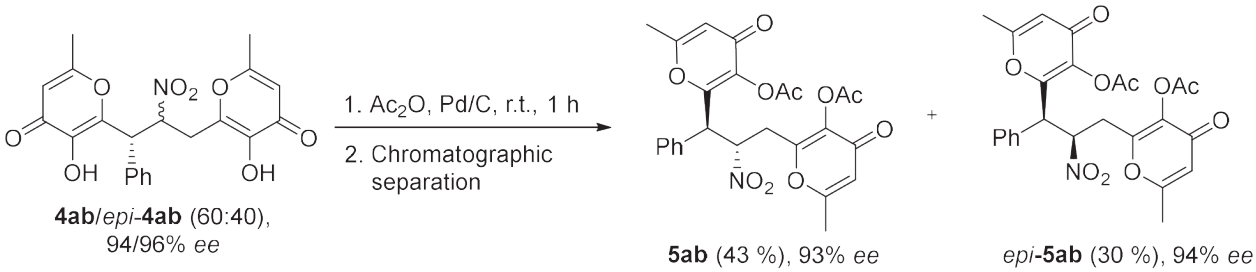


Схема 2.

Таблица 1.

Entry	R^1	R^2	T, h	Total yield of **4**/*epi*-**4**, %[b]	*ee* (**4**/*epi*-**4**) %[c]
1	H (**1a**)	4-ClC_6H_4– (**2b**)	3	(**4ab**) 96	96/93
2	H (**1a**)	4-BrC_6H_4– (**2c**)	3	(**4ac**) 90	90/87
3	H (**1a**)	4-FC_6H_4– (**2d**)	3	(**4ad**) 92	97/77
4	H (**1a**)	4-$CH_3OC_6H_4$– (**2e**)	12	(**4ae**) 96	94/90
5	H (**1a**)	2,4-$Cl_2C_6H_3$– (**2f**)	12	(**4af**) 94	97/76
6	H (**1a**)	C_6H_5–CH=CH– (**2g**)	8	(**4ag**) 80	97/87
7	Cl (**1b**)	Ph (**2a**)	3	(**4ba**) 90	87/98
8	Cl (**1b**)	4-$CH_3OC_6H_4$– (**2e**)	12	(**4be**) 96	90/85

ния свободной гидроксогруппы и последующего хроматографического разделения с получением производных **5ab** и epi-**5ab** (Схема 2).

Таким образом, нами был предложен способ синтеза новых хиральных производных койевой кислоты, потенциально способных проявлять биологическую активность.

Список литературы

1. *Zhan G., Du W., Chen Y. C. // Chem. Soc. Rev., 2017. – V. 46. – P. 1675−1692.*
2. *List B., Lerner R. A., Barbas C. F. // J. Am. Chem. Soc., 2000. – V. 122. – P. 2395–2396.*
3. *Northrup A. B., MacMillan D. W. C. // J. Am. Chem. Soc., 2002. – V. 124. – P. 6798–6799.*
4. *Alemán J., Cabrera S. // Chem. Soc. Rev., 2013. – V. 42. – P. 774–793.*
5. *Wang J., Zhang Q., Zhang H., Feng Y., Yuana W., Zhang X. // Org. Biomol. Chem., 2012. – V. 10. – P. 2950–2954.*

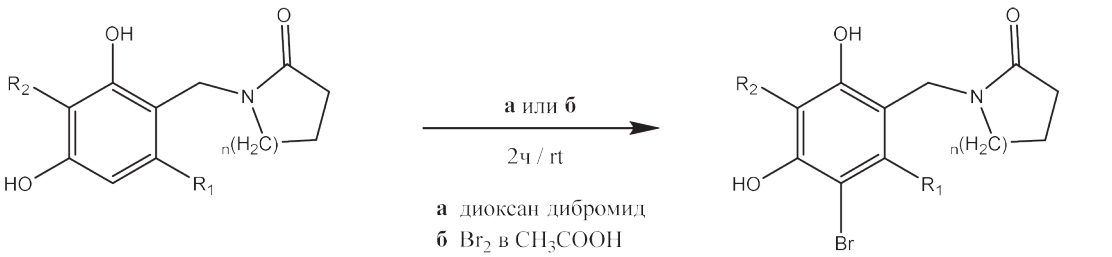
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БРОМИРОВАННЫХ ЛАКТАМСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛОВ

А. А. Старостин

Научный руководитель – к.х.н., доцент С. В. Воробьев

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина»
Национальный исследовательский университет
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1, anstar1278@gmail.com

В настоящее время изучение бромфенолов является достаточно перспективным занятием в силу широкого спектра их биологических активностей: антибактериальная [1], противоопухолевая [2], противогрибковая [3] и т. д. В природе бромфенолы встречаются в составе морских жи-



1 R_1,R_2=H, n=1
2 R_1=H, R_2=OH, n=1
3 R_1=$COO(CH_2)_2CH_3$, R_2=OH, n=1
4 R_1=H, R_2=OH, n=3

5а R_1=H, R_2=Br, n=1
6а R_1=H, R_2=OH, n=1
7а R_1=$COO(CH_2)_2CH_3$, R_2=OH, n=1
8а R_1=Br, R_2=OH, n=3
9б R_1,R_2=Br, n=1

Схема 1.

вотных и растений, таких как водоросли, губки, мидии, асцидии. Считается, что их экологическая функция – химическая защита и отпугивание других морских организмов [4]. Структурно бромфенолы включают одно или несколько бензольных колец и содержат различное количество гидроксильных, бромидных или других групп. Большая часть натуральных бромфенолов является производными пирокатехина, однако существуют и резорциновые производные [5].

Вследствие природной составляющей получение этих веществ весьма ограничено, в данной работе предложен синтез и приведены результаты исследования биологической активности нескольких бромфенолов, содержащих пирролидоновый или капролактамовый фрагменты, т. к. сочетание фенольного и гетероциклического фрагментов в одной молекуле потенциально может привести к синергизму биологических свойств [6]. Мы решили расширить число исследуемых соединений, используя пирогаллол и эфир галловой кислоты с гетероциклическими заместителями.

Схема получения целевых соединений приведена на схеме 1. Первым синтезированным веществом было **5а** (77,4 %). Соотношение исходного материала и диоксан дибромида составляло моль на моль, но неожиданно вместо монобромированного продукта был получен бис-продукт. Контроль за реакцией осуществлялся с помощью ТСХ, показавшей, что не весь субстрат вступил в реакцию. Поэтому было решено добавить ещё немного диоксан дибромида. В результате на пластинке осталось только пятно полученного соединения, которое с помощью методов ЯМР и масс-спектрометрии было идентифицировано как бис-продукт.

Получение **6а** (65 %) и **7а** (41,7 %) было аналогичным. Тем не менее синтез **8а** (13,7 %) проходил несколько иначе. После добавления бромирующего агента смесь обесцвечивалась слишком быстро, поэтому был добавлен избыток реагента и увеличено время реакции. В результате был получен бис-продукт.

Для получения трибромпроизводного из **1** была предпринята попытка добавить в реакционную смесь большой избыток диоксан дибромида, но она не увенчалась успехом, так как замещение происходило в двух положениях, снова давая **5а**. **9б** (31,7 %) был синтезирован только в жестких условиях, с использованием брома в уксусной кислоте в качестве бромирующего агента [7].

В предварительных испытаниях на противобактериальную активность было выявлено, что вещество **9б** ингибирует рост *Staphylococcus epidermidis* в концентрации 32 мкг/мл.

Список литературы

1. *Xu X., Song F., Fan X., Fang N., Shi J. // Chem. Nat. Compd., 2009. – 45. − P. 811−813.*
2. *Liu M., Zhang W., Wei J. T., Qiu L., Lin X. K. // Toxicol. Lett., 2012. – 211. − P. 126–134.*
3. *Xu X., Yin L., Gao J., Gao L., Song F. // Chem. Biodiversity, 2014. – 11. − P. 807−811.*
4. *Kicklighter C. E., Kubanek J., Hay M. E. // Limnol. Oceanogr., 2004. – 49. − P. 430–441.*
5. *Chen M., Shao C.-L., Fu X.-M., Xu R.-F., Zheng J.-J., Zhao D.-L., She Z.-G., Wang C.-Y. // J. Nat. Prod., 2013. – 76. (4). − P. 547−553.*
6. *Воробьев С. В. // Издательство ТПУ, 2021. – Т. 1. – С. 173−174.*

7. *Shvedov V. I., Safonova O. A., Korsakova I. Ya., Bogdanova N. S., Nikolaeva I. S., Peters V. V., Pershin G. N. // Pharm. Chem. J., 1980. – 14. (2). – P. 127−130.*

СИНТЕЗ 5,6,7,8-ТЕТРАГИДРО[1',2':1,2]ПИРРОЛО[3,4-D] ПИРИДАЗИНОВ НА ОСНОВЕ ДОМИНО-РЕАКЦИИ 2-ИМИДАЗОЛИНОВ И АЦЕТИЛАЦЕТИЛЕНА

А. В. Степанищев
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. Е. Голанцов
Российский университет дружбы народов
117198, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3.

Особую ценность в синтезе гетероциклических систем представляют методы, основанные на домино-реакциях, позволяющих существенно увеличивать молекулярную сложность в одних и тех же условиях в одном реакционном сосуде, экономя время и ресурсы [1]. Ранее нашей научной группой были обнаружены домино-трансформации 2-имидазолинов под действием терминальных электронодефицитных алкинов, приводящие к пирролам и 1,2,2,4-тетрагидропирроло[1,2-a]пиразинам [2]. В продолжение этих работ мы предлагаем удобный метод синтеза 5,6,7,8-тетрагидро [1',2':1,2]пирроло[3,4-d] пиридазинов in one pot из 1-алкил-2-арил-2-имидазолинов, ацетилацетилена и гидразина. Стоит отметить, что в научной литературе известен только один пример получения соединений, содержащих данный гетероциклический фрагмент, при чём речь идёт о бензоаннелированных производных [3].

Разработанный нами синтез предполагает взаимодействие исходных 2-имидазолинов 1 с двумя эквивалентами ацетилацетилена 2 с последующим нагреванием смеси в присутствии каталитических количеств CsF и обработкой гидразингидратом на заключительном этапе. Все операции проводятся в ДМСО в одном реакционном сосуде. В результате была получена серия целевых соединений 3a-e с хорошими суммарными выходами (Схема 1).

Далее рассмотрим механизм протекающих превращений. На первом этапе происходит сопряжённое присоединение 2-имидазолина 1 по тройной связи ацетилацетилена 2 с образованием цвиттер-иона А, который депротонирует вторую молекулу ацетилацетилена, а образовавшийся ацетиленид-ион В атакует второе положение имидазолиниевого иона Б. В результате получается аддукт 4 2-имидазолина и ацетилацетилена в соотношении 1 : 2. Подобные аддукты могут быть выделены хроматографически и охарактеризованы, хотя и проявляют определённую лабильность на силикагеле. В структуре аддуктов 4 можно выделить винилпропаргиламиновый фрагмент, что обуславливает возможность протекания [3,3]-сигматропной перегруппировки – пропаргильного варианта аза-перегруппировки Кляйзена, в результате чего формируется высоколабильный девятичленный аллен Г. В присутствии CsF в качестве основания происходит отрыв протона из α-положения к имино-группе и трансаннулярная циклизация образовавшегося аниона Д. Продукт циклизации Е протонируется по положению, обеспечивающему ароматизацию с выходом к 1,2,2,4-тетрагидропирроло[1,2-a]пиразинам 5, которые при необходимости могут быть выделены из реакци-

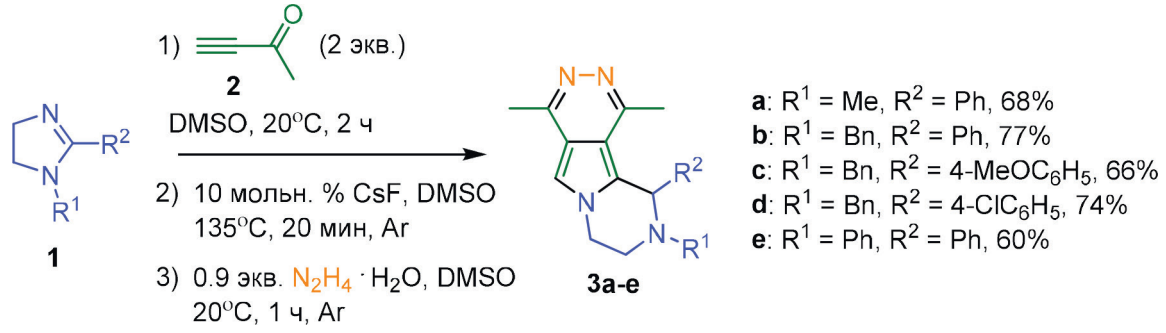


Схема 1.

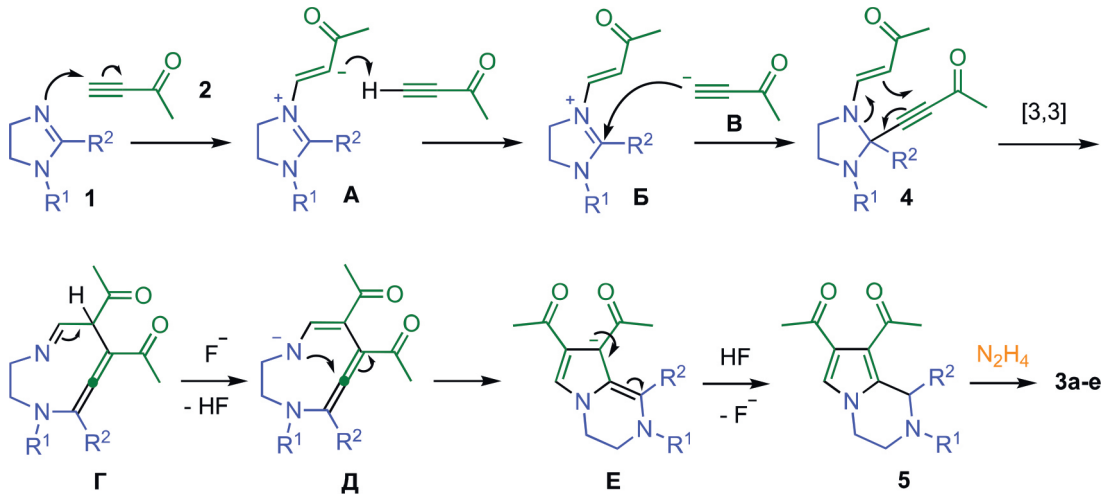


Схема 2.

онной смеси. Наличие же в них двух кето-групп обуславливает возможность дальнейшей циклизации при взаимодействии с гидразином с выходом к целевым трициклическим продуктам 3a-e.

Полученные соединения перспективны с точки зрения изучения биологических и оптических свойств их производных.

Список литературы

1. *Титце Л. Домино-реакции в органическом синтезе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 671 с.*
2. *Golantsov N. E., Golubenkova A. S., Festa, A. A.Varlamov, A. V. Voskressensky. // Org. Lett., 2020. – 22 (12). – 4726−4731.*
3. *Uchida T. // Journal of Heterocyclic Chemistry, 1978. – V. 15. – № 2. – P. 241–248.*

СИНТЕЗ 3,3'-БИИЗОКСАЗОЛОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНИДОВ МЕДИ (I) И ДИХЛОРГЛИОКСИМА

Г. К. Стерлигов, М. А. Топчий, С. А. Ржевский, Л. И. Минаева, А. Ф. Асаченко
Научный руководитель – д.х.н. А. Ф. Асаченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, s1gok@ya.ru

Изоксазол является широко используемым гетероциклическим соединением в современной органической химии. Изоксазольный фрагмент широко используется в химии материалов, в частности в сенсибилизированных солнечных батареях, высокоэнергетических материалах и жидких кристаллах. Поэтому поиск новых методов сборки изоксазольного кольца является востребованной задачей.

Для исследования возможности получения изоксазольного кольца с использованием ацетиленидов меди (I) был выбран удобный в работе, реакционноспособный реагент – дихлорглиоксим.

Для поиска оптимальных условий реакции были проверены органические растворители: 1,2-дихлорэтан, толуол, ацетонитрил, ДМСО, ТГФ, ДМФА, N,N-диметилацетамид, ацетон, изопропанол. Было обнаружено, оптимальным растворителем является ДМФА, а оптимальной температурой – 50 °C. Также в реакцию с дихлорглиоксимом были введены замещенные

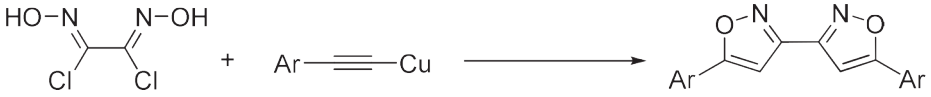


Схема 1.

ацетилениды меди(I) с получением 5,5’-замещенных 3,3’-биизоксазолов с выходами от средних до хороших и отличной региоселективностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект МД-5404.2021.1.3). Часть работы (синтез ацетиленидов меди) выполнен в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ СЕМИКАРБАЗИДА, КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Г. Р. Тажиева
Научный руководитель – д.т.н, заведующий лабораторией Б. Х. Кучаров
Институт общей и неорганической химии АН РУ
100071, Узбекистан, г. Ташкент, пр. Мирзо Улугбека, 77А, smart_girl.7@mail.ru

В последние годы значительно возросло количество исследований, посвященных изучению биостимуляторов – инновационных препаратов, предназначенных для применения в растениеводстве с целью увеличения продуктивности культурных растений и улучшения качества урожая [1]. Биохимические аспекты применения биостимуляторов связаны с изменением гормонального статуса и метаболических процессов у растений. Многие биостимуляторы фактически являются регуляторами роста растений.

Из литературы [2] известно, что применение не одного, а нескольких биологически активных веществ может улучшить результативность препаратов. Зачастую в смешанолигандных комплексах суммарный эффект превосходит результат от простого сложения их отдельных эффектов проявляя синергизм. С помощью биологически активных веществ появляется возможность управлять процессами жизнедеятельности растительного организма, а также проявлять стойкость по отношению к биотическим и абиотическим факторам. Возникает необходимость дальнейшего поиска новых высокоэффективных биостимуляторов, потребность в которых не уменьшается. Большой интерес представляет изучение взаимодействия производного мочевины – семикарбазида с карбоновыми кислотами и их производными.

Семикарбазиды обладают лечебными свойствами и используются при изготовлении фармацевтических препаратов, но также они находят широкое применение в сельском хозяйстве и промышленности. Большинство из семикарбазидов обладают гербицидным и фунгицидным действием, бактерицидным и антибактериальным [3]. В свою очередь некоторые карбоновые кислоты могут быть представлены, как вторичные ростовые вещества.

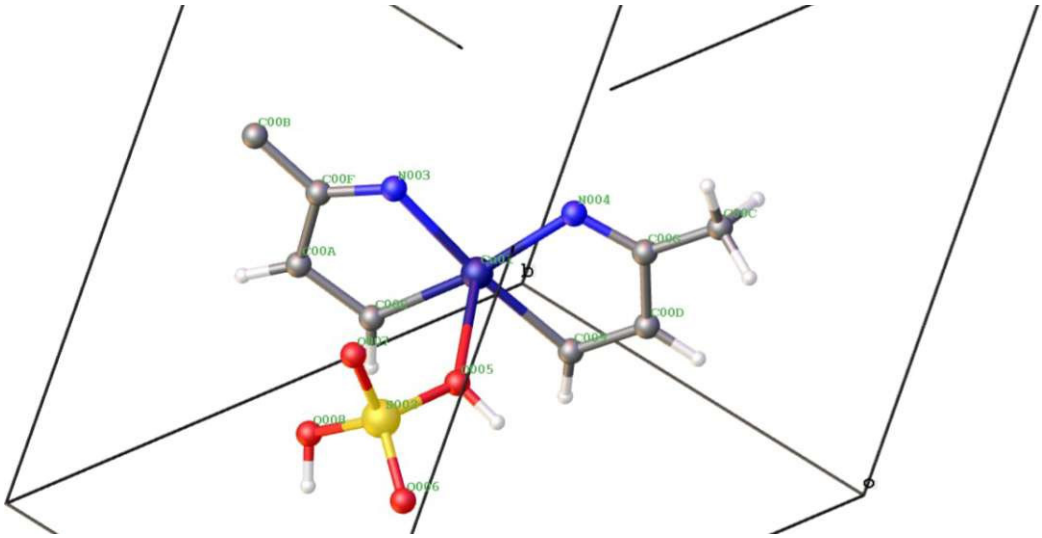


Рис. 1. *Молекулярная структура комплекса меди на основе семикарбазида и карбоновой кислоты*

Целью работы было получение новых комплексных соединений, представляющие собой смешаннолигандные комплексы переходных металлов на основе семикарбазида, карбоновых кислот и их производных. Синтезы проводили при pH водного раствора 4,0–6,0 и в диапазоне температур от 19 °C и до 45 °C. Растворителями в реакциях служили дистиллированная вода и этанол 96 %. Смеси помещали в термостат (на постоянную температуру 25 °C) на кристаллизацию. Изучение синтезов проводилось по средствам рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и спектрофотометрического метода анализа. В результате было получено четыре новые структуры, две из которых являются полимерами. Комплексы представляют собой прочные пятичленные хелатные узлы, где бидентатные молекулы семикарбазида связаны с ионом металла-комплексообразователя через атом кислорода карбонильной группы и терминальный атом азота. Фрагментарно в комплексах присутствуют карбоновые кислоты и их производные. Переходные металлы в комплексах имеют координационные числа 5 и 6. Анализ ИК-спектров комплексов показывает наличие функциональных групп и семикарбазида и карбоновых кислот, а также зафиксированы полосы в области «отпечатков пальцев», свидетельствующие о присутствии колебаний связи M–O, M–N.

Список литературы

1. *Craigie J. S. Seaweed extract stimuli in plant science and agriculture // J. Appl. Phycol., 2011. – V. 23(3). – P. 371–393.*
2. *Сусидко П. И. Биостимуляторы – перспективные препараты // Агро XXI, 1998. – № 5. – С. 20–21*
3. *A. W. Ingersoll, L. J. Bircher, and M. M. Brubaker. Semicarbazide sulfate // Organic Syntheses, Coll., 1941. – Vol. 1. – P. 485; 1925. – Vol. 5. – P. 93.*

СИНТЕЗ ХЛОРИДОВ (1-АРИЛ-3-ЦИКЛОАЛКИЛ-ИМИДАЗОЛ-2-ИЛИДЕН)(2,4-ПЕНТАНДИОНАТО-O,O`)ПАЛЛАДИЯ (II)

М. А. Топчий, Д. Д. Ломаев, Л. И. Минаева, С. А. Ржевский, А. Б. Куликов, А. Ф. Асаченко
Научный руководитель – к.х.н., А. Б. Куликов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, maxtopchiy@ips.ac.ru

В настоящее время комплексы палладия играют важнейшую роль в металлокомплексном катализе. Они используются как в промышленном органическом синтезе, так и при создании функциональных материалов. Комплексы палладия показали чрезвычайно высокую каталитическую активность в реакциях образования C–C связи. В 1995 году в пионерной работе Херрмана была показана возможность эффективного использования N-гетероциклических карбеновых комплексов (NHC-комплексов) палладия в гомогенном катализе. Наиболее исследованными являются симметричные NHC, содержащие два одинаковых объемных заместителя у атомов азота. В данной работе впервые синтезирована серия комплексов палладия (II), содержащих объемный арильный и циклоалкильный заместители у атома азота.

Комплексы были получены с высокими выходами путем нагревания соответствующих

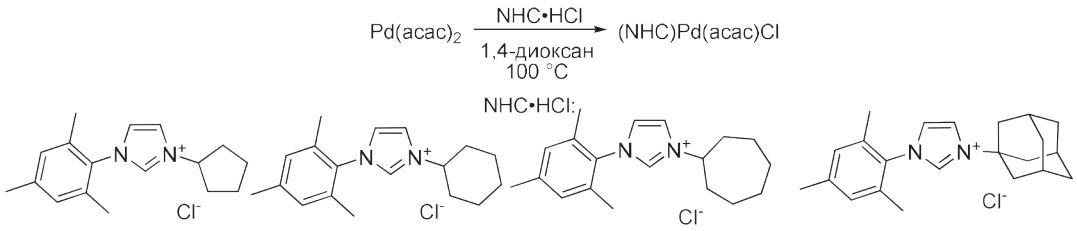


Схема 1.

имидазолиевых солей с ацетилацетонатом палладия (II). Все комплексы были охарактеризованы с помощью ^{1}H, ^{13}C ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения. В дальнейшем планируется изучение влияния циклоалкильного заместителя на каталитическую активность комплексов в теломеризации изопрена.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-73-10185.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИМОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗАТИНА

А. В. Уваров
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. И. Хлебников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, avu12@tpu.ru

Производные трициклического аналога изатина – 6,7,8,9-тетрагидро-1*H*-бензо[*g*]индол-2,3-диона (**1**), в особенности содержащие оксимную группировку, представляют интерес как соединения с потенциальной биологической активностью. Оксимы **2** и **3** были синтезированы ранее [1], однако способы их получения не лишены недостатков.

В настоящей работе мы оптимизировали условия синтеза соединений **1–3**. Получение изатина **1** проводилось методом Зандмейера (схема), циклизацией изонитрозоацетанилида **4** в серной кислоте.

Установлено, что концентрированная серная кислота, обычно применяемая в классическом синтезе Зандмейера, мало пригодна из-за осмоления реакционной массы и, как следствие, малого выхода продукта. Мы обнаружили, что при использовании 80 %-ной серной кислоты выход продукта **1** увеличивается с 30 до 90 % (рисунок).

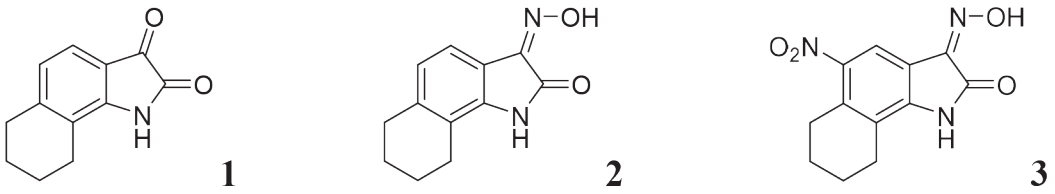


Схема 1.

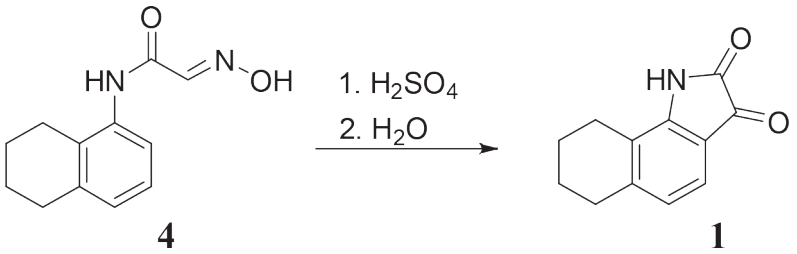


Схема 2. *Циклизация изонитрозоацетанилида в серной кислоте*

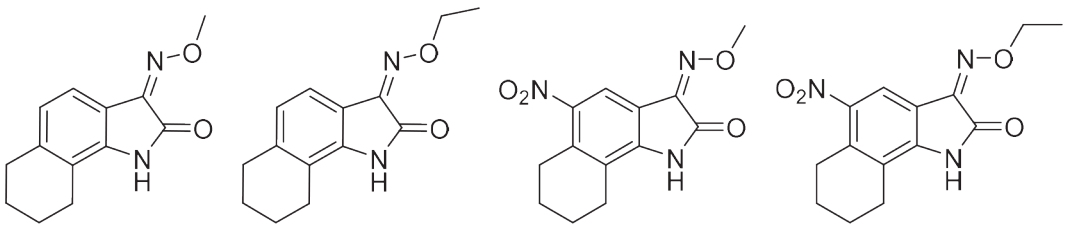


Схема 3.

Оксим **2** получен оксимированием, а продукт **3** – нитрованием и последующим оксимированием изатина **1**. Кроме того, нами впервые синтезированы метиловые и этиловые эфиры этих оксимов с хорошими выходами при использовании соответствующих гидрохлоридов *O*-R-гидроксиламинов в качестве оксимирующих агентов:

Судя по спектрам ^{1}H ЯМР, полученные оксимы изатина **1** в диметилсульфоксиде находится в виде одного изомера. Проведенные квантово-химические расчеты с помощью программы GAUSSIAN 09w в приближении B3LYP/6-31+G(d,p) позволяют предположить, что термодинамически более устойчивыми являются *E*-изомеры.

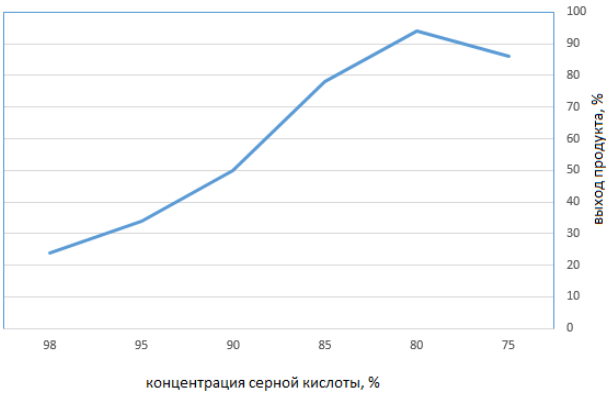


Рис. 1. *Зависимость выхода соединения **1** от концентрации H_2SO_4 при 50 °C*

Авторы выражают благодарность И. А. Щепёткину за наработку исходного изонитрозоацетанилида.

Список литературы

1. *Mazhilis L. I. Mononitration of Benzisatin Derivatives / Terent'ev P. B.; Bolotin V. A. // Khimiya geterotsiklicheskikh soedinenii, 1989. – № 1. – P. 60–65.*

ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ ГЛИКОЗИЛФОСФОНАТОВ НА ОСНОВЕ N-АЦЕТИЛ-D-ГЛЮКОЗАМИНА С 1,2,3-ТРИАЗОЛОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

Л. Р. Хабибулина[1,2], Р. Ф. Азнагулов[2], Б. Ф. Гарифуллин[1,2], А. Д. Волошина[1], В. Е. Катаев[1]
Научный руководитель – к.х.н., н.с. Б. Ф. Гарифуллин

[1]Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова обособленное структурное подразделение ФГБУН «ФИЦ «КазНЦ РАН» 420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, дом 8, arbuzov@iopc.ru

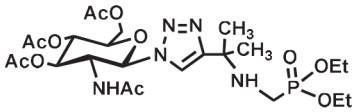
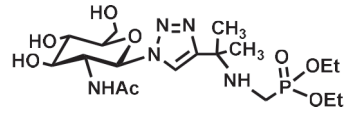
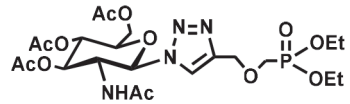
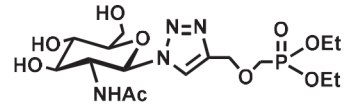
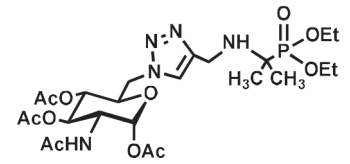
[2]ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, office@kstu.ru

Одним из классов фосфорорганических соединений (ФОС), с высоким потенциалом биологической активности, являются α-аминофосфоновые кислоты [1]. Они имеют электронное строение и структуру схожую с природными α-аминокислотами. Благодаря этому они могут ингибировать ферменты, с которыми обычно связываются α-аминокислоты [2]. В последние годы синтезировано много биологически активных α-аминофосфонатов [3, 4, 5]. Среди них большой интерес представляют гликозилфосфонаты, которые способны встраиваться в метаболические пути углеводного обмена [6] поскольку являются структурными аналогами природных гликозилфосфатов.

В рамках данной работы были синтезированы новые 1,2,3-триазолсодержащие гликозилфосфонаты на основе *N*-ацетил-D-глюкозамина. У полученных соединений была исследована цитотоксичность в отношении раковых клеточных линий, а также здоровых клеток фибробластов легких (Wi-38).

Строительными блоками для получения целевых соединений стали углеводные прекурсоры, функционализированные азидогруппой, а также аминофосфонатные и оксофосфонатные прекурсоры, содержащие алкиновый фрагмент, которые получали по известным литературным методикам. Для объединения этих блоков использовалась реакция азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемая солями Cu (I).

Таблица 1. Цитотоксичность 1,2,3-триазолсодержащих гликозилфосфонатов

	Соединение	Раковые клеточные линии, IC_{50} (мкМ)				Wi-38
		M-HeLa	HuTu-80	PANC-1	HL-60	
1		96,4	>100	>100	>100	>100
2		88,5	>100	>100	>100	>100
3		>100	100	>100	100	>100
4		>100	>100	–	–	>100
5		94,3	>100	>100	>100	>100

Структуры синтезированных соединений и данные о цитотоксичности в отношении раковых клеточных линий человека M-HeLa (карцинома шейки матки), HuTu-80 (аденокарцинома двенадцатиперстной кишки), PANC-1 (карцинома поджелудочной железы), HL-60 (лейкемия периферической крови), A549 (аденокарцинома клеток легких), а также в отношении клеток легкого человека (WI-38) в качестве модели нормальных клеток в значениях IC_{50} (мкМ) представлены показаны в таблице 1.

Из полученных данных видно, что некоторые синтезированные соединения демонстрируют умеренную цитотоксичность в отношении раковой клеточной линии M-HeLa. Лучшую цитотоксичность продемонстрировало соединение (2). Его структура станет отправной точкой для синтеза гликозиламинофосфонатов с более высокой противораковой активностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Список литературы

1. *Clercq E. D. C., Holý A. // Nature Rev. Drug. Disc., 2005. – V. 4. –P. 928–940.*
2. *Kafarski P., Lejczak B. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon & the Rel. Elem., 1991. – V. 63. – P. 193–215.*
3. *Sampath C., Harika P., Revaprasadu N. // Phosphorus, Sulfur, & Silicon and the Rel. Elem., 2022. – V. 191. – I. 8. – P. 1081–1085.*
4. *Gahungu M., Arguelles-Arias A. et al. // Bioorg. & Med. Chem., 2013. – V. 21. – I. 17. – P. 4958–4967.*
5. *Mohan Ch., B. Hari Babu et al. // E-Journal of Chem., 2008. – V. 5. – № 4. – P. 679–687.*
6. *Grison C., Chibli H. // Journal of Carb. Chem. – V. 28. – P. 12–38.*

ПОЛУЧЕНИЕ α-ГЛИЦЕРИЛФОСФОРИЛХОЛИНА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЕЙ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНИТОВ В КАЧЕСТВЕ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА

В. А. Харламов, К. В. Дементьев
Научный руководитель – к.х.н, доцент кафедры химии Т. Н. Кудрявцева

Курский Государственный Университет
г. Курск, ул. Радищева 33, kursksu.ru

Выделение биологически активных соединений из растительного сырья, таких как α-глицерилфосфорилхолин (GPC) – вещества способного уменьшать когнитивные нарушения при дегенеративных и сосудистых поражениях головного мозга, является актуальной задачей современных исследователей.

Одним из наиболее перспективных путей получения α-глицерилфосфорилхолина (GPC) является переэтерификация с использованием межфазного катализатора – анионообменной смолы [1]. Использование межфазных катализаторов обладает такими преимуществами как: легкое отделение от продукта, исключение возможности загрязнения продукта производными катализатора, регенерация и возможность многократного использования катализатора.

В качестве межфазного катализатора была использована отечественная сильноосновная анионобменная смола АВ-17-8 и слабоосновная АН-31. Смолу предварительно переводили в OH^--форму и уравновешивали спиртом.

Спиртовой раствор фосфатидилхолина (PC) был получен из соевого лецитина ГОСТ 32052-2013.

Реакцию переэтерефикации с использованием в качестве катализатора сильноосновного анионита АВ-17-8 проводили при перемешивании спиртового раствора со смолой (900 об./мин.) в течение 6 часов при температуре 25 °C и при температуре 40 °C. Контроль конверсии фосфатидилхолина в GPC в спиртовом растворе вели методом ВЭЖХ. Кинетические кривые переэтерификации фосфатидилхолина в α-глицерилфосфорилхолин представлены на рисунках 1, 2.

Реакцию переэтерефикации со слабоосновным анионитом АН-31 проводили при перемешивании спиртового раствора со смолой (900 об./мин.) в течение 6 часов при температуре 25 °C. Контроль конверсии PC в GPC вели методом ВЭЖХ. Однако конверсии фосфатидилхолина в α-глицерилфосфорилхолин не было обнаружено.

Исходя из полученных нами данных, можно сделать вывод, что отечественная анионообменная смола АВ-17-8 может быть использована в качестве межфазного катализатора для проведения реакции переэтерификации, установлено, что при температуре 40 °C реакция протекает исчерпывающе. На слабоосновном аниоките АН-31 реакция переэтерификации фосфатидилхолина в α-глицерилфосфорилхолин не идёт.

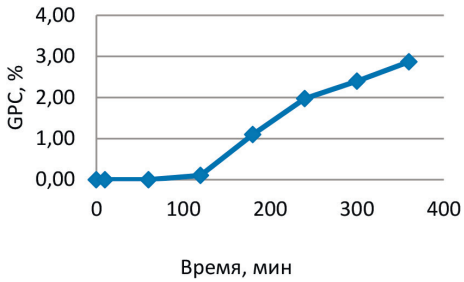


Рис. 1. *Кинетическая кривая переэтерификации фосфатидилхолина в α-глицерилфосфорилхолин в присутствии анионита АВ-17-8 при 25 °C*

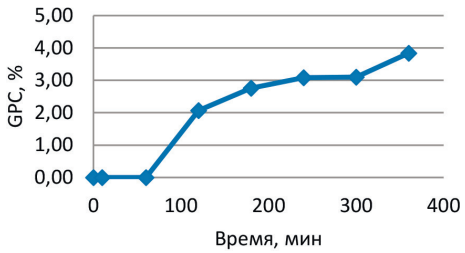


Рис. 2. *Кинетическая кривая переэтерификации фосфатидилхолина в α-глицерилфосфорилхолин в присутствии анионита АВ-17-8 при 40 °C*

Список литературы

1. *Hongya L., Xiaoli Z., Tiantian Z. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2012. – № 107. – P. 345–354.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ БЕНЗИЛА С МОЧЕВИНАМИ В СИНТЕЗАХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. В. Ховренко, В. В. Штрыкова
Научный руководитель – д.х.н, профессор В. Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, evh13@tpu.ru

Реакция бензилов с мочевинами в щелочной среде приводит к образованию производных гидантоина – фенитоинов (**3**) и гликолурилов (**4**). Не так давно найдено, что в этих условиях может образовываться также и бензгидрилфенилмочевина (**5**) [1] (схема 1).

Механизм образования фенитоинов и гликолурилов исследован в ряде работ [2, 3], однако ни один из предложенных механизмов исчерпывающе не объясняет влияния основания и растворителя, а также строения мочевин.

Исследование механизмов реакций бензилов с мочевинами достаточно актуально, поскольку каждый из образующихся продуктов является ценным биологически активным соединением [4, 5]. Понимание механизма данных превращений позволит селективно направлять реакцию по одному из указанных маршрутов в зависимости от условий процессов и строения мочевин.

Нами препаративно и хроматографически (ТСХ, ВЭЖХ) исследована реакция бензила с фенилмочевиной в растворе этанола и КОН при комнатной температуре. В течение 1 ч получено 3 продукта, которые разделяли флеш-хроматографией и идентифицировали методами ЯМР. Этими продуктами оказались N-фенилфенитоин, 1-бензгидрил-3-фенилмочевина и уреидокислота $Ph_2CHNHCON(Ph)COOH$.

Кроме того, мы впервые показали, что фенилфенитоин подвергается омылению до уреидокислоты в KOH/EtOH и KOH/ДМСО, которая, в свою очередь, может декарбоксилироваться до бензгидрилмочевины. При этом установлено, что скорость омыления в системе KOH/ДМСО существенно выше, чем в KOH/EtOH, что связано с суперосновными свойствами КОН в ДМСО.

Проведено квантово-химическое моделирование предложенных маршрутов методом DFT-b3lyp-6-31+g(d,p) в неполярной среде и в высокополярном водном растворе (метод CPCM), найдены соответствующие переходные состояния и построен профиль поверхности изменения потенциальной энергии (ППЭ). В качестве субстратов исследовали бензил, мочевину, метилмочевину, фенилмочевину, бензилмочевину. Важно отметить, что корректные вычисления термодинамики стадий реакции с участием воды и гидроксил-аниона получаются только при использовании в качестве реагентов водных кластеров [$(H_2O)_8$, $(H_2O)_9$, $(H_2O)_9$-анион].

Лимитирующей стадией во всех случаях является внутримолекулярная анионная миграция фенильного ядра. Данная миграция качественно сходна с известной «бензиловой перегруппировкой», механизм которой квантово-химически исследован в работе [6]. Отметим, что ранее механизм анионной миграции фенильного кольца

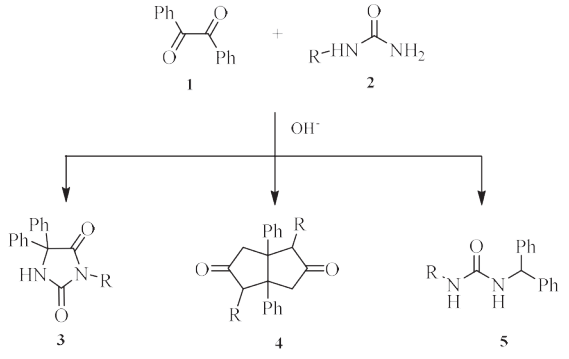


Схема 1. *Известные направления реакции бензила с мочевинами*

в фрагменте PhC(=NX)–C(Ph)=O не был исследован.

Таким образом, мы впервые на количественном уровне исследовали механизм образования бензгидрилмочевин в реакции бензила с мочевинами и определили условия селективного образования возможных продуктов.

Список литературы

1. *Muccioli G. G., Wouters. Versatile Access to Benzhydryl-Phenylureas through an Unexpected Rearrangement during Microwave-Enhanced Synthesis of Hydantoins // Org. Lett., 2003. – № 5 (20). – P. 3599–3602.*
2. *Butler A. R., Leitch E. Mechanistic studies in the chemistry of urea. Part 2. Reaction with benzil, 4,4'-dimethylbenzil, and 4,4'-dimethoxybenzil // J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1977. – № 2 (14). – P. 1972–1976.*
3. *Schwenker G., Guo H., Bernhart S. Studien zum Reaktionsmechanismus der Hydantoin-Synthese nachBiltz, 1. Mitt.: Nachweis der Zwischenstufen der Hydantoin-Synthese nach-Biltz // Arch. Pharm., 1992. – № 325 (12). – P. 779–783.*
4. *Cho S., Kim S. Recent applications of hydantoin and thiohydantoin in medicinal chemistry // Eur. J. Med. Chem., 2018. – № 164. – P. 517–545.*
5. *A. A. Bakibaev, V. D. Filiminiv, L. G. Tignibidina, V. K. Gorshkova, A. S. Saratikov, N. B. Oleinik, et al. Synthetic anticonvulsants, antihypoxics, and liver monooxygenase system inducers based on amides and urea. Antyhypoxic activity of benzhydrylurea and its haloid derivatives // Pharm. Chem., J. – № 27 (4). – 1993. P. 254–256.*
6. *Yamabe, Shinichi; Tsuchida, Noriko; Yamazaki, Shoko. A FMO-Controlled Reaction Path in the Benzil−Benzilic Acid Rearrangement // J. Org. Chem. – № 71 (5). – 2006. – P. 1777–178.*

ДИВЕРГЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ АЦИЛПИРОВИНОГРАДНЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Е. Е. Храмцова
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии ПГНИУ А. Н. Масливец

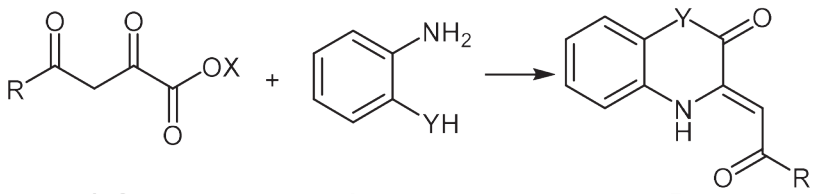
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15, caterina.stepanova@yandex.ru

Ацилпировиноградные кислоты **1**, их эфиры **2** и циклические ангидриды (лактоны/фурандионы Андрейчикова) **3** являются привилегированными структурами в медицинской химии и фармакологии [1–3]. На основе реакций соединений **1–3** с анилинами **4**, содержащими дополнительную нуклеофильную группу в *орто*-положении, могут быть получены бензо[*b*]азиноны, которые активно изучаются на наличие биологической активности (антиоксидантной, противогрибковой, противомикробной, туберкулостатической, анальгетической, способности ингибировать JNK3 киназу (может использоваться для лечения болезни Альцгеймера), способности ингибировать агрегацию тромбоцитов) и другие виды практической значимости (хемосенсоры на Cu^{2+}, флуоресценция с агрегационно-индуцированной эмиссией (AIE)) [4, 5].

Нами разработаны дивергентные методы синтеза региоизомерных бензо[*b*]азинонов **5–7** (Схемы 1–3) [4, 5].

Бензо[*b*]азиноны **5**, содержащие первичный енаминоновый фрагмент, могут быть синтезированы взаимодействием ацилпировиноградных кислот **1** или их эфиров **2** с анилинами 4 (Схема 1), а их региоизомеры **6** и **7**, несодержащие первичный енаминоновый фрагмент, могут быть синтезированы взаимодействием фурандионов **3** с анилинами **4** (Схемы 2, 3).

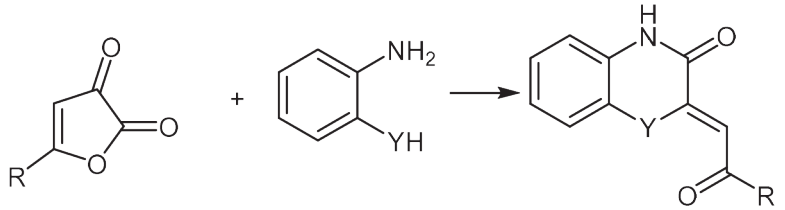
В рамках программы CO-ADD (Брисбен, Австралия) [6] продукты **5–7** были исследованы на наличие противомикробной активности по отношению к патогенам группы ESKAPE (*Staphylococcus aureus* (MRSA), *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans var. grubii*). В результате этого исследования было установлено, что



1, **2** **4** **5**

R = Ar, Y = S, NAlk, X = H, Me

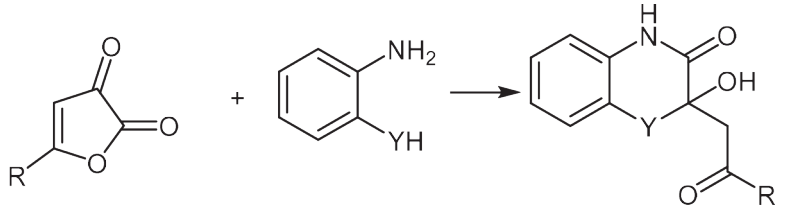
Схема 1.



3 **4** **6**

R = Ar, Y = NAlk

Схема 2.



3 **4** **7**

R = Ar, Y = S

Схема 3.

некоторые исследованные соединения обладают слабой противомикробной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект №FSNF-2020-0008), РФФИ и Пермского края (проект №20-43-596008) и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-838.2022.4).

Список литературы

1. *Joksimović N., Janković N., Davidović G., Bugarčić Z. // Bioorg. Chem., 2020. – V. 105. – № 104343.*
2. *Perevalov S. G., Burgart Y. V., Saloutin V. I., Chupakhin O. N. // Russ. Chem. Rev., 2001. – V. 70. – P. 921–938.*
3. *Карцев В. Г. // Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Том 2. – Москва: IBS PRESS, 2003. – 565 с.*
4. *Stepanova E. E., Lukmanova D. N., Kasatkina S. O., Dmitriev M. V., Maslivets A. N. // ChemistrySelect, 2019. – V. 4. – P. 12774–12778.*
5. *Stepanova E. E., Dmitriev M. V., Maslivets A. N. // Beilstein J. Org. Chem., 2020. – V. 16. – P. 2322–2331.*
6. *Blaskovich M. A., Zuegg J., Elliott A. G., Cooper M. A. // ACS Infect. Dis., 2015. – V. 1. – P. 285–287.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ N-ТРИМЕТИЛСИЛИЛАМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ СИНТЕЗА ПЕРФТОРИРОВАННЫХ НИТРИЛОВ

Р. А. Чеботарь[1,2]

Научные руководители – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии Ю. Г. Тришин[1]; к.х.н., заведующий лабораторией Н. В. Лебедев[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, дом 4, rom_ca2@mail.ru

[2]ФГУП Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева
198035, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1

Нитрилы перфторированных алканов обладают большим потенциалом как исходные вещества многостадийных превращений, благодаря высокой реакционной способности нитрильной группы, легко вступающей в реакции нуклеофильного присоединения с раскрытием тройной связи. Например, из нитрилов можно получить амиды различной степени замещенности, амидины или триазины.

Наиболее удобный и изученный метод получения перфторированных нитрилов – это дегидратация соответствующих амидов в присутствии оксида фосфора (V) [1–4]. Этим методом синтезирован представительный ряд перфторированных нитрилов линейного строения. Процесс характеризуется высоким выходом (в ряде случаев до 90–95 %) и чистотой целевого продукта.

Другим сырьем для получения перфторированных нитрилов являются N-замещенные амиды перфторкарбоновых кислот, а именно: триметилсилильные производные, которые могут быть синтезированы взаимодействием гексаметилдисилазана с фторангидридами перфторированых карбоновых кислот.

Из N-триметилсилиламидов перфторкарбоновых кислот могут быть получены соответствующие нитрилы путем отщепления молекулы $(CH_3)_3SiOH$ под действием оксида фосфора (V). Процесс дегидроксиметилсилилирования имеет более сложный механизм по сравнению с дегидратацией незамещенных амидов перфторкарбоновых кислот и может сопровождаться побочными реакциями, например, фосфорилированием и полимеризацией образующихся кремнийорганических соединений.

Метод, использованный нами в данной работе для синтеза перфторированных алифатических нитрилов, обладает рядом преимуществ. Так, благодаря существенно более низким температурам плавления N-триметилсилиламидов по сравнению с незамещенными амидами, процесс осуществляется в более мягких условиях, что позволяет увеличить выход продукта. Степень чистоты и строение полученных соединений подтверждены значениями температур плавления, а также данными ЯМР ^{19}F, ^{1}H и ИК спектроскопии.

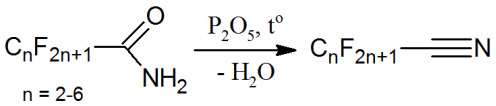


Схема 1. *Получение перфторированных нитрилов из амидов*

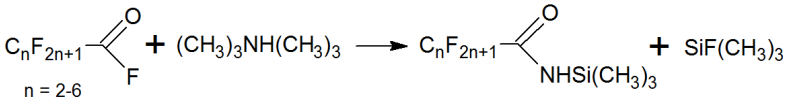


Схема 2. *Ацилирование гексаметилдисилазана*

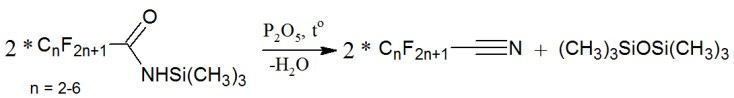


Схема 3. *Получение перфторированных нитрилов из триметилсилиламидов*

Список литературы

1. *R. N. Haszeldine, K. Leedham // Journal of the Chemical Society, 1953. – V. 922. – P. 1548–1552.*
2. *M. Sander // Monatshefte für Chemie, 1964. – V. 95. – № 2. – P. 608–616.*
3. *M. A. Volkova, V. A. Gubanov, I. M. Tsipkina, A. N. Kollar // Пат. 8362167B2 США, Fluorinated imidoylamidine vulcanizing agents for curing perfluoroelastomers polymers; опубл. 29.01.2013. – 16 с.*
4. *A. R. Diesslin, E. A. Kauck, J. H. Simons // Пат. 2567011A США, Fluorocarbon acids and derivatives; опубл. 04.09.1951. – 6 с.*

МАГНИТНО-СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛАХ

П. А. Чернавин[1,2], А. С. Богомяков[1,2], С. Е. Толстиков[1], Г. В. Романенко[1], Г. А. Летягин[1]

Научный руководитель – к.х.н. А. С. Богомяков

[1]ФБГУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3а

[2]ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, p.chernavin@g.nsu.ru

Дизайн молекулярных магнетиков – стремительно развивающееся междисциплинарное направление. Один из подходов к получению таких систем основан на комплексах переходных металлов со стабильными органическими свободными радикалами, магнитные свойства которых определяются обменными взаимодействиями между спинами парамагнитных центров. Актуальной задачей является нахождение корреляций между структурой и магнитными свойствами для обобщения полученных результатов исследований и установления общих механизмов возникновения обменных взаимодействий [1–2].

Магнитные свойства гетероспиновых соединений определяются не только спинами парамагнитных центров, но и взаимодействиями между парамагнитными центрами. Анализ обменных взаимодействий представляет собой сложную задачу, решение которой невозможно при использовании только данных магнетохимических измерений, и требует привлечения различных методов, в том числе и квантово-химических расчётов. В комплексах переходных металлов с органическими парамагнетиками могут присутствовать и обменные взаимодействия между спинами ионов металла, и между спинами радикалов и взаимодействия металл-радикал. Наличие магнитно-структурных корреляций значительно упрощает задачу анализа системы обменных взаимодействий в многоспиновых соединениях без привлечения дополнительных методов исследования и/или ресурсоёмких квантово-химических расчетов [3–4].

В настоящей работе проведено исследование серии пиридил-замещенных нитронилнитроксильных радикалов, отличающихся заместителем в пиридиновом цикле **NN^{R}** (R = Me,

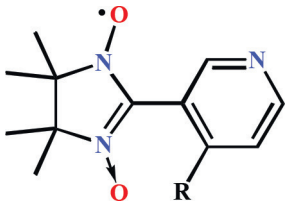


Рис. 1. *Схематическое строение радикалов NN^{R}*

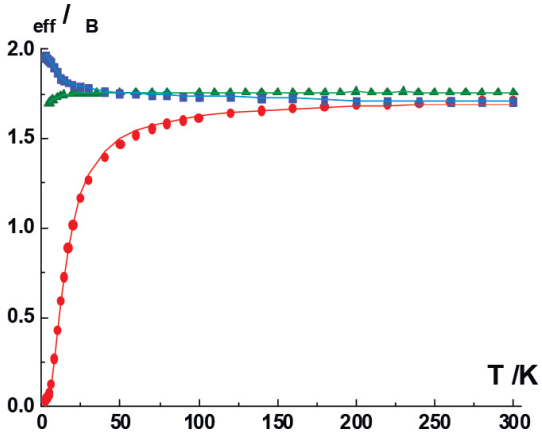


Рис. 2. *Экспериментальные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} (T); (●) – NN^{Me}, (▲) – NN^{OMe}, (■) – NN^{n-Pr}*

Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *c*-Pe, *c*-Hex, Ph, OMe). Анализ кристаллической структуры с применением квантово-химических расчётов методами теории функционала плотности позволил выявить эффективные каналы обменных взаимодействий и установить магнитную структуру **NN^{R}**. Анализ экспериментальных магнетохимических данных с использованием подобранных моделей позволил получить значения параметров обменных взаимодействий.

Обнаружено, что для радикала NN^{Me} несоответствие квантово-химических расчётов для структурных данных при 300 K результатам магнетохимических исследований вызвано структурным переходом при понижении температуры, в результате которого изменяется магнитный мотив.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №18-13-00380).

Список литературы

1. *Ulman E. F., Call L., Osiecki J. H. // J. Org. Chem., 1970. – Vol. 35. – № 11. – P. 3623–3631.*
2. *Volodarsky L. B., Reznikov V. A., Ovcharenko V. I. Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides. CRC Press, Inc., Boca Raton: Florida, 1994. – 226 c.*
3. *Kahn O. Molecular magnetism. VCH: New York, 1993. – 380 c.*
4. *Ракитин Ю. В., Калинников В. Т. Современная магнетохимия. – СПб.: Наука, 1994. – 272 с.*

РЕАКЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Г. Н. Чернов
Научный руководитель – д.х.н., доцент П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gnc1@tpu.ru

На протяжении последних десятилетий отмечается интенсивное развитие органокаталитических методов для осуществления превращений различных классов органических соединений [1]. К преимуществам органокатализаторов перед классическими катализаторами, такими как соединения переходных металлов, относят малую чувствительность к присутствию следов воды и кислорода, экологичность, низкую стоимость катализатора, и особенно - относительно низкую токсичность и возможность исключить загрязнение конечного продукта нежелательными примесями.

Возможность использования галогенного связывания для активации различных субстратов была предемонстрирована в нескольких работах и, несмотря на значительные успехи в этой области, каталитические превращения многих классов субстратов в присутствии доноров галогенной связи по-прежнему не изучены, а аналогичные превращения с использованием металлокомплексных катализаторов имеют ряд недостатков [2]. Например, хорошо изученные реакции нуклеофильного раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов могут быть эффективно осуществлены в присутствии галогенидов или трифторметансульфонатов переходных металлов, чувствительных к следам воды и несовместимых со многими типами субстратов [3]. В рамках изучения каталитической активности диарилиодониевых солей нами была изучена реакция раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов ароматическими нуклеофилами в присутствии различных солей дифенилениодония. Для реакции модельной пары субстратов были найдены оптимальные условия для проведения данного процесса (схема 1).

Реакция протекает с полной конверсией модельного донорно-акцепторного циклопропана при умеренном нагревании в толуоле в присутствии каталитических количеств бистрифторметансульфонимида дифенилениодония и приводит к образованию целевого продукта с количественным выходом. Возможно как использование других ароматических растворителей, так и проведение реакции без растворителя, однако активность катализатора резко снижается в донорных растворителях, таких как метанол и ацетонитрил, а также при использовании триф-

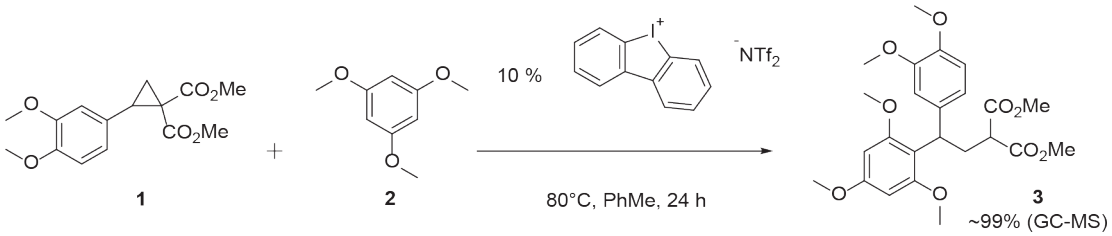


Схема 1. *Оптимальные условия проведения реакции*

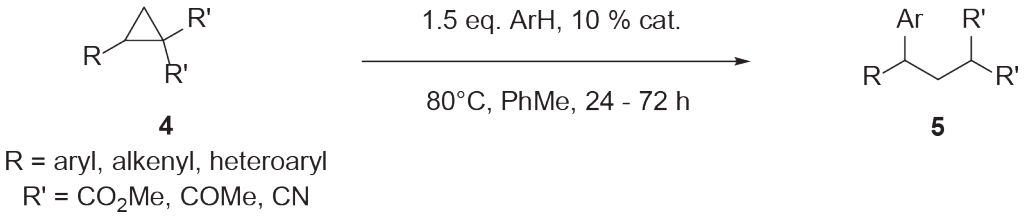


Схема 2. *Общая схема превращения*

торметансульфоната или галогенидов дифениллениодония.

Разработанная методика применима к широкому набору субстратов, включающему донорно-акцепторные циклопропаны с различными заместителями, а также различные ароматические и гетероароматические нуклеофилы (схема 2). В вышеназванных условиях была получена серия продуктов раскрытия циклопропанового цикла, строение полученных соединений подтверждено методами ^{1}H, ^{13}C ЯМР и HRMS. В рамках дальнейших работ будет расширен набор полученных соединений, также предполагается изучение каталитической активности других диарилиодониевых солей.

Список литературы

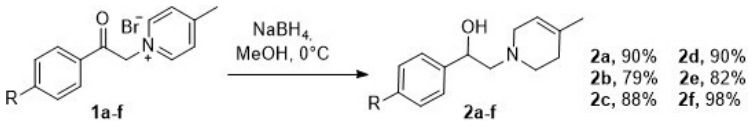
1. *Oliveira V. G., Cardoso M. F. C., Forezi L. S. M. // Catalysts, 2018. – 8 (12). – 605–633.*
2. *Bulfield D., Huber S. M. // Chem. Eur. J., 2017. – 22 (41). – 14434–14450.*
3. *Ghosh K., Das S. // Org. Biomol. Chem., 2021. – 19. – 965−982.*

СИНТЕЗ БИЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНА

В. А. Шадрикова, А. А. Шумкова
Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой «Органическая химия» Ю. Н. Климочкин
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, shadrikova.va@samgtu.ru

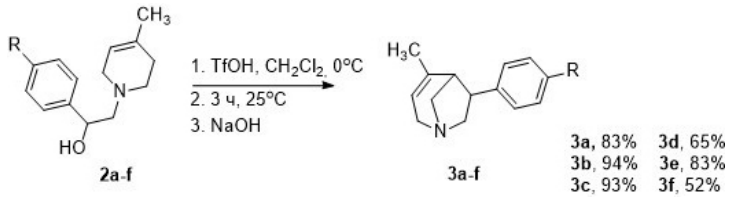
Остов азабицикло[3.2.1]октана входит в состав природных алкалоидов, выступая в качестве лигандов никотиновых или мускариновых рецепторов, а так же антагонистов гистаминовых H_1-рецепторов [1–3]. В настоящее время информации по синтезу производных 1-азабицикло[3.2.1]октана значительно меньше по сравнению с массивом данных и методам синтеза свойствам родственных структур с атомом азота в мостиковых положениях [4–6].

В продолжение наших работ в области электрофильных реакций 1-замещенных тетрагидропиридинов [7–8] нами осуществлено превращение 1-[2-гидрокси-2-(4-R-фенил)этил]-1,2,3,6- тетрагидропиридинов в производные 1-азабицикло[3.2.1]окт-3-ена в среде трифторметансульфокислоты (TfOH).



R = H (**a**); CH_3 (**b**); OCH_3 (**c**); F (**d**); Cl (**e**); NO_2 (**f**)

Схема 1.



R = H (**a**); CH_3 (**b**); OCH_3 (**c**); F (**d**); Cl (**e**); NO_2 (**f**)

Схема 2.

1,2,3,6-Тетрагидропиридины **2a-f** получали по известной методике восстановлением $NaBH_4$ в метаноле бромидов 4-метил-1-(2-оксо-2-(4-R-фенил)этил)пиридиния **1a-f** [9].

В результате взаимодействия 1,2,3,6-тетрагидропиридинов **2a-f** с TfOH в хлористом метилене были получены соответствующие продукты внутримолекулярной катионной циклизации – 1-азабицикло[3.2.1]окт-3-ены **3a-f** с выходом 52–94 %. Соединения были выделены при помощи колоночной хроматографии (элюент CH_2Cl_2-*i*-PrOH, 1 : 1).

Строение полученных 1,2,3,6-тетрагидропиридинов **2a-f** и 4-метил-6-(4-R-фенил)-1-азабицикло[3.2.1]окт-3-енов **3a-f** было подтверждено с помощью совокупности спектральных данных. При помощи метода двумерной ЯМР-спектроскопии была установлена экзо-ориентация ароматической системы относительной бициклического остова в продуктах **3a-f**.

Список литературы

1. *Acker B. A. [и др.] // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2008. – V. 18. – № 12. – P. 3611–3615.*
2. *Picciotto M. R. [и др.] // Neuropsychopharmacology, 2000. – V. 22. – № 5. – P. 451–465.*
3. *Lin X., Stien D. // Tetrahedron Lett., 2000. – V. 41. – № 14. – P. 2333–2337.*
4. *Huw M. L.; C. Guoan // Tetrahedron Lett., 1998. – V. 39. – № 33. – P. 5943–5946.*
5. *Takeda K., Toyota M. // Tetrahedron Lett., 2011. – V. 67. – № 51. – P. 9909–9921.*
6. *Daniel P. W. [и др.] // Bioorg. Med. Chem., 2006. – V. 24. – № 15. – P. 8219–8248.*
7. *Шадрикова В. А. // Химия гетероцикл. соединений, 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 909–914.*
8. *Шадрикова В. А. [и др.] // Химия гетероцикл. соединений, 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 898–908.*
9. *Grierson D. S. D; Harris M.; Husson H. // J. Am. Chem. Soc., 1980. – V. 107. – № 3. – P. 1064–1082.*

ПИРАЗОЛИЛ ДИАЗОНИЙСУЛЬФОНАТЫ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Б. М. Шакенов, Д. К. Кунакова
Научный руководитель – магистр, старший преподаватель М. Т. Естаева

НАО Торайгыров университет
140000, Республика Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова 64, estaeva_makpal@mail.ru

На сегодняшний день известны многие ароматические сульфонатные соли диазония, получаемые с высокими выходами и имеющие высокую реакционную способность [1–3], особый интерес представляют соли диазония гетероциклического строения.

Целью нашей работы является получение различных сульфонатных солей диазония из 5-метил-3-аминопиразола.

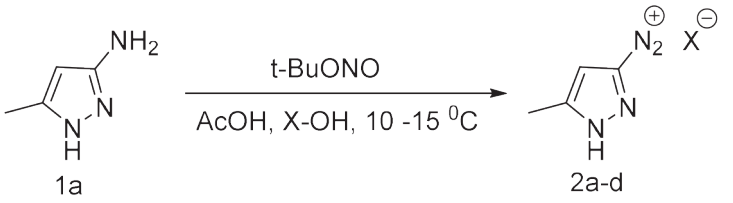


Схема 1.

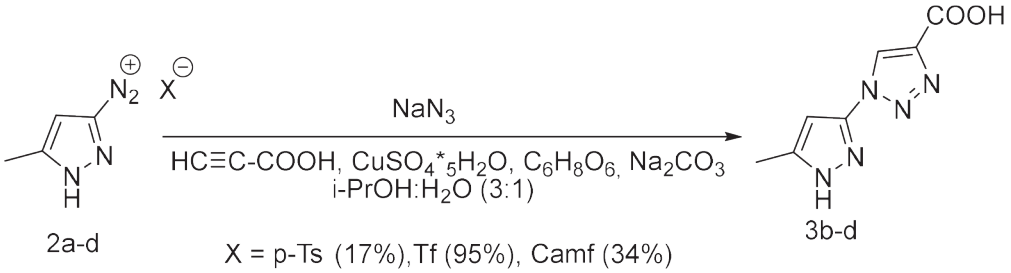


Схема 2.

Впервые были получены пиразолил диазоний сульфонаты диазотированием аминопиразола, были синтезированы мезилатная, тозилатная, трифтометансульфонатная и камфорсульфонатная соли диазония. Реакция диазотирования 5-метил-3-амино пиразола протекает при температуре 10–15 °С в системе третбутилового нитрита и ледяной уксусной кислоты, с получением солей диазония с высоким выходом.

Исследовали растворимость синтезированных солей, которая представлена в таблице 1.

Также исследовали некоторые химические свойства. Пиразолил диазоний сульфонаты вступают в классические реакции характерные для солей диазония: азосочетания, азидирования, но плохо в реакции галогенирования (реакция с KBr). Были синтезированы лиганды для дальнейшего получения металлорганических полимеров.

Таким образом, были получены пиразолил сульфонатные соли диазония с высокими выходами, которые вступают в типичные реакции солей диазония.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан, проект AP 08856049.

Таблица 1. Растворимость пиразолил диазоний сульфонатов

Название	Этилацетат	Хлороформ	Хлористый метилен
TfOH	P	H	H
CamfOH	H	P	P
TsOH	M	M	M
MeOH	H	H	H

Список литературы

1. *Sanzhiev A. N., Krasnokutskayaa E. A., K. D. Erina, Filimonova V. D. // Russian Journal of Organic Chemistry, 2021. – №. 6. – P. 922–929.*
2. *Filimonov V. D., Krasnoutskaya E. A., Kassanova A. Zh., Fedorova V. A., Stankevich K. S., Naumov N. G., Bondarev A. A., Kataeva V. A. // European Journal of Organic Chemistry, 2019. – P. 665–674.*
3. *Filimonov V. D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E. A., Lee Y. M., Hwang H. Y., Kim H., Chi K. W. // Organic Letters, 2008. – V. 10. – P. 3961.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ГИДРОКСИ-1*H*-ИМИДАЗОЛА СОВРЕМЕННЫМИ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Н. А. Шеховцов
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. М. Б. Бушуев

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
630090, г. Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева 3, shekhovtsov@niic.nsc.ru

Способность 1-гидрокси-1*H*-имидазолов существовать в виде таутомерных N-гидрокси и N-оксидной форм может быть использована при дизайне нового семейства люминофоров, демонстрирующих фотоперенос протона в возбуждённом состоянии (ESIPT). 1-Гидрокси-5-метил-2,4-ди(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазол (**HL**) – первый пример ESIPT-флуорофоров на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола, содержащий короткую внутримолекулярную водородную связь O–H···N (рис. 1) [1]. В твёрдом состоянии **HL** демонстрирует флуоресценцию в жёлто-зелёной области спектра (λ_{max} = 535 нм при 77 K, λ_{max} = 570–580 нм при 300 K) с малым стоксовым сдвигом порядка 60–70 нм (рис. 2). Для систем с фотопереносом протона, люминесцирующих с большими стоксовыми сдвигами порядка 200 нм, такой стоксов сдвиг является нетипично малым.

С целью установления механизмов поглощения, возбуждения и эмиссии **HL** были проведены квантовохимические расчёты по теории функционала плотности (DFT). Для моделирования фотофизических и фотохимических свойств **HL** в твёрдом состоянии применялся комбинированный метод квантовой и молекулярной механики (QM/MM, рис. 2). По данным расчётов, аномально малый стоксов сдвиг флуоресценции **HL** может быть связан с тем, что на поверхности потенциальной энергии основного состояния имеется минимум не только в нормальной (N-гидрокси), но и в таутомерной (N-оксидной) форме. Исследование потенциальных кривых реакции переноса протона выявило возможности безбарьерного перехода из нормальной формы в таутомерную в возбуждённых состояниях S_1 и S_2. Флуоресценция соединения **HL** происходит с нарушением правила Каши из состояния S_2, о чём свидетельствует следующие факты: 1) переход $S_2 \rightarrow S_0$ имеет заметно более высокую силу осциллятора, чем переход $S_1 \rightarrow S_0$, находящийся в инфракрасной области и не относящийся к наблюдаемой люминесценции в жёлто-зелёной области; 2) большой энергетический зазор между возбуждёнными состояниями S_1 и S_2 (0,7 эВ) способствует уменьшению скорости внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$, что ведёт к возможности излучательного перехода $S_2 \rightarrow S_0$ 3) энергетически достижимое коническое пересечение S_0/S_1 служит безызлучательным каналом деактивации состояния S_1 и объясняет невысокий квантовый выход эмиссии **HL** (2 %). Полученные результаты вносят вклад не только в понимание механизмов реакции фотопереноса протона в возбуждённом состоянии, но и открывают новые перспективы для дизайна ESIPT-флуорофоров нового поколения

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-13-00216, https://rscf.ru/project/21-13-00216/, https://rscf.ru/en/project/21-13-00216/, в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

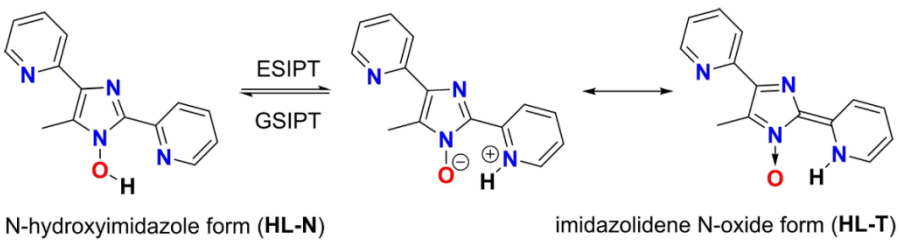


Рис. 1. *Процесс фотопереноса протона в **HL***

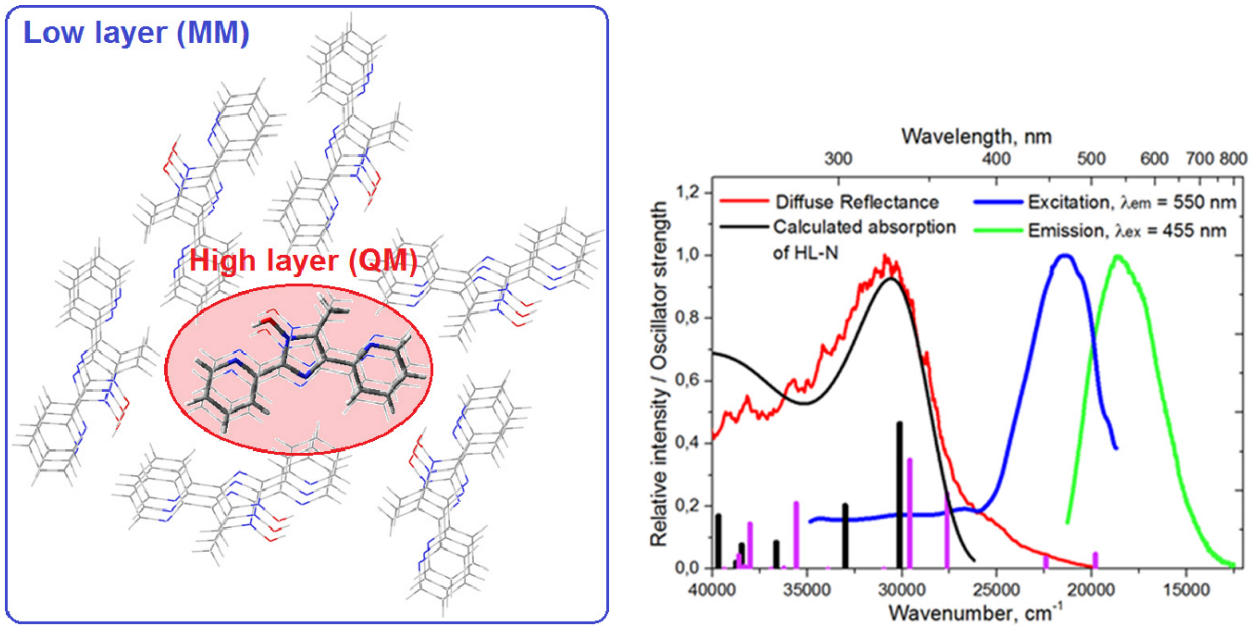


Рис. 2. *Слева: фрагмент кристаллической структуры **HL**, взятый для расчёта методом QM/MM. Слева: спектры диффузного отражения (красный), возбуждения (синий) и эмиссии (зелёный) **HL** при T = 300 K, расчётный спектр поглощения (чёрный)*

Список литературы

1. *Shekhovtsov N. A., Nikolaenkova E. B., Berezin A. S., Plyusnin V. F., Vinogradova K. A., Naumov D. Y., Pervukhina N. V., Tikhonov A. Y., Bushuev M. B. // ChemPlusChem., 2021. – V. 86. – P. 1436–1441.*

НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ФОТОКАТАЛИЗА

Е. С. Шремзер
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. К. П. Бирин

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20, esshremzer@edu.hse.ru

Порфирины благодаря своим уникальным электронным и окислительно-восстановительным свойствами представляют собой универсальные молекулы, которые могут найти свое применение в различных областях, начиная от материаловедения и заканчивая биомедициной. Наличие делокализованной π-системы позволяет порфиринам поглощать свет в видимой и ближней ИК-области спектра, а также участвовать в процессах переноса заряда и энергии. Эти свойства определяют их способность к генерации синглетного кислорода, в связи с чем порфирины находят свое применение в качестве фотокатализаторов в различных реакциях [1].

В настоящее время значительные усилия исследователей направлены на изучение влияния электронной структуры на фотофизические свойства расширенных порфиринов [2]. Модификация тетрапирольного макроцикла за счет расширения ароматической системы позволяет настраивать физико-химические свойства получаемых производных. Одним из способов возможной модификации является аннелирование порфиринов с различными гетероциклами, которое позволяет получить широкий ряд различных типов конденсированных систем.

Ранее нами была разработана синтетическая стратегия, позволяющая получать порфирины, аннелированные с 6-членными N-гетероциклами путем каталитического восстановления 2-нитро-3-аминопорфирина **1a** до 2,3-диаминопорфирина **2a** и его последующей конденсации с α-дикетонами [3]. На основе этого подхода, был

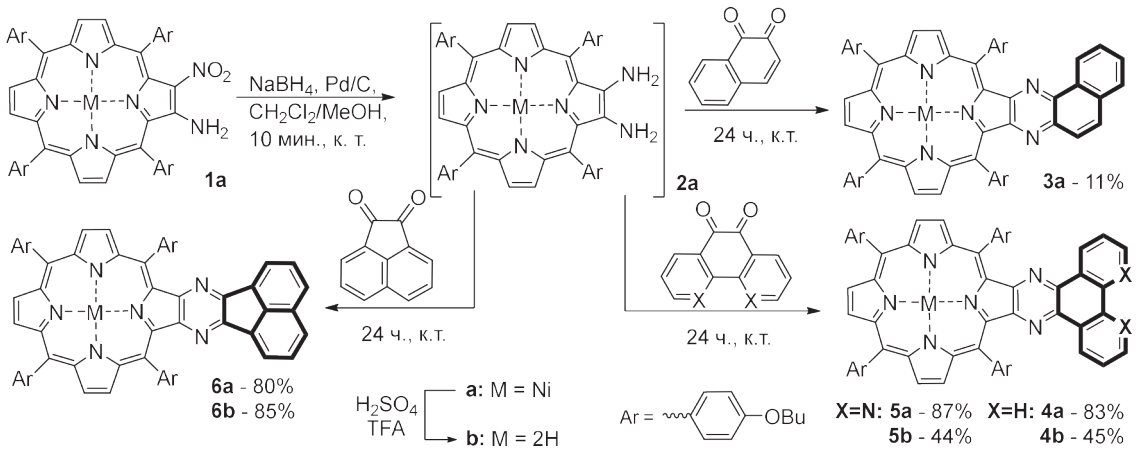
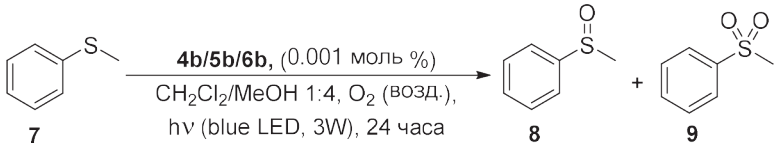


Схема 1. *Получение новых пиразин-аннелированных порфиринов и их металлокомплексов*

Таблица 1. Окисление тиоанизола в присутствии **4b–6b** за 24 ч



Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %	
		Сульфоксид **8**	Сульфон **9**
4b	100	98	2
5b	42	99	1
6b	54	99	1

получен ряд новых конденсированных систем **3a–6a** (Схема 1).

Было изучено влияние модификации макроцикла порфирина путем расширения ароматической системы на оптические свойства и, соответственно, электронное строение получаемых производных. Обнаружено, что для пиразин-аннелированных порфиринов **3a–6a** по мере расширения ароматической системы аннелированного фрагмента наблюдается нарастающий батохромный сдвиг полос поглощения относительно неаннелированного аналога до 35 нм, что указывает на смещение системы молекулярных орбиталей в шкале энергии.

Деметаллирование соединений **4a–6a**, позволило получить фотоактивные соединения **4b–6b** для дальнейшего изучения их фотокаталитических свойств. Анализ каталитической активности полученных свободных порфиринов **4a–6a** в реакции окисления тиоанизола **7** показал, что данные катализаторы проявляют высокую активность при малой загрузке катализатора (10^{-3} моль %), обеспечивая конверсию субстрата 42–100 %. Также для данных катализаторов наблюдается высокая селективность с преимущественным образованием целевого продукта – сульфоксида **8** (Таблица 1).

Таким образом, в результате работы показано, что расширение ароматической системы порфирина при аннелировании гетероцикла позволяет управлять фотофизическими характеристиками и эффективностью получаемых фотосенсибилизаторов.

Список литературы

1. *Zhou X. T. // Bioorganic Med. Chem. Lett., 2007. – Vol. 17. – № 16. – P. 4650–4653.*
2. *Sommer J. R. // Chem. Mater., 2011. – Vol. 23. – № 24. – P. 5296–5304.*
3. *Birin K. P. et al. // Dye. Pigment. Elsevier, 2018. – Vol. 156. – № January. – P. 243–249.*

ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ КАК ОСНОВА САМОСОБИРАЮЩИХСЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

М. К. Шуриков
Научные руководители – к.х.н., доцент ИШХБМТ П. С. Постников; к.х.н., доцент ИШХБМТ П. В. Петунин

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, проспект Ленина, 30, mks10@tpu.ru

Нитронил-нитроксильные 1 радикалы показали себя как молекулы, подходящие для применения в различных направлениях современной химической науки: начиная от спиновых меток [1] и заканчивая магнитными материалами [2]. В то же время, синтез мультиспиновых систем, структурных едениц таких материалов, является довольно трудоемкой задачей. По этой причине, мы предлагаем дизайн мультиспиновых систем на основе невалентных взаимодействий (в частности, с использованием галогенных связей [3]) в качестве альтернативы классическому органическому синтезу. Молекулы радикала, несущие в своей структуре фрагменты, способные учавствовать в таких взаимодействиях, смогут образовывать самособирающиеся мультиспиновые каркасы (Схема 1), что позволит избежать проведения синтеза образования ковалетной связи между ними.

В качестве структурной основы тектонов были выбраны пиридиновое кольцо и 1,4-дииодтетрафторбензол, широко используе-мые как акцептор и донор галогенной связи, соответственно [4].

По известной методике [5] было получено три изомера пиридинсодержащего нитронил-нитроксильного радикала (Схема 2).

Синтезированные вещества сокристаллизовывались с 1,4-дииодтетрафторбензолом. Увеличение соотношения донор-акцептор галогенной связи с 1 : 1 до 2 : 1 позволило получить кристаллы с галогенной связью по кислороду, что было показано на примере 3-пиридил-нитронил-нитроксильного радикала (Схема 3).

Нами было показано, что 2-пиридил-нитронил-нитроксильный радикал не образует подобных сокристаллов, а получаемые образцы содержат лишь кристаллы индивидуального

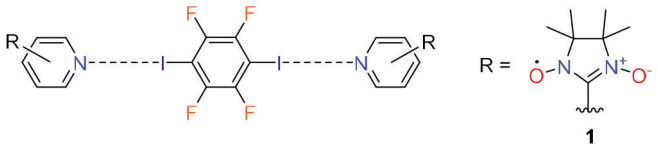


Схема 1. *Принцип построения мультиспиновой системы на основе галоген-ной связи*

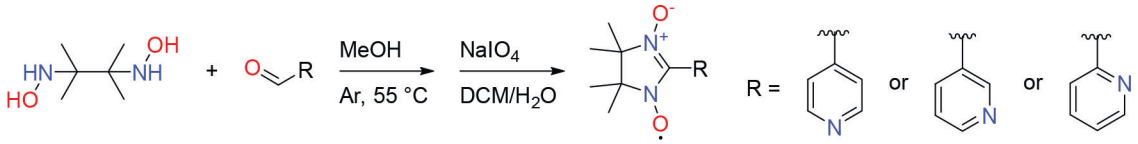


Схема 2. *Синтез нитронил-нитроксильного радикала*

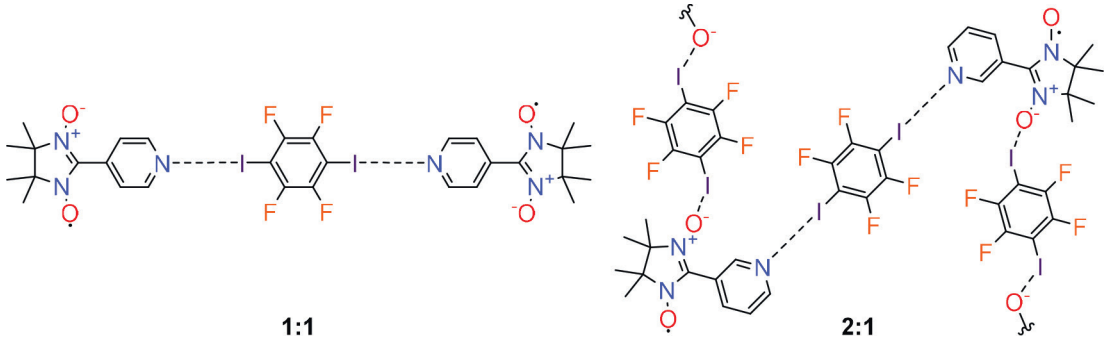


Схема 3. *Результаты сокристаллизации*

вещества. Предположительно, такой результат объясняется стерическими затруднениями молекулы радикала.

Таким образом, продемонстрирована возможность построения мультиспиновых систем на основе галогенных связей. Показано, что 2-пиридил-нитронил нитронил-нитроксильный радикал, в отличие от своих 3- и 4- изомеров, не способен формировать связь I···N. При этом, увеличивая количество донора, мы можем добиться формирования I···O связи, что было показано на примере 3-пиридил изомера.

Исследование проводится в рамках мегагранта по соглашению №075-15-2021-585 от 01.06.2021.

Список литературы

1. *Schmidt M. J. et al. // J. Am. Chem. Soc., 2014. – 136 (4). – 1238.*
2. *Petunin P. V. et al. // J. Am. Chem. Soc., 2021. – 143 (21). – 8164.*
3. *Resnati G. et al. // Pure Appl. Chem., 2013. – 85 (8). – 1711.*
4. *Resnati G. Halogen Bonding II Impact on Materials Chemis-try and Life Sciences. Heidelberg: Springer International Pub-lishing AG Switzerland, 2015. – 215 p.*
5. *Zhao M. et al. // Bioorg. Med. Chem., 2007. – 15 (8). – 2815.*

ДИАРИЛИОДОНИЕВЫЕ СОЛИ В КАЧЕСТВЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ АЦИЛПИРАЗОЛОВ

С. Н. Юнусова
Научный руководитель – д.х.н., доцент Д. С. Болотин
Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии
199034, spbu@spbu.ru

Галогенная связь (ГС) является одним из типов слабых взаимодействий, которые активно изучаются в последнее время. Галогенная связь характеризуется электростатическим притяжением между богатым электронами нуклеофилом и электрофильной областью на поверхности ковалентно связанного атома галогена, так называемой σ-дыркой. ГС представляет собой ценный инструмент в инженерии кристаллов и химии твердого тела, а в последние годы ГС изучаются в растворах и изучаются реакции с применением доноров ГС в каталитических реакциях. Большая часть работ направлено на изучение активации субстратов с помощью галогенной связи в классических органических превращениях, а также синтезу новых галогенсодержащих катализаторов.

В данной работе представлены исследования каталитической активности серии солей диарилиодиния, а также сравнительный анализ их каталитической активности с другими галогенсодержащими соединениями (DOI 10.1039/D0RA09640G). Для изучения каталитической активности серии диарилиодониевых солей была выбрана наиболее оптимальная модельная реакция. А именно, реакция получения N-ацилпиразолов из N-ацетилгидразидов и ацетилацетона (Схема 1). Спектроскопии ЯМР ^{1}H использова-

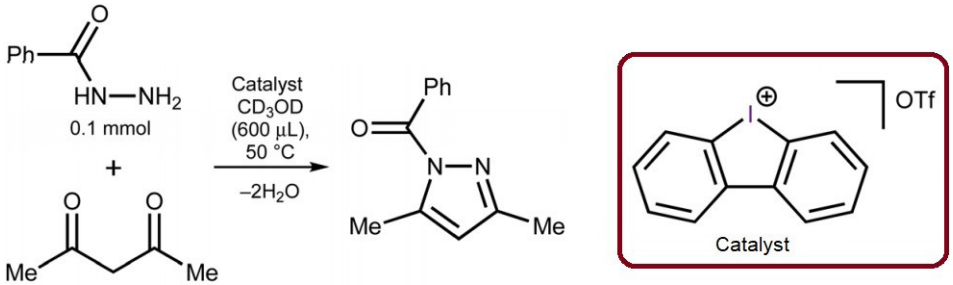


Схема 1. *Схема синтеза N-ацилпиразолов*

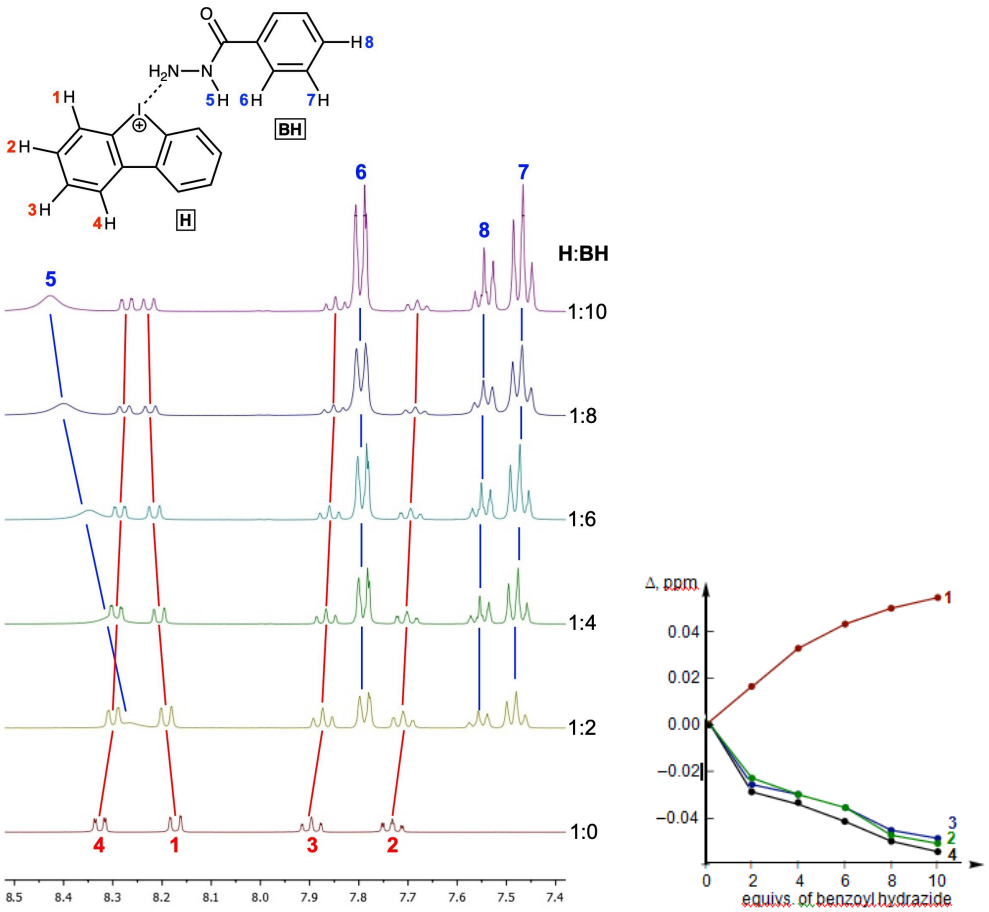


Рис. 1. *ЯМР ^{1}H-титрование катализатора бензоилгидразидом (слева). Изменение химических сдвигов протонных сигналов катализатора в результате титрования (справа)*

лась для мониторинга каталитической реакции. В ходе эксперимента установлено, что почти все исследуемые соли показали высокую каталитическую активность в модельной реакции.

Чтобы подтвердить связывание субстратов с катализатором, мы провели титрование методом ЯМР ^{1}H (Рисунок 1). В этих экспериментах разные количества ацетилацетона или бензоилгидразида (2, 4, 6, 8 или 10 экв.) добавляли к 1 экв. катализатора. Титрование бензоилгидразидом однозначно указывает на образование связи между субстратом и катализатором.

Используя данные ЯМР ^{1}H–титрование, были выполнены расчеты методом DFT для определения связывания соли диарилиодония с субстратами в растворе MeOH. Было выявлено, что каталитический эффект иодониевых солей объясняется электрофильной активацией карбонильной группы в ацетилацетоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №20-73-10013) и с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСХОДОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНА В РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНМЕТИЛКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ N-МАЛЕОПИМАРИМИДА ЛЕЙЦИНА К ФУЛЛЕРЕНУ В УСЛОВИЯХ БИНГЕЛЯ

А. Д. Языкбаева, А. Ф. Саттарова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Ю. Н. Биглова

ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет
Россия, Уфа, ул. Заки Валиди, 32, Yazykbaevaaygina22@mail.ru

Фуллерен и его производные обладают весьма ценными свойствами, благодаря чему их применяют в различных областях науки и жизни – в разработке биологически активных препаратов [1], различных устройств для нанотехнологии [2], также изучают их использование в качестве органических материалов для солнечных батарей [3]. Разработка различных методов получения новых метанофуллеренов и изучение их строения и свойств является актуальной задачей. Один из широко применяемых способов функционализации фуллерена – нуклеофильное циклопропанирование со стабилизированными карбанионами или реакция Бингеля [4].

В качестве модельной реакции был выбран синтез метанофуллерена (MF), получаемый при взаимодействия галогенметилкетонов на основе N-малеопимаримида лейцина (S-Hal, где Hal = I, F) с C_{60} в присутствии DBU (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен) (схема 1).

В данной работе, с применением метода ВЭЖХ, описанным в [5], исследовалось расходование фуллерена при температуре 10 °C для реакционных смесей с различными мольными соотношениями исходных реагентов (C_{60} : S-Hal : DBU 1 : 0,5 : 0,75; 1 : 1 : 1,5; 1 : 2 : 3,5; 1 : 4 : 6,5 моль : моль : моль). Исследование проводили на жидкостном хроматографе SHIMADZU LC-20 AT. Полученные результаты обрабатывались в пакете прикладных программ к хроматографическому оборудованию Shimadzu «LabSolutoins» [6]. Кинетические кривые расходования С60 представлены на рисунке 1.

Кинетические кривые расходования фуллерена при взаимодействии с галогенсубстратами закономерно демонстрируют (рис. 1), что при увеличении их мольных концентраций скорость процесса возрастает, при этом конверсия фуллерена наибольшая в случае использования I-субстрата.

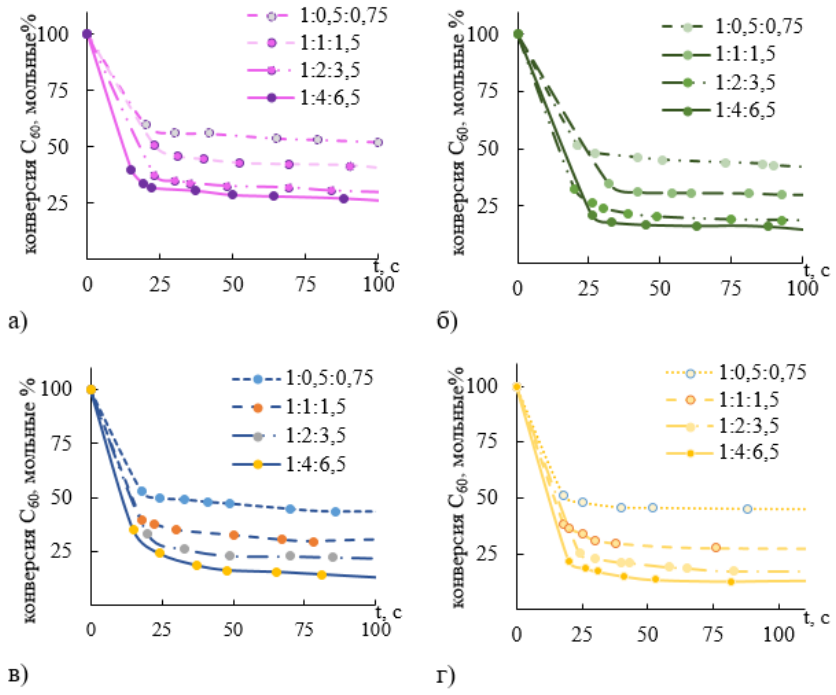
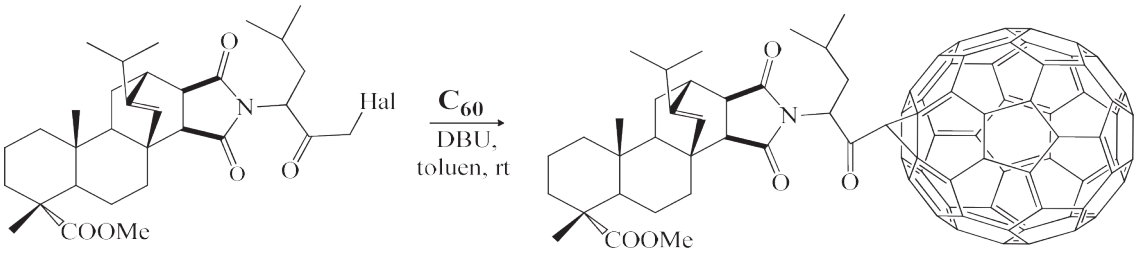


Рис. 1. *Кинетические кривые расходования C_{60} при T = 10 °C при взаимодействии с: а) Cl–; б) Br–; в) F–; г) I-метилкетоном*



S-Hal **MF**

Схема 1. *Взаимодействие галогенметилкетона (S-Hal, где Hal = Cl, Br, I и F) с фуллереном с образованием метанофуллерна (MF)*

Это исследование профинансировано Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ), проект № 20-33-90242\20.

Список литературы

1. *Kroto H. W. et al. // Nature, 1985. – V. 318. – № 6042. – P. 162–163.*
2. *Хведелидзе Л. Л. Перспективы использования нанотехнологий в биомедицине при лечении различных заболеваний // Научная перспектива, 2019. – С. 61.*
3. *Bosi S. et al // Eur. J. Med. Chem., 2003. – V. 38. – P. 913–923.*
4. *Bingel C. // Chem. Ber., 1993. – V. 126. – P. 1957–195.*
5. *Biglova Y. N. et al. // Int. J. Chem. Kinet., 2019. – V. 51. – № 5. – P. 311–320.*
6. *Barham J. P. et al. // J. Org. Chem., 2018. – V. 83. – №. 8. – P. 4348–4354.*

Секция 3 Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ЦЕЛЯХ НЕИНВАЗИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ И СОЦИАЛЬНО-ЗНАЧИМЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

А. З. Темердашев

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, TemerdashevAZ@gmail.com

В последние годы методы хроматомасс-спектрометрии (ХМС) играют все большую роль в клинической диагностике, поскольку обеспечивают не только высокую чувствительность, но и высокую селективность анализа. В отличие от ИФА, вероятность ложноположительных результатов при использовании ХМС существенно ниже, а результаты – воспроизводимее, что особенно важно при проведении скрининга в целях выявления заболеваний на ранних этапах.

Классическим примером эффективной работы методов хроматомасс-спектрометрии при проведении неинвазивной диагностики является определение стероидных гормонов в моче [1–4]. Экспрессность, высокая селективность и чувствительность позволили внедрить этот подход также и в практику лабораторий допинг-контроля, в результате чего «стероидный профиль» стал неотъемлемой частью так называемого «биологического паспорта» спортсмена. В последствии, данная методология получила развитие при реализации стероидомных подходов как для целевого, так и нецелевого скрининга, используемого для диагностики, в частности, онкологических заболеваний.

Однако наибольшее внимание в последние годы приковано к разработке методов ранней диагностики онкологических заболеваний, среди которых особое место занимает рак легких. В этом случае в качестве объекта исследований зачастую используется выдыхаемый воздух [5–8], отбираемый с целью определения летучих органических веществ и последующего поиска потенциальных биомаркеров. Основная сложность, в данном случае, заключается в необходимости предварительного многократного концентрирования пробы, а также отсутствии уникальных веществ-маркеров онкологических заболеваний. Последнее обстоятельство приводит к необходимости применения хемометрических подходов, таких как нейронные сети, деревья решений и другие, позволяющие работать с большими массивами данных.

В настоящем докладе представлены различные подходы неинвазивной диагностики социально-значимых заболеваний (в том числе – онкологических) с использованием различных техник пробоотбора и пробоподготовки с последующим анализом полученных данных с использованием хемометрических методов анализа для проведения классификационного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-13-20018).

Список литературы

1. *Iannone M. // J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci., 2020. – V. 1155. – 122280.*
2. *Poho P. // J. Chromatogr. A., 2019. – V. 1598. – P. 175–182.*
3. *Gaudl A. // J. Chromatogr. A., 2016. – V. 1464. – P. 64–71.*
4. *Virus E. D. // Rapid Commun Mass Spectrom, 2015. – V. 29. – P. 1779–1788.*

5. *Marzorati D. // J. Breath Res., 2019. – V. 13. – 034001.*
6. *Ratiu I. A. // J. Clin. Med., 2020. – V. 10. – P. 32–37.*
7. *de Lacy Costello B. // J. Breath Res., 2014. – V. 8. – 014001.*
8. *Buszewski B. // Biomed. Chromatogr, 2007. – V. 21. – P. 553–566.*

ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА. ИХ РОЛЬ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

А. Р. Цыганкова

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
Россия, г. Новосибирск, Пр. Ак. Лаврентьева, 3

ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
Россия, г. Новосибирск, Пирогова, 2, alphiya@yandex.ru

Химический анализ – это сложная система, основанная на совокупности физико-химических методов, применение которых нацелено на определение химического состава соединений или их смесей – объектов анализа (ОА). В настоящее время в основе описанной системы лежат автоматизированные современные методы анализа, погрешность которых в условиях повторяемости зачастую не превышает 1 % отн. (с учётом погрешности средства измерения). Однако не следует ожидать, что общая погрешность результатов измерения будет близкой к указанной величине. Погрешность результатов измерения будет зависеть от средства измерения, методики пробоотбора, методики пробоподготовки, процедуры получения первичных данных (например, инструментальный анализ) и метрологической обработки результатов [1]. Рассмотрим более подробно роль методик пробоотбора и пробоподготовки для ОА различной природы.

Основная цель пробоотбора – это обеспечение представительности пробы, которая идёт непосредственно на анализ (средней пробы). При этом важно учитывать следующие факторы: предыстория ОА; возможность потери аналита при хранении ОА; агрегатное состояние; химические и физические свойства; неоднородность; допустимая погрешность при оценке содержания аналита. Пробоподготовка также может оказать существенное влияние на погрешность анализа. Идеальная пробоподготовка позволяет полностью перевести аналит в необходимую для последующего метода анализа форму присутствия; устранить или нивелировать возможные матричные влияния; исключить потерю аналита или загрязнение из используемых рекативов/посуды/окружающей среды.

В докладе будет подробно освещены различные вида ОА; методики пробоотбора в зависимости от агрегатного состояния и методы пробоподготовки для объектов различной природы.

Список литературы

1. *Карпов Ю. А. Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 143 с.*

ПРИНЦИПЫ ПЛАЗМОННЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

А. А. Аверкиев, Р. Д. Родригес, Е. С. Шеремет
Научный руководитель – PhD, профессор ИШХБМТ Р. Д. Родригес

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, aaa75@tpu.ru

Фотохимические процессы, происходящие на поверхности освещенных металлических наночастиц демонстрируют выдающуюся эффективность каталитических реакций и могут обеспечить новые стратегии и возможности применения катализаторов на основе использования

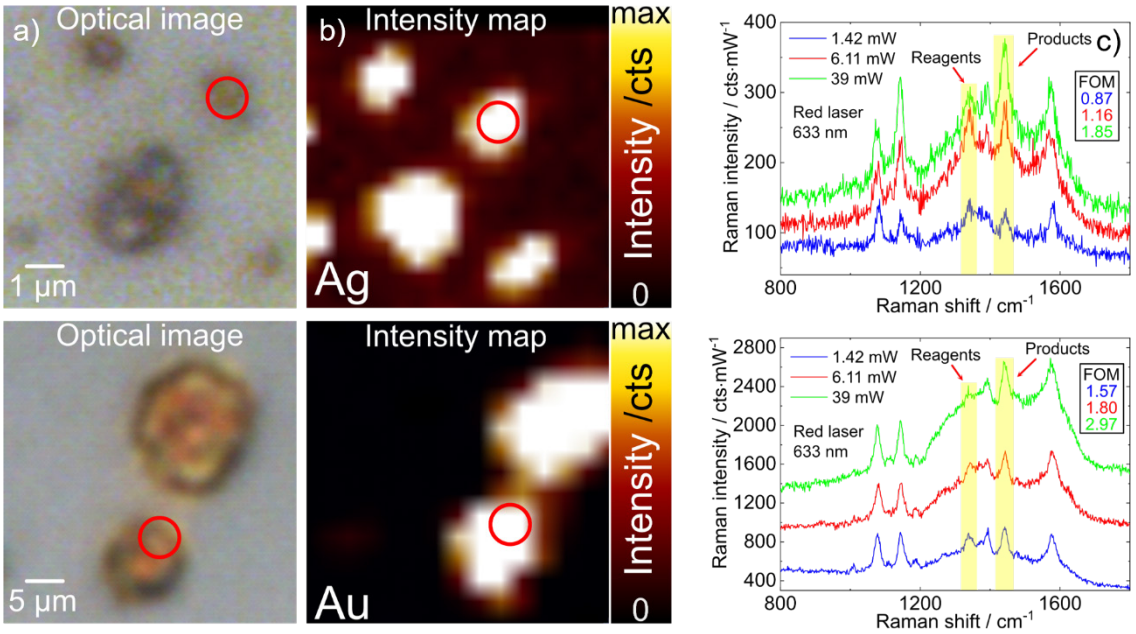


Рис. 1. *a) Оптические изображения серебряных и золотых частиц, помещённых на кремниевую подложку, на которые осаждены молекулы 4-NBT. b) Карты интенсивности КР спектров для областей с серебряными и золотыми частицами. c) Интенсивности спектров КР, полученные из указанных областей для серебряных/золотых частиц, покрытых монослоем молекулы 4-NBT при трех различных показателях плотности мощности лазерного излучения.*

света для возбуждения химических трансформаций, потребляющих гораздо меньше энергии, чем при использовании обычных катализаторов [1, 2]. Понимание точного физического механизма плазмонного фотокатализа необходимо для управления химическими реакциями, что делает возможными такие концепции, как создание нанофотореакторов, наногенераторов водорода и систем по очистке воздуха/воды, разложению пестицидов. Высокоэнергетичные, или «горячие» электроны играют важную роль в данных типах процессов, а именно фононный нагрев в сравнении с электронным вкладом остается спорным вопросом [3]. В данной работе показано исследование стандартной фотокаталитическаой системы, которое демонстрирует, что движущей силой являются термические горячие носители заряда.

Используя фотокаталитическую реакцию системы с самособирающимися монослоями молекул 4-нитробензолтиола (4-NBT) в качестве эталона фотокаталитической активности, исследованной методами плазмонной спектроскопии на наноструктурах золота и серебра, было обнаружено, что возбуждение поверхностного плазмонного резонанса является вторичным для достижения высокой эффективности, в то время как плазмонный нагрев, время воздействия лазерного излучения, материал частиц и плотность мощности излучения являются в большей степени доминирующими факторами, способствующими увеличению фотокаталитической активности и селективности.

В частности, исследование влияния различных уровней плотности мощности демонстрирует, что имеются существенные отличия в зависимости от используемого материала. Так, при использовании золотых плазмонных частиц наблюдаются достаточно интенсивные спектры комбинационного рассеяния даже при малых значениях мощности, однако при увеличении мощности можно наблюдать более быстрое приближение молекул 4-NBT к разложению, в то время как для серебряных наночастиц этого не происходит. При этом, стоит отметить относительно невысокий уровень интенсивности спектров комбинационного рассеяния (КР). Такую тенденцию можно отнести к разным длинам свободного пробега электрона, а также к различию в положении уровня Ферми для золота и серебра

Наши результаты от макро- до наномасштаба показывают, что фототермический нагрев и перенос электронов присутствуют и являются фундаментальными в фотокаталитическом преобразовании молекул 4-NBT и подобными им на поверхности плазмонных частиц.

Список литературы

1. *Liu J., Ma N., Wu W. & He Q. Recent Progress on Photocatalytic Heterostructures with Full Solar Spectral Responses. Chem. Eng. J. 393, 124719 (2020).*
2. *Tan L. L., Wei M. & Shang L. Cucurbiturils-Mediated Noble Metal Nanoparticles for Applications in Sensing, SERS, Theranostics, and Catalysis. Adv. Funct. Mater. (2020).*
3. *Baumberg J. J. Hot electron science in plasmonics and catalysis: what we argue about. Faraday Discuss. 214, 501–511 (2019).*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-НАФТОХИНОНА НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

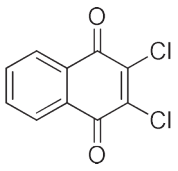
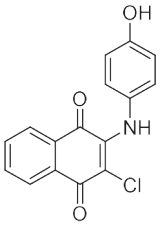
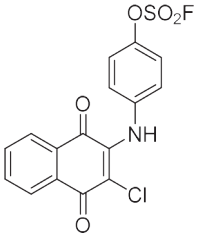
Н. В. Асеева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е. И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034, г. Томск, пр. Ленина 43а, natali.shkuratova@mail.ru

За последнее десятилетие из природных источников выделен ряд новых производных 1,4-нафтохинона и синтезированы новые химические соединения на их основе с разнообразными структурными особенностями. У этих соединений обнаружены кардиопротекторные, антиишемические, гепатопротекторные, нейропротекторные и некоторые другие новые свойства; установлена их роль в защите от нейродегенеративных заболеваний [1]. Более подробно изучена их противовоспалительная, противомикробная и противоопухолевая активность; обнаружены новые, ранее неизвестные внутриклеточные молекулярные мишени и механизмы действия. Некоторые соединения этого класса уже используются в качестве лекарственных препаратов, а некоторые вещества могут быть использованы в качестве биохимических инструментов и зондов для неинвазивного выявления патологических участков в клетках и тканях при инфаркте миокарда и нейродегенеративных заболеваниях с использованием современных методов молекулярной визуализации [1]. Фармакологическая активность и механизмы действия

Таблица 1. Значения потенциалов анодных и катодных пиков исследуемых производных 1,4-нафтохинона

Вещество	Структурная формула	Функциональная группа	Епа, В	Епк, В	ΔЕ, В
NQ		хиноидная	0,38	–0,33	0,05
NQ1		иминогруппа	–0,53	–0,69	0,16
		хиноидная	0,66	0,15	0,51
		гидроксильная	–0,1	–	–
NQS		иминогруппа	–0,38	–0,3	0,08
		хиноидная	0,38	0,1	0,28

1,4-нафтохинонов связаны с их окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами и могут модулироваться прямым добавлением замещения к кольцу 1,4-нафтохинона. В связи с этим нафтохиноны и их производные вызывают интерес для многих областей исследования.

В данной работе были исследованы электрохимические свойства 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона ((NQ) торговое название Дихлон; фунгицид, применяющийся в сельском хозяйстве для протравливания семян), а также синтезированных на его основе веществ (обладающих цитотоксическими свойствами). А именно 2-хлор-3-((4-гидроксифенил) амино)-1,4-нафтохинона (NQ1) и 4-((3-хлор-1,4-нафтохинон-2-ил) амино) фенилсульфофторидата (NQS) методом циклической вольтамперометрии на импрегнированном графитовом электроде (ИМГЭ).

Растворы исследуемых веществ были приготовлены в диметилформамиде (ДМФА). В качестве фонового электролита использовали предварительно подкисленный 0,1 М соляной кислотой спиртовой раствор 0,1 М $NaClO_4$ (pH 4,0). Регистрацию циклических вольтамперограмм проводили при следующих условиях: рабочий диапазон потенциалов от –1,0 до 1,5 В, скорость сканирования потенциала 100 мВ/с. Результаты, полученные в ходе эксперимента, отображены в таблице 1.

Полученные данные говорят о том, что эти соединения обладают хорошей окислительно-восстановительной способностью, что в свою очередь дает возможность спрогнозировать их поведение в биологических средах

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022 и РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

Список литературы

1. *Gemili M. // Journal of Molecular Structure. Novel highly functionalized 1, 4-naphthoquinone 2-iminothiazole hybrids: Synthesis, photophysical properties, crystal structure, DFT studies, and anti (myco) bacterial/antifungal activity, 2019. – V. 1196. – P. 536–546.*
2. *Aminin D., Polonik S. // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1, 4-Naphthoquinones: Some biological properties and application, 2020. – V. 68. – № 1. – P. 46–57.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕ

О. А. Баженова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, BAZHENOVA2108@mail.ru

В современном мире активно развиваются исследования в области наноструктрурированных металлосодержащих систем, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами. Синтез наночастиц (НЧ) серебра в полимерных матрицах дает возможность создания материалов нового поколения, обладающими оптическими, магнитными и электрическими свойствами, вызванными высокоразвитой поверхностью.

Наночастицы серебра обладают хорошей реакционной способностью, подвергаются быстрому окислению и легко агрегируют в растворах, что может отражаться на их стабилизации, поэтому важно уделять внимание выбору структуры стабилизирующего агента. В процессе получения наночастиц в полимерных матрицах, природа и структура матрицы влияет не только на стабилизацию, но и на локализацию и непосредственное формирование размера частиц.

В представленной работе для образования НЧ серебра в качестве твердого носителя были предложены пластинки полиметакрилата. Оптические свойства которого отлично совмещаются с его технологическими свойствами, что приводит к получению из полиметакрилата оптически прозрачных пластин с высоким пропусканием.

Синтез полиметакрилатной матирицы проводили в лабораторных условиях. Полимеризация метакриловых мономеров имеет ради-

Рис. 1. *Схема иммобилизации наночастиц серебра в ПММ*

кальный характер и проходит под действием факторов, которые инициируют рост радикалов. Из полученных пластин толщиной 0,5–0,6 мм вырезали образцы нужного размера.

Получение наночастиц в ПММ проводили путем иммобилизации Ag^+ из водного раствора $AgNO_3$ за счет координации ионов серебра сложноэфирными группами, приводящими к образованию структур ROC=O···Ag^+···O=COR [1], с последующим их восстановлением в ПММ. Для этого в водный раствор нитрата серебра опускали пластины ПММ и перемешивали в течении 2–4 минут, затем доставали и подсушивали между листами фильтровальной бумаги. Далее проводили восстановление серебра в ПММ тремя способами: химическим, термическим и фотовосстановлением (Рис.1). Самым простым и легко воспроизводимым способом является термическое восстановление наночастиц серебра в ПММ при температуре 140 °С в течении 5–20 минут.

На рисунке 1 представлен спектр поглощения частиц серебра, полученный термическим восстановлением. После восстановления наблюдаем интенсивную полосу поглощения на длине волны 420 нм, что обусловлено наличием поверхностного плазмоного резонанса.

Были исследованы сенсорные и антибактериальные свойства НЧ серебра в ПММ. Сенсорные свойства были изучены на возможности наночастиц к быстрому окислению, которое приводит к ослаблению интенсивности окраски НЧ серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-23-00590).

Список литературы

1. *Толстов А. Л., Лебедев Е. В. // Теоретическая и экспериментальная химия, 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 199–211.*

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ТОРГОВЫХ МАРОК ШАМПУНЕЙ

Ю. С. Басова, А. В. Головин, Ю. В. Маврова, Т. Савина, М. А. Смага
Научный руководитель – к.б.н., доцент Л. Н. Скрыпник

Институт живых систем
ФГАОУ ВО Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта
город Калининград, улица Университетская, 2, abisls@kantiana.ru

Сегодня шампуни – это одни из самых употребляемых косметических продуктов, к которым предъявляются самые высокие требования [1]. Для выбора наиболее качественного и безопасного товара необходимо быть уверенным в его составе, поэтому исследование шампуней по физико-химическим показателям является одной из актуальных проблем в области химической экспертизы.

Целью настоящей работы стало исследование ряда физико-химических показателей: pH, пенообразующая способность и устойчивость пены, массовая доля хлоридов – в торговых марках мужских (образцы № 1–3), детских (образцы № 4–6) и женских (образцы № 7–9) шампуней.

Определение водородного показателя pH проводили согласно ГОСТ 29188.2-2014, массовой доли хлоридов – согласно ГОСТ 26878-86 (СТ СЭВ 5186-85), определение пенного числа и устойчивости пены – согласно методике, описанной в [2].

Результаты анализа приведены в Таблице № 1. Определения проводились в трехкратной повторности. Статическая обработка данных проводилась по критерию Стьюдента при $p = 0,95$.

Отклонений от норм ТР ТС 009/2011 (pH 3,5–8,5) у исследуемых образцов по pH обнаружено не было. Водородный показатель всех образцов находился в слабокислой среде (от 4,13 до 6,34), что соответствует естественному балансу кожи. У образцов № 2–4, № 6 и № 9 были отмечены отклонения от требований ГОСТ 31696-2012 (pH 5,0–8,5). Необходимо обратить внимание, что наименьшее значение pH характерно для мужских шампуней. Все образцы, кроме № 4, проявляли пенообразующую способность, удовлетворяющую требованиям ГОСТ 31696-2012 (не менее 100 мм). При исследовании устойчивости пены выявлено, что требованиям ГОСТ 31696-2021 (не менее 0,8) не соответствовал образец № 6. Наибольшее пенное число было обнаружено для мужских и женских шампуней. Устойчивость пены для всех изучаемых образцов достоверно не различалась. Превышение норм ГОСТ Р 52345-2005 (более 6 %) по содержанию хлоридов ни в одном из изучаемых образцов не было обнаружено. Стоит отметить, что в среднем наибольшее содержание хлоридов наблюдалось в образцах мужских шампуней, в детских и женских шампунях массовая доля хлоридов была примерно одинаковой.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что мужские, женские и детские шампуни отличаются по ряду физико-химических показателей. Так, для женских и детских шампуней наблюдается тенденция наиболее щадящих значений показателей качества, а для мужских шампуней – наиболее жесткие показатели, что объясняется особенностями кожи головы мужчин: активная работа сальных и потовых желез, более плотная структура кожи.

Таблица 1. Сводная таблица результатов исследования

Образец		pH	Пенное число, мм	Средняя устойчивость пены	Массовая доля хлоридов, %
Мужские шампуни	1	5,70 ± 0,01	146 ± 7	0,8 ± 0,04	1,54 ± 0,04
	2	**4,80 ± 0,02**	130 ± 4	0,9 ± 0,09	1,78 ± 0,01
	3	**4,13 ± 0,01**	116 ± 8	0,9 ± 0,07	1,84 ± 0,01
Детские шампуни	4	**4,91 ± 0,01**	**91 ± 4**	0,9 ± 0,03	0,88 ± 0,03
	5	6,34 ± 0,03	131 ± 3	0,8 ± 0,04	1,95 ± 0,04
	6	**4,60 ± 0,03**	128 ± 4	**0,7 ± 0,02**	1,45 ± 0,04
Женские шампуни	7	6,01 ± 0,02	155 ± 9	0,9 ± 0,09	1,62 ± 0,14
	8	5,01 ± 0,04	130 ± 4	0,8 ± 0,02	0,76 ± 0,01
	9	**4,47 ± 0,01**	131 ± 7	0,8 ± 0,08	1,78 ± 0,06

Список литературы

1. *Пак В. В., Неуструева А. С. // Научный электронный журнал Меридиан, 2020. – № 9. – С. 96–98.*
2. *Лыгин С. А., Нуртдинова Р. Р. // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2015. – № 6–1. – С. 24–29.*

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ В ИССЛЕДОВАНИИ [4,5-e]БЕНЗО[1,2-c;3,4-c']ДИФУРОКСАНА И С-НИТРОИМИДАЗО[4,5-e]БЕНЗО[1,2-c;3,4-c']ДИФУРОКСАНА

С. Ю. Белоусов, М. Е. Кобякова
Научные руководители – к.х.н., руководитель НИЛ органического синтеза Т. Н. Кудрявцева; д.х.н., профессор В. Л. Королев

ФГБОУ ВО «Курский государственный университет»
Россия, г. Курск, ул. Радищева33, kobyakova.masha@inbox.ru

Бензофуроксаны и их производные рассматриваются как в качестве энергоёмких материалов [1, 2], так и в качестве биологически активных веществ с широким спектром фармакологического действия [3, 4]. В данной работе будет рассмотрено установление параметров кристаллических решёток имидазо[4,5-e]бензо[1,2-c;3,4-c']дифуроксана (1), а также продукта его нитрования С-нитроимидазо[4,5-e]бензо[1,2-c;3,4-c']дифуроксан (2), способ получения которого описан в патенте РФ №2700931 [5].

В качестве метода исследования была выбрана рентгеновская порошковая дифрактометрия.

Рентгеноструктурные исследования образцов имидазо[4,5-e]бензо[1,2-c;3,4-c']дифуроксана и С-нитроимидазо[4,5-e]бензо[1,2-c;3,4-c'] дифуроксана проводили с помощью рентгеновского дифрактометра марки MiniFlex II, оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом (λ=15,4059 нм, U=30 кВ, I=15 мА).

Полученные порошковые дифрактограммы обработаны в программе EXPO2014 [6].

Индицирование пиков на полученных дифрактограммах проводили методами TREOR90 [7, 8] и N-TREOR09[9]. При уточнении положений пиков и параметров профиля использовалась профильная функция Pearson VII.

Как для имидазо[4,5-e]бензо[1,2-c;3,4-c'] дифуроксана так и для С-нитроимидазо[4,5-e] бензо[1,2-c;3,4-c']дифуроксана получены результаты с достаточно высоким значением показателя качества индицирования FOM(M20) > 10. По результатам индицирования определен тип сингонии кристаллической решетки (орторомбическая), группа симметрии, параметры элементарной ячейки. Для соединения (1): a=9,632, b=13,779, c=6,677, α= β= ɣ=90, V=886,1, симметрия Pmmm. Для соединения (2): a=11,552, b=16,577, c=5,601, α= β= ɣ=90, V=1072,5, симметрия Pmmm.

Список литературы

1. *Pepekin V. I., Korsunskii B. L., Matyushin Yu. N. // Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2008. – Vol. 44. – № 1. – P. 110–114.*
2. *Makhova N. N., Godovikova T. I., Ovchinnikov I. V., Kulikov A. S.; Arnautova E. A., Pivina T. S. Proceedings of 28th Annual International Conference of ICT. Karlsruhe, 1997. – P. 69.*
3. *Алексеев А. А. Дисс.… канд. фарм. наук. – Москва, 2015.*
4. *Граник В. Г., Григорьев Н. Б. Оксид азота (NO). Новый путь к поиску лекарств; «Вузовская книга». – Москва, 2004. – 360 с.*
5. *Королев В. Л., Меркулова Н. Л., Даниленко В. М., Пивина Т. С., Лоторев Д. С., Кудрявцева Т. Н. Патент №2700931 РФ – №2019105933 заявл. 03.03.2019 опубл. 24.09.2019 Бюл. № 27. – 3 с.*
6. *Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. // J. Appl. Cryst., 2013. – № 46. – P. 1231–1235.*
7. *Werner P.-E. // Z. Krist., 1964. – № 120. – P. 375–387.*
8. *Werner P.-E., Eriksso L., Westdahl M. // J. Appl. Cryst., 1985. – № 18. – P. 367–370.*
9. *Altomare A., Campi G., Cuocci C., Eriksson L., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Werner P.-E. // J. Appl. Cryst., 2009. – № 42. – P. 768–775.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ИММУНОСЕНСОР ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВАКЦИНЫ

Е. А. Бескровных
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Дорожко
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, eab62@tpu.ru

Согласно ГФ XIV (ФС.3.3.1.0029.15) для оценки качества вакцины против гепатита А (ВГА) определяют наличие IgG к ВГА у животных (мышей и кроликов) в рамках исследования иммуногенности вакцины.

Для определения IgG в современной лабораторной практике используют иммуноферментный анализ (ИФА), основанный на определении комплекса антиген-антитело с использованием ферментных конъюгатов. Однако неустойчивость, необходимость в применении специального субстрата, небольшой срок хранения ферментных маркеров вынуждают разрабатывать более совершенные метки для иммунобиологических методов [1].

Впервые был разработан дешевый и чувствительный твердофазный электрохимический сенсор на основе SPE-электродов, для задачи определения IgG кроликов в рамках исследования иммуногенности вакцины против ВГА. В работе использован конъюгат, меченный коллоидным золотом, обладающим уникальными биофизическими свойствами, дешевизной и биосовместимостью. В ходе исследований было выявлено, что электрохимическое окисление/восстановление золота невозможно вследствие пассивации поверхности электрода белками. Для усиления сигнала золота было использовано каталитическое восстановление меди на наночастицах золота конъюгата с восстановлением коферментом НАДН [2].

В исследовании использован коммерческий конъюгат AuSpA – стафилококковый белок А натуральный, меченный коллоидным золотом (Sigma-Aldrich, Германия). На первом этапе готовый антиген к ВГА был нанесен на поверхность рабочих электродов в объеме 20 мкл и помещен в холодильную камеру на сутки для адсорбции белка на поверхности. В качестве блокатора свободных мест связывания был нанесен 0,05 % раствор бычьего сывороточного альбумина в объеме 50 мкл и оставлен на 40 минут при комнатной температуре. На следующем этапе поверхность электродов была модифицирована предварительно очищенными IgG кролика против ВГА (K^+) и IgG против клещевого энцефалита (КЭ) (K^-) по 20 мкл. Инкубация проводилась при 4 °С 16 часов. Последним этапом было нанесение готового биоконъюгата AuSpA и его инкубация при комнатной температуре в течение 4 часов. После каждого этапа инкубации биологического слоя электрохимического иммуносенсора проводилась двукратная отмывка раствором ФСБ с pH = 6,86. Для усиления сигнала золота медью на поверхность рабочих электродов поочередно наносилось 25 мкл раствора сульфата меди 0,01 М и 100 мкл раствора НАДН 0,01 М, а по истечении 20 минут была проведена двукратная отмывка электродов $H_2O_{дист}$. Регистрацию тока меди проводили на приборе PalmSens (Нидерланды). Фоновый электролит – раствор хлорида калия 0,02 М и соляная кислота 1 М в общем объеме 200 мкл. Сигнал меди регистрировали методом анодной вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от –0,4 до +1,0 В при времени накопления – 60 с и потенциале накопления –0,8 В. Скорость развертки потенциала составила 100 мВ/с. Полученные вольтамперограммы для K^- и K^+ контрольных образцов приведены на рисунке 1.

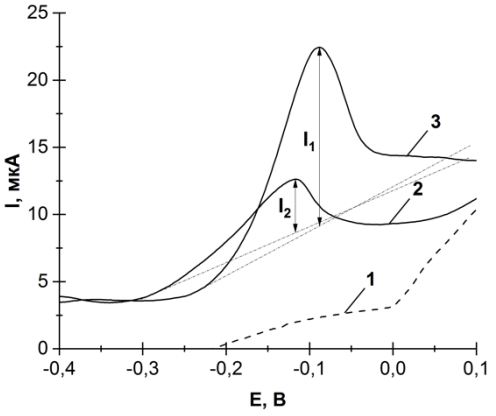


Рис. 1. *Анодные вольтамперограммы меди (II) в фоновом электролите 0,1 М HCl + 0,02 М KCl (1) для K^- (2) и K^+ (3) контрольных образцов. $E_н = –0,8$ В, $t_н = 60$ с., $\upsilon = 100$ мВ/с*

Согласно данным рисунка интенсивность токов окисления меди в положительных образцах в ≈3,4 раза больше ($I_1 = 13,332$ мкА) чем в отрицательных контрольных образцах ($I_2 = 3,969$

мкА). Таким образом, разработан вольтамперометрический иммуносенсор, который позволяет регистрировать более интенсивные сигналы для положительных образцов, чем для отрицательных. При дальнейшей доработке данный сенсор может быть альтернативой ИФА IgG по дешевизне, чувствительности и времени, затраченному на анализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ № 19-53-26001 и ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022.

Список литературы

1. *Христунова Е. П. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2020. – Т. 63. – № 4. – С. 28–33.*
2. *Shlyahovsky B. // Small, 2005. – V. 1. – № 2. – P. 213–216.*

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ ТОКОПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В. Богословский
Научный руководитель – д.х.н., профессор ИШПР Г. Б. Слепченко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vmb3@tpu.ru

Несмотря на подавляющее доминирование традиционных методов определения органических и неорганических элементов для здоровья и экологии, в последние годы все более широкое распространение получили электрохимические подходы. Это связано с тем, что возросли потребности в аналитическом контроле объектов окружающей среды, фармацевтических препаратов и биологических объектов, что вынуждает химиков-аналитиков решать новые трудности в разработке высокочувствительных электрохимических сенсоров и методик на их основе. При изготовлении модифицированных электродов особое внимание уделяется возможности их применения для быстрого и селективного определения большого количества органических соединений в различных объектах.

Предложен новый подход разработки универсальных электрохимических сенсоров для определения широкого ряда органических веществ, таких как водорастворимые витамины (B1, B2 и C), пестицидов (на примере п-нитрофенола) и лекарственных субстанций (на примере ловастатина). Для создания сенсора нами использованы такие модификаторы, как мезопористый углерод, микропористый углерод, углеродные нанотрубки и нанопорошки оксидов металлов. Разработан способ поверхностного модифицирования существующих сенсоров, основанный на методе drop casting. В растворенную полимерную матрицу поливинилиденфторида добавляется модификатор в виде многостенных углеродных нанотрубок, мезопористого углерода или нанопорошков оксидов металлов. В ходе экспериментов было выяснено влияние типа и концентрации модификаторов на чувствительность электрохимического сенсора. На основании патентного, литературного обзоров и экспериментальных данных были составлены следующие перспективные композиции:

- многостенные углеродные нанотрубки + мезопористый углерод;

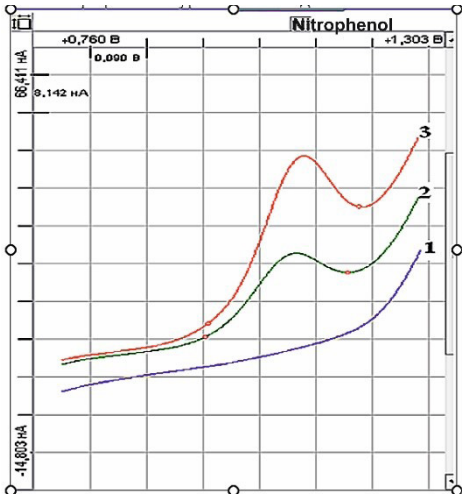


Рис. 1. *Вольтамперограммы п-нитрофенола (C = 0,2 мг/дм³) на различных электродах: 1 – фон 0,1 М NaOH, 2 – графитовый электрод, 3 – электрохимический сенсор*

• многостенные углеродные нанотрубки + нанопорошок оксида меди и оксида цинка;

Исследования показывают, что за счёт модифицирования поверхности уменьшаются краевые эффекты и увеличивается эффективная поверхность графитового электрода.

Исследования по возможности вольтамперометрического определения выбранных веществ проведены на модифицированном графитовом электроде. Изучены зависимости высоты аналитического сигнала определяемых органических веществ от основных параметров: потенциала и времени электронакопления, состава и pH фонового электролита. Для примера на рисунке представлены вольтамперограммы п-нитрофенола на графитовом электроде и разработанном электрохимическом сенсоре на фоне 0,1 М NaOH. Как видно из графика, электрохимический сенсор, изготовленный на основе графитового электрода, при потенциале накопления –1,0 В позволяет определять п-нитрофенол на уровне $7 \cdot 10^{-9}$ г/дм^3.

Таким образом, предложенный способ модифицирования поверхности графитовых электродов различными композиционными токопроводящими материалами, позволяет повысить чувствительность электрода.

Определены условия вольтамперометрического обнаружения ряда органических химических веществ.

Работа выполнена при поддержке программы развития ТПУ «Приоритет-2030» (проект № «Приоритет-2030-НИП/ИЗ-011-0000-2022»).

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

С. К. Брагина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, rector@tsu.ru

Глюкоза является основным источником энергии и регулирует работу внутренних органов и систем организма. Глюкоза может быть синтезирована самим организмом, главным образом в печени, или поступать в организм с пищей, богатой углеводами. Повышение или понижение уровня глюкозы в крови может привести к появлению и развитию серьезных заболеваний, поэтому необходимо осуществлять надлежащий контроль её содержания в пищевой продукции. Таким образом, актуальной задачей является разработка удобных и экспрессных методов контроля содержания глюкозы, которые будут обладать высокой чувствительностью и воспроизводимостью.

Широкое распространение среди современных методов определения глюкозы получил глюкозооксидазный метод [1], в основе которого лежит реакция окисления глюкозы кислородом воздуха под действием фермента глюкозооксидазы:

$$\text{глюкоза} + O_2 + H_2O \rightarrow \text{глюконовая кислота} + H_2O_2.$$

Количество пероксида водорода, выделившегося при окислении глюкозы под действием глюкозооксидазы, прямо пропорционально исходной концентрации глюкозы, вступившей в реакцию. Для определения выделившегося пероксида водорода используют окислительно-восстановительные реакции с различными реагентами. В последнее время большое внимание уделяется использованию в качестве хромогенного агента наночастиц серебра (НЧ Ag) [2], это обусловлено наличием эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР), который проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра. В результате окисления НЧ Ag пероксидом водорода до ионов серебра наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения ППР.

В работе представлен колориметрический сенсор для определения глюкозы глюкозооксидазным методом с использованием НЧ Ag, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу (ПММ).

Полиметакрилатная матрица – прозрачный полимерный материал, полученный методом ра-

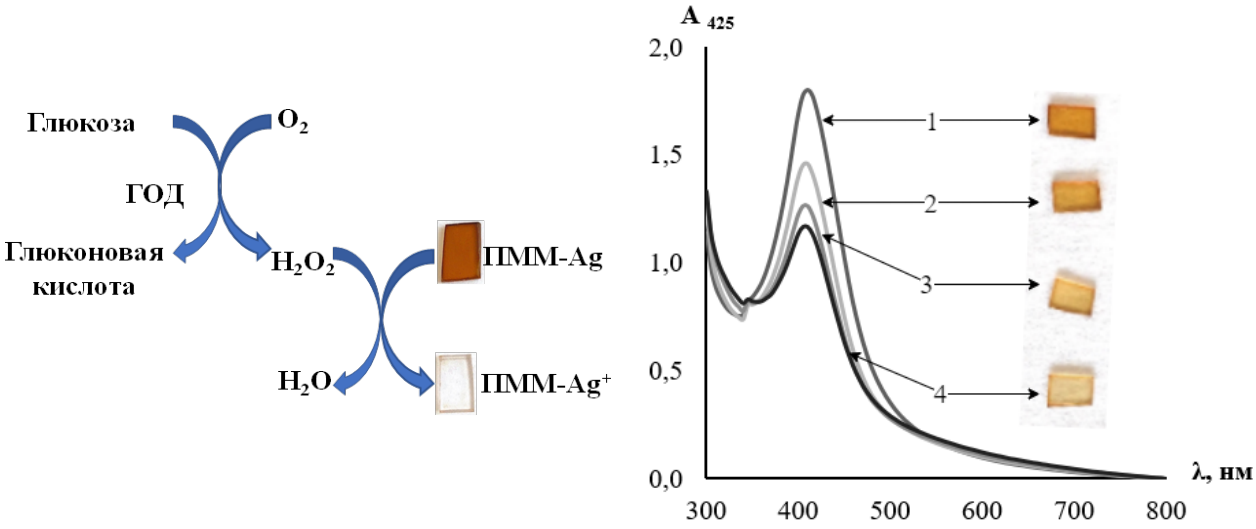


Рис. 1. *Схема определения глюкозы и спектры поглощения наночастиц серебра в полиметакрилатной матрице после контакта с раствором глюкозы*

$C_{глюкозы}$: 1 – 0 ммоль/л; 2 – 0,25 ммоль/л; 3 – 0,50 ммоль/л; 4 – 0,75 ммоль/л

дикальной блочной полимеризации в виде прозрачной гибкой пластины толщиной 0,5–0,6 мм, из которой были вырезаны пластинки размером 4 × 4 мм.

Иммобилизацию НЧ Ag в ПММ осуществляли из водного раствора нитрата серебра. В раствор нитрата серебра концентрации $5{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль/л опускали пластинки ПММ и перемешивали в течение 2–4 минут. После этого пластины вынимали из раствора и помещали в сушильный шкаф на 3–5 мин при температуре 140 °С. Образцы ПММ окрашивались в желто-коричневый цвет и имели полосу поглощения ППР с максимумом на длине волны 425 нм.

ПММ с имообилизованными НЧ Ag была использована для разработки колориметрического сенсора на глюкозу. На рисунке представлены спектры поглощения НЧ Ag в ПММ, измеренные после контакта с раствором глюкозы. Изменение поглощения НЧ Ag в ПММ происходит за счет выделения пероксида водорода, который окисляет НЧ Ag до свободных ионов Ag^+, при этом визуально наблюдается изменение окраски ПММ с желто-коричневой на бледно-жёлтую.

Предлагаемый колориметрический сенсор был апробирован для определения глюкозы в различных образцах соковой продукции. Относительное среднеквадратичное отклонение не превысило 15 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00590.

Список литературы

1. *Galant A. L., Kaufman R. C., Wilson J. D. // Food Chemistry, 2015. – № 188. – P. 149–160.*
2. *Xu L., Zhang X., Wang Z., et al. // Nanoscale, 2021. – № 13. – P. 11017 –11040.*

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ГАЛЛИЯ (III) ПОЛИМЕРНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ

О. В. Буйко, Е. Д. Самойлова
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Лосев
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, obuyko@sfu-kras.ru

Галлий является важным элементом, широко используемым в стекольной и керамической промышленности, электровакуумной и лазерной технике, медицине, радиоэлектронике, а также в космической промышленности.

Галлий относится к рассеянным элементам и собственных месторождений практически не

образует, зачастую его получают как побочный продукт, например, при переработке нефелиновых концентратов. Галлий может быть получен при переработке отходов алюминиевого производства, таких как углеродный концентрат. После сжигания углеродного концентрата и последующего выщелачивания золы образуются растворы, содержащие галлий и преобладающие количества алюминия, железа, кальция, натрия, никеля, магния и др. Одним из эффективных способов выделения и концентрирования галлия является сорбционный, позволяющий отделять его от преобладающих количеств сопутствующих элементов.

Целью данной работы является исследование сорбционного концентрирования Ga (III) из хлоридных и щелочных растворов с использованием полимерных анионитов марки Purogold A193, Purolite A110, A111, A300, A500 и A530 с различной степенью основности, а также анионита АН-31.

В хлоридных растворах галлий образует прочные комплексы с хлорид-ионами $[GaCl_4]^-$. Если концентрация хлороводородной кислоты менее 5 М, то в растворе доминирует ион Ga^{3+}. При концентрации соляной кислоты 8 моль/л и более галлий практически полностью (>90 %) переходит в высший хлоридный комплекс $[GaCl_4]^-$. Исследовано влияние концентрации хлороводородной кислоты на степень извлечения галлия (III) полимерными анионообменниками. Все исследуемые анионообменники извлекают галлий (III) (50–95 %) из растворов 6–10 М HCl. Наибольшая степень извлечения (75–95 %) наблюдается для сильноосновных ионитов (Purolite A530, A300, A500), наименьшая степень извлечения (~30 %) для АН-31, что связано с наличием в составе ионита слабых вторичных и третичных аминогрупп, а также гелиевой структурой матрицы, затрудняющей ионообменные процессы. С ростом концентрации хлороводородной кислоты >8 М, наблюдается уменьшение степени извлечения галлия (III), обусловленное возрастанием конкурирующего влияния хлорид-ионо на сорбцию $[GaCl_4]^-$. Введение в раствор 4 М HCl, содержащий галлия (III), дополнительно 1,5 М хлорид-ионов в виде NaCl, позволяет повысить степень его извлечения с 20–30 % до 95 % для всех сорбентов, что обусловлено смещением равновесия в сторону образования $[GaCl_4]^-$.

В щелочных растворах галлий преимущественно находится в виде тетрагидроксогаллат-иона $[Ga(OH)_4]^-$. Степень извлечения галлия (III) исследуемыми сорбентами, за исключением АН-31, не превысила 30 % в среде 10^{-3}–2 М NaOH, что вероятно связано с большим конкурентным влиянием гидроксид-ионов по сравнению с хлорид-ионами. Сорбент АН-31 количественно (80–95 %) извлекает галлий (III) из растворов с 10^{-3}–10^{-1} М NaOH, в составе сорбента присутствуют функциональные ОН-и этиленаминовые группы, которые могут выступать в роли лигандов и извлекать ионы за счет механизма комплексообразования.

Время контакта фаз, необходимое для установления сорбционного равновесия при извлечении галлия из щелочных растворов, не превышает 1 час для всех исследованных сорбентов.

Статическая обменная емкость исследуемых ионитов по галлию (III) в среде 6 М HCl определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции составляет от 1,4 ммоль/г (Purolite A530) до 2,7 ммоль/г (Purolite A300).

В технологических процессах концентрирование и разделение элементов предпочтительнее проводить в динамическом режиме, когда через колонку, заполненную сорбентом (неподвижный слой), пропускают раствор, содержащий ионы галлия. Динамическая обменная емкость анионитов Purolite A111, A300, A530 (до проскока) по галлию (III) из растворов 6 М HCl составила 0,08–0,1 ммоль/г.

С анионитов галлий (III) количественно десорбируется (99 %) дистиллированной водой как в статическом, так и в динамическом режимах сорбции.

Исследуемые иониты опробованы для концентрирования галлия (III) из растворов после выщелачивания золы уголеродного концентрата алюминиевого производства, степень извлечения составила 99 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта №20-43-242905.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МИКРОЧАСТИЦ ПЫЛИ УГОЛЬНЫХ ШАХТ

Е. С. Бухарова[1,2], А. Р. Цыганкова[1,2], Т. Я. Гусельникова[1,2], Е. Б. Логашенко[3]
Научные руководители – к.х.н., с.н.с. А. Р. Цыганкова; к.б.н., с.н.с. Е. Б. Логашенко

[1]ФГАОУ ВО НГУ
г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

[2]ФГБУН ИНХ СО РАН
г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3

[3]ФГБУН ИХБФМ СО РАН
г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 8, e.bukharova@g.nsu.ru

Угольные пыли (УП) представляют собой твердые частицы угля, образующиеся после разрушения угольных пластов, которые состоят из органического вещества, минеральных включений и металлов. УП оказывают негативное влияние на здоровье людей, непосредственно связанных с угледобывающей промышленностью, которое определяется химическим составом пыли и ее физическими свойствами.

Негативное влияние угольной пыли, определяемое ее неорганическим химическим составом, связано с наличием примесей металлов, образующихся при истирании рабочих элементов во время процесса измельчения угля. После вдыхания человеком твердых микрочастиц и осаждения их в легких, металлы, входящие в состав пыли, могут стимулировать образование активных форм кислорода, которые способны повреждать белки и ДНК, что в конечном итоге приводит к гибели клеток [1].

Токсичность УП, связанная с ее физическими свойствами, а именно размером частиц, обусловлена тем, что наибольшее влияние на здоровье человека оказывают частицы угольной пыли диаметром менее 10 мкм. Это связано с тем, что частицы такого размера обладают чрезмерной проницаемостью [2].

В частности, микрочастицы пыли, находящиеся в воздухе рабочей зоны угольных шахт, способны вызывать хроническую обструктивную болезнь легких (ХОБЛ). ХОБЛ – тяжелое заболевание, которое вносит значительный вклад в снижение трудового долголетия и является третьей причиной смерти в мире от хронических неинфекционных заболеваний [3].

Для оценки влияния угольной пыли на возникновение ХОБЛ в данной работе был изучен химический состав угольных пылей методами АЭС ДПТ и АЭС ИСП на примере образцов УП шахт г. Новокузнецка. Образцы пыли были отобраны на центральной обогатительной фабрике (ЦОФ) «КУЗНЕЦКАЯ» и из фильтра тонкой очистки дегазационной установки «Шахты 7 Ноября» Кузнецкого бассейна.

Гранулометрический состав установили ситовым методом по ГОСТ 2093-82, используя сита с различными диаметрами пор. Было обнаружено, что образец, отобранный на ЦОФ, содержит: 2,0 % мас. частиц размером 54–38,5 мкм (фракция 1); 0,25 % мас. размером 38,5–30 мкм (фракция 2); 0,012 % мас. размером менее 30 мкм (фракция 3).

Элементному анализу подвергали фракции 1,2 методами АЭС ИСП и АЭС ДПТ. В результате оказалось, что угольная пыль, отобранная на ЦОФ «КУЗНЕЦКАЯ», содержит такие элементы, как Mn, Sn, Cr, Cd, Ba, Ni и Ti на уровне $n \cdot (10^{-4}–10^{-3})$ % мас.

С целью изучения влияния УП на живой организм в работе также было определено изменение элементного состава легочной ткани мышей после введения порошков угля. Животным вводили интраназально суспензии УП «Шахты 7 Ноября» Кузнецкого бассейна размером менее 50 мкм. Методом АЭС ИСП в легочной ткани мышей были обнаружены такие элементы, как Cd, Cr, Sn на уровне $n \cdot (10^{-6}–10^{-4})$ % мас.

Список литературы

1. *Behndig A., Mudway I., Brown J., Stenfors N., Helleday R. et al Airway antioxidant and inflammatory responses to diesel exhaust exposure in healthy humans // Eur Resp., 2006. – Vol. 27. – P. 359–365.*
2. *Londahl J., Massling A., Pagels J., Swietlicki E., Vaclavik E., Loft S., et al. Size-resolved respiratory-tract deposition of fine and ultrafine hydrophobic and hygroscopic aerosol particles during rest and exercise // Inhal Toxicol, 2007. – Vol. 19. – № 2. – P. 109–116.*
3. *ВОЗ https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/chronic-obstructive-pulmonary-disease-(copd).*

НОВАЯ СОНОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ ЕВРОПИЯ (III) СОЛЬВАТИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОНОМ

К. С. Василюк, Б. М. Гареев, С. М. Якупова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
450075, Россия, г.Уфа, проспект Октября, 141, kristina.vasiluk@inbox.ru

Хорошо известно, что возбуждённые ионы лантанидов характеризуются гораздо более отрицательными электрохимическими потенциалами ($E_{ок}$), чем в основном состоянии, а значит могут выступать в качестве сильных восстановителей ($E_{ок}$<–2,9 В). Такая способность к изменению окислительно-восстановительных свойств делает ионы лантанидов перспективными для разработки на их основе новых фотокаталитических систем для реакций гидрогенолиза и олигомеризации углеводородов. В этой связи, поиск и разработка новых маршрутов эффективной генерации электронно-возбуждённых ионов лантанидов являются актуальными задачами. В настоящей работе изучена возможность генерации ионов $*Eu^{2+}$ при ультразвуковом облучении раствора $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ в H_2O и $C_2H_4(OH)_2$ [1].

Изучение соногенерируемого свечения, в том числе и хемилюминесценции (ХЛ) в процессе восстановления ионов Eu^{3+} в реакции с сольватированным электроном, проводили при воздействии на растворы в H_2O и $C_2H_4(OH)_2$ ультразвука с частотой ~26 кГц. На этой частоте в колбе-резонаторе диаметром 55 мм в пучности стоячей ультразвуковой волны левитирует пульсирующий светящийся пузырек. При акустическом давлении p_a=1,2 бар он неподвижен, при этом наблюдается однопузырьковая сонолюминесценция (далее обозначена, как ОПСЛ). При p_a=1,32 бар пузырек совершает трансляционные движения возле центра стабилизации. В этом случае наблюдается ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД).

В растворах $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ в H_2O и $C_2H_4(OH)_2$ континуумы ОПСЛ и ОПСЛ-РД остаются практически неизменными, кроме одного случая. Так, в спектре ОПСЛ-РД раствора $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ в $C_2H_4(OH)_2$ на фоне континуума растворителя регистрируется дополнительная широкая полоса (рис. 1, спектр 2), форма и положение которой совпадает с максимумом в спектре ХЛ (λ_{max}=465 нм), регистрируемой при окислении диизобутилалюминий гидрида кислородом в присутствии дихлорида европия (рис. 1, спектр 4) [2]. При этом, собственная сонолюминесценция Eu^{3+} с характерными узкими полосами в красной области видимого спектра не регистрируется. Данный факт свидетельствует о том, что в ходе сонолиза раствора $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ в $C_2H_4(OH)_2$ в режиме движущегося пузырька протекает процесс восстановления ионов трехвалентного европия до двухвалентного состояния, часть которых образуется в электронно-возбужденном состоянии.

Для интерпретации механизма генерации $*Eu^{2+}$ изучено влияние на спектры ОПСЛ-РД катиона H^+ – эффективного акцептора сольватированного электрона. Оказалось, что добавка H_2SO_4 (0,1 М) полностью тушит обнаруженную люминесценцию Eu^{2+}, хотя нами дополнительно установлено, что при такой концентрации добавка кислоты не влияет на квантовый выход его фотолюминесценции (ФЛ). На основании полученных результатов можно сделать вывод, что $*Eu^{2+}$ образуется в результате хемилюминесцентной реакции восстановления $Eu^{3+} + e^-_s \rightarrow *Eu^{2+}$.

Таким образом, в настоящей работе обнаружена новая сонохемилюминесценция (СХЛ),

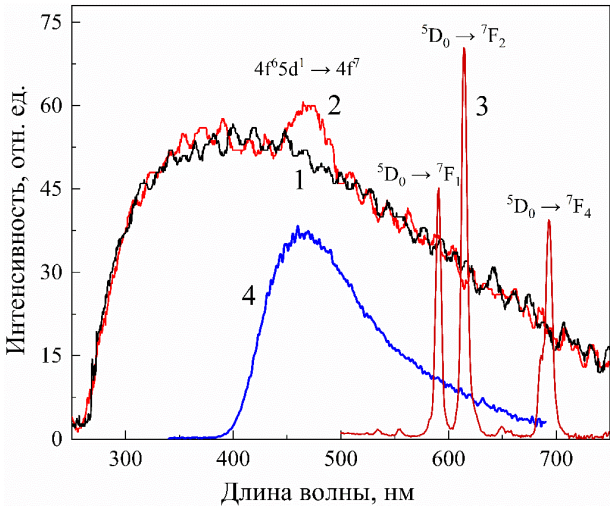


Рис. 1. *Спектры люминесценции*

1 – спектр ОПСЛ-РД $C_2H_4(OH)_2$; 2 – спектр ОПСЛ-РД раствора $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ в $C_2H_4(OH)_2$; 3 – спектр ФЛ раствора $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ в $C_2H_4(OH)_2$; 4 – спектр ХЛ в системе $EuCl_2$–$^iBu_2AlH$–C_4H_8O–O_2

возникающая при ультразвуковом облучении раствора $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ в $C_2H_4(OH)_2$ в режиме движения одиночного пузырька. Эмиттер СХЛ – $*Eu^{2+}$ – генерируется при восстановлении ионов Eu^{3+} сольватированным электроном.

Список литературы

1. *Гареев Б. М., Василюк К. С., Галимов Д. И., Шарипов Г. Л., Джемилев У. М. // Доклады АН, 2020. – 494. – С. 61.*
2. *Galimov D. I., Yakupova S. M., Vasilyuk K. S., Bulgakov R. G. // J. Photochem. Photobiol. A., 2020. – 397. – 112587.*

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕ

Ю. М. Водова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, VodovaYulia@yandex.ru

Разработка оптических pH-сенсоров в последние годы представляет большой интерес, поскольку они обладают такими преимуществами, как отсутствие влияния на сигнал электрических и магнитных полей, миниатюрность, возможность автоматизации и использования дистанционного анализа, а также простота конструкций. Оптические pH сенсоры необходимы, в случае, когда применение обычных электродов невозможно. Такие сенсоры, как правило, основаны на измерении поглощения кислотно-основного индикатора, иммобилизованного на твердой матрице. В качестве такого носителя может выступать прозрачная полиметакрилатная матрица (ПММ), не имеющая своей окраски, что облегчает визуальную и инструментальную оценку перехода цвета.

В данной работе изучено влияние полиметакрилатной матрицы на протолитические свойства кислотно-основных индикаторов с целью оценки возможности дальнейшей разработки оптических pH сенсоров. Исследованы два класса кислотно-основных индикаторов: азоиндикаторы – метиловый красный (МК) и метиловый оранжевый (МО), являющиеся слабыми основаниями и сульфофталеиновые индикаторы – бромкрезоловый пурпурный (БКП) и бромтимоловый синий (БТС), являющиеся слабыми кислотами в полиметакрилатной матрице.

Полиметакрилатная матрица в виде пластин размером 6 × 8 мм была предварительно получена в лаборатории реакцией радикальной блочной полимеризации. Иммобилизацию индикаторов в матрицу проводили из водных и спиртовых растворов при перемешивании в течение 10 минут.

В таблице 1 приведено сравнение значений констант ионизации и максимумов поглощения кислотно-основных индикаторов в ПММ и водном растворе. Из приведенных данных видно, что для исследуемых индикаторов в ПММ наблюдаются смещения в полосах поглощения протонированных и депротонированных форм по сравнению с их водными растворами, что, вероятно, является следствием их электростатического взаимодействия с ПММ. Для азоиндикаторов МК и МО депротонированные формы, так же, как и протонированные формы дают гипсохромные сдвиги. На поверхности матрицы с иммобилизованными БКП и БТС наблюдаются гипсохромный сдвиг для протонированной формы индикатора, а для депротонированной – батахромный сдвиг. При этом наибольшее смещение максимумов поглощения наблюдается в случае депротонированной формы (Ind) азоиндикаторов и протонированной формы (HInd) сульфофталеиновых индикаторов, что свидетельствует об изменении основных свойств азоиндикаторов и кислотных свойств сульфофталеинов. Контрастность перехода индикаторов из одной формы в другую увеличивается при иммобилизации в полиметакрилатную матрицу. Количественно эта характеристика выражена величиной $\Delta\lambda = \lambda_{HInd} - \lambda_{Ind^-}$, т. е. расстоянием (в нанометрах) между максимумом поглощения протонированной и депротонированной форм индикатора.

Изучение влияния иммобилизации на величину pKa индикаторов показало, что ионизация индикаторов требует более низкого значения pH для протонизации азоиндикаторов и более вы-

Таблица 1. Значения кажущихся констант ионизации и максимумов поглощения основных и кислых форм индикаторов в ПММ и воде

Индикатор	$\lambda_{макс}$, нм				Сдвиги полос поглощения, $\Delta\lambda_{макс}=\lambda_{ПММ}-\lambda_{р\text{-}р}$, нм		Контрастность, $\Delta\lambda=\lambda_{Hind^+}-\lambda_{Ind}$, нм		pKa	
	$Hind^+$ (HInd)		Ind (Ind^-)		$\Delta\lambda_{HInd^+}$	$\Delta\lambda_{Ind}$	р-р	ПММ	вода	ПММ
	р-р	ПММ	р-р	ПММ					pK_a	pK_a
МК	520	515	420	410	–5	–10	100	105	5,0	3,4±0,4
МО	522	520	464	430	0	–34	58	90	3,46	1,0±0,2
БКП	425	410	595	600	–15	5	170	190	6,4	9,8±0,2
БТС	430	405	615	620	–25	–5	185	215	7,3	11,2±0,2

сокого значения pH для депротонизации сульфофталеиновых индикаторов, что обусловлено уменьшением основных свойств азоиндикаторов, являющихся слабыми основаниями, и кислотных свойств сульфофталеинов, являющихся слабыми кислотами.

Исследование влияния pH растворов на оптические характеристики ПММ с иммобилизованными кислотно-основными индикаторами показало, что они могут быть применимы в качестве pH сенсоров. Достоинством таких сенсоров является более широкий диапазон pH перехода по сравнению с растворами, четкий визуально наблюдаемый цветовой переход и устойчивый аналитический эффект во времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант №22-23-00590).

ПРИМЕНЕНИЕ ВЭЖХ-ИСП-АЭС И ВЭЖХ-ЭСИ-МС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ В РАСТВОРЕ

В. В. Волчек

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

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют широкий класс неорганических полиядерных оксокомплексов переходных металлов, примечательных своим структурным многообразием и уникальными физико-химическими свойствами, что делает их перспективными в связи с потенциальным применением в областях медицины, катализа и материаловедения [1–3].

Характерным свойством данного класса соединений является способность координировать атомы различных металлов. Особый интерес представляют комплексы «ПОМ-благородный металл» благодаря тому, что такое сочетание обеспечивает синергетический эффект, делая их высокоэффективными катализаторами различных реакций. При этом благородный металл моделирует каталитически активный центр, а фрагмент ПОМ – оксидную подложку гетерогенных катализаторов.

Одним из ключевых факторов, определяющих каталитическую активность, является многообразие комплексных форм «ПОМ-благородный металл», образующихся в процессе комплексообразования. Для решения задач исследования процессов комплексообразования и идентификации комплексных форм «ПОМ-благородный металл» в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН развиваются гибридные методы анализа.

В работе предложен комплекс методов, сочетающих высокоэффективную жидкостную хроматографию с атомно-эмиссионной и масс-спектрометрией (ВЭЖХ-ИСП-АЭС, ВЭЖХ-ЭСИ-МС), который позволил изучить продукты реакции комплексообразования полиоксометаллатов $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$ с рутений-органическим фрагментом $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ и обеспечил их надежную идентификацию.

Преимуществом ИСП-АЭС является возможность одновременного многоэлементного детектирования, что в совокупности с предварительным хроматографическим разделением позволяет рассчитать атомное соотношение элементов в составе ПОМ для всех детектируемых пиков (рис. 1). В свою очередь, ВЭЖХ-ЭСИ-МС позволяет подтвердить правильность проведенной идентификации при определении молекулярной массы ПОМ в растворе. Методами ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС установлено, что взаимодействие указанных соединений приводит к образованию равновесной смеси двух комплексных форм: $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ и $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$.

Гибридный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС впервые применен для исследования процессов комплексообразования полиоксометаллатов, и его возможности могут быть распространены на комплексные соединения, содержащие другие благородные и редкие металлы, с целью оптимизации методик направленного синтеза катализаторов на их основе.

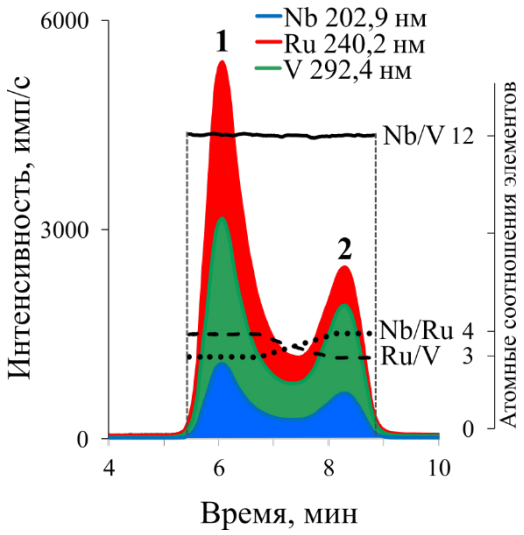


Рис. 1. *ВЭЖХ-ИСП-АЭС-хроматограмма смеси продуктов реакции комплексных ПОМ с рутений-органическими фрагментами $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$*

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 19-73-10027.

Список литературы

1. *Pope M. T. Heteropoly and Isopoly Oxomeralates. – Berlin: Springer-Verlag, 1983. – 285 p.*
2. *Putaj P., Lefebvre F. // Coord. Chem. Rev., 2011. – V. 255. – № 15–16. – P. 1642–1685.*
3. *Wang S. S., Yang G. Y. // Chem. Rev., 2015. – V. 115. – № 11. 2 P. 4893–4962.*

ГОМОЛИЗ АЛКОКСИАМИНОВ КАК МОДЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ В ПЛАЗМОННОМ КАТАЛИЗЕ

Д. Е. Воткина, П. В. Петунин, О. А. Гусельникова
Научный руководитель – к.х.н., доцент П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: dvotkina@mail.ru

В настоящее время плазмон-активные материалы привлекают все больше внимание в области современной химии в качестве новых и эффективных катализаторов. Использование энергии плазмонного резонанса является принципиально новым подходом к процессу инициации химических превращений с участием органических молекул. Применение данной каталитической системы позволяет проводить реакции более эффективно за счет повышения селективности, увеличения скорости реакции и создания более мягких условий реакции [1–3]. Однако механизм взаимодействия плазмона с органическими молекулами до сих пор остается спорным. На сегодняшний день существует три гипотезы о механизме: (1) ускорение реакций за счет плазмонного нагрева, (2) перенос «горячих» электронов с последующим образованием высокореакционных частиц и (3) внутримолекулярное возбуждение [4]. Но ни в одном механизме подробно не рассматривается влияние химической структуры органических молекул на плазмон-индуцированные превращения.

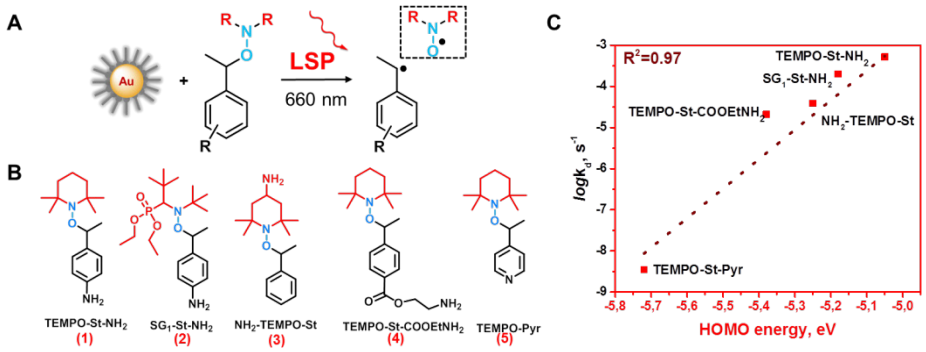


Рис. 1. *A) Принцип плазмон-инициируемого гомолиза. B) Структуры исследуемых алкоксиаминов. C) Зависимость $\log k_d$ от величины EHOMO*

Известно, что алкоксиамины являются отличной термической моделью для исследования механизма плазмонного катализа [5]. Эта особенность алкоксиаминов позволила изучить влияние органической молекулы на кинетику плазмон-индуцированной фотореакции.

Полученные кинетические данные выявили зависимость константы скорости плазмон-инициируемого гомолиза (k_d) от энергии высшей занятой молекулярной орбитали алкоксиамина. Данная корреляция не может быть описана кинетическими параметрами, полученными из экспериментов по термическому гомолизу. Наблюдаемая тенденция изменения k_d указывает на то, что внутримолекулярный механизм возбуждения играет ключевую роль, что подтверждается расчетами DFT, дополнительными спектроскопическими данными и контрольными экспериментами.

Полученные результаты открывают перспективы не только для тонкого контроля плазмонных реакций, но и для осуществления эффективной генерации радикалов, позволяющей сделать химическую технологию и медицину эффективнее, дешевле и безопаснее.

Список литературы

1. *Erzina M., Guselnikova O., Miliutina E., Trelin A., Postnikov P., Svorcik V., Lyutakov O. // The Journal of Physical Chemistry C., 2021. – V. 125. – № 19. – P.10318–10325.*
2. *Zhang X., Li X., Reish M. E., Zhang D., Su N. Q., // Nano letters, 2018. – V. 18. – № 3. – P. 1714–1723.*
3. *Guselnikova O., Váňa J., Phuong L. T., Panov I., Rulíšek L., Trelin A., Lyutakov O. // Chemical science, 2021. – V. 12. – № 15. – P. 5591–5598.*
4. *Kazuma E., Jung J., Ueba H., Trenary M., Kim Y. // Science, 2018. – V. 360. – № 6388. – P. 521–526.*
5. *Guselnikova O., Audran G., Joly J. P., Trelin A., Tretyakov E. V., Svorcik V., Postnikov P. // Chemical science, 2021. – V. 12. – № 11. – P. 4154–4161.*

ПОДБОР УСЛОВИЙ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ НА УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ

А. Е. Высотина[1]
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н. А. Колпакова[2]

[1]ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В. Н. Гулидова»
660123, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд 1, ali.ishutina@gmail.com

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

Высокая эффективность и технологичность сорбционного концентрирования обеспечивает широкую применимость данного способа разделения при проведении химического анализа металлов платиновой группы.

Сорбционное концентрирование можно проводить с использованием различных сорбентов. Высокой селективностью по отношению к платиновым металлам имеют силикатные сорбенты с различными привитыми функциональными группами, однако они характеризуются низким значением емкости. Также стоит отметить сорбенты на полимерной матрице, которые в зависимости от функциональных групп могут проявлять как ионообменные, так и хелатные свойства и обладают более высокой емкостью по сравнению с силикатными сорбентами.

Однако данные сорбенты обладают высокой стоимостью, поэтому поиск более дешевых сорбционных материалов является актуальной задачей. Более дешевыми, но не менее эффективными аналогами являются углеродные сорбенты. Углеродные сорбенты обладают высокой площадью поверхности и пригодны для модифицирования с целью повышения селективности, которая менее характерна для данных сорбентов.

Для изучения сорбционного концентрирования металлов платиновой группы был выбран углеродный синтетический сорбент Lewatit AF5. Данный сорбент обладает высокой механической прочностью, высокой площадью поверхности, узким распределением пор по размерам, а также низкой стоимостью по сравнению с силикатными или полимерными сорбентами.

Сорбционное концентрирование осуществлялось в статических условиях из модельных хлоридных растворов. Концентрация аналитов в исходных растворах составляла от 8 до 50 ммоль/дм^3. Равновесные концентрации металлов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

В ходе экспериментов удалось установить время необходимое для достижения сорбционного равновесия, которое составило 4 часа для каждого из металла.

Было изучено влияние окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) раствора на эффективность сорбции. ОВП раствора имел значения от 600 мВ до 900 мВ. Сорбционное концентрирование протекает наиболее эффективно при значении ОВП 700 мВ, это утверждение справедливо для каждого из исследуемых ионов металлов. При таком значении палладий находится в степени окисления +2, родий в степени окисления +3, а платина присутствует в растворе как в степени окисления +2, так и в +4.

Следующим этапом было определение оптимального значения свободной кислотности хлоридных растворов. Для этого проводились эксперименты по сорбционному концентрированию палладия, платины и родия из растворов, свободная кислотность которых находилась в интервале от 0,001 моль/дм^3 до 6,00 моль/дм^3. Максимальное количество ионов металлов сорбировалось при значениях свободной кислотности от 0,01–0,1 моль/дм^3.

Согласно литературным данным при свободной кислотности 0,1 моль/дм^3 палладий в хлоридных растворах представлен ионами $[PdCl_4]^{2-}$, а при 0,01 моль/дм^3 $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$.

В диапазоне свободной кислотности 0,01–0,1 моль/дм^3 платина находится в следующих формах: $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$, $[Pt(H_2O)Cl_5]^-$ [1].

В случае родия форма нахождения в растворах с низким значением свободной кислотности представлена нейтральной молекулой $[Rh(H_2O)_3Cl_3]^0$ [2].

Таким образом в ходе исследования были установлены следующие параметры сорбционного концентрирования: время сорбционного концентрирования 4 часа, окислительно восстановительный потенциал растворов 700 мВ и свободная кислотность 0,01–0,1 моль/дм^3.

Список литературы

1. *Nikoloski A. N., Kwang-Loon Ang. Review of the application of ionexchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions // Journal of mineral processing and extractive metallurgy review, 2014. – № 35. – P. 369–389.*
2. *Золотов Ю. А., Маршал Г. М., Иванов В. М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.*

ИМПЕДИМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

А. В. Гераскевич
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е. И. Короткова

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

Гидроксильный радикал (OH•) – наиболее губительный продукт неполного восстановления кислорода в организме человека, способный повреждать липиды, нуклеиновые кислоты и белки [1]. Известно, что OH• является маркером окислительного стресса, связанного с различными патологиями, включая нейродегенеративные и сердечно-сосудистые заболевания, а также рак [2]. Определение концентрации OH• в биологических жидкостях или клеточных культурах имеет особую значимость как с точки зрения понимания фундаментальных антирадильных процессов, так и для исследования эффективности антиоксидантных препаратов. К сожалению, мониторинг OH• всё ещё представляет сложность для исследователей. Это обусловлено крайне высокой реакционной способностью и сверхкоротким временем жизни (менее 10^{-9} с) последнего. Среди множества подходов к определению OH• электрохимические методы обладают определенными перспективами из-за быстрого отклика, высокой селективности, короткого времени анализа и простого оборудования.

Биосенсоры, используемые для определения OH•, обладают коротким сроком годности и требуют специальных условий хранения [3]. Применение достаточно «грубых» методов, таких как циклическая вольтамперометрия, способно оказывать негативное влияние на аналитический сигнал столь чувствительных систем. В связи с этим использование устойчивых органических соединений в совокупности с недеструктивным методом импедансной спектроскопии является более привлекательным и достоверным.

Импедиметрический сенсор, созданный в данной работе, представляет собой импрегнированный графитовый электрод, модифицированный электрохимически осажденным золотом и самоорганизующимся монослоем 1-гексантиола. Выбор последнего модификатора обусловлен селективным окислением алкантиолов гидроксильными радикалами, что приводит к разрушению монослоя на поверхности электрода и появлению аналитического сигнала. Невозможность закрепления серосодержащих соединений на графите обуславливает необходимость использования золотого покрытия для образования устойчивой ковалентной связи между серой и золотом.

Исследование поверхности сенсора до и после модификации проводилось методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Показано, что нанесение золотого покрытия ускоряет протекание электрохимической реакции на поверхности сенсора, в то время как после тиолирования поверхность становится менее токопроводящей. Эта закономерность обусловлена диэлектрическими свойствами тиолов и косвенно указывает на образование монослоя.

Исследование морфологии поверхности сенсора до и после модификации золотом проводилось методом растровой микроскопии. Показано, что сформированная пленка золота не является монослойной, а состоит из отдельных частиц в форме дендритных кристаллов и их конгломератов. Элементный состав модификатора подтвержден посредством энергодисперси-

онной рентгеновской спектроскопии: на спектре присутствуют только спектральные линии чистого золота и углеродной подложки.

В качестве модельной системы генерации $OH^{\bullet}$ применялась реакция Фентона, в которой участвуют ионы двухвалентного железа и пероксид водорода. Разработанный сенсор показал хороший отклик по отношению к $OH^{\bullet}$ (10^{-9} моль/дм^3). Исследование мешающего влияния компонентов реакции показало, что монослой алкантиола не разрушается под действием ионов железа (II) или пероксида водорода.

Исследование кинетики реакции Фентона позволило установить необходимое время проведения реакции для регистрации аналитического сигнала. Показано, что достаточно 1 мин для регистрации сопротивления переноса заряда (R_{ct}) после воздействия $OH^{\bullet}$.

Полученные данные позволяют построить градуировочную зависимость в координатах $C(OH^{\bullet})$–R_{ct} и провести определение $OH^{\bullet}$ в клеточных культурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022 и РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

Список литературы

1. *Halliwell B. Free radicals in biology and medicine. – Oxford: Oxford university press, 2015. – 823 p.*
2. *Dalle-Donne, I. et al. // Clin. Chem., 2006. – V. 52. – № 4. – P. 601–623.*
3. *Huang Y. et al. // ChemistrySelect, 2019. – V. 4. – № 43. – P. 12507–12511.*

ОКИСЛЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ЭФФЕКТ НОСИТЕЛЯ

Д. Ю. Герман[1], Е. Н. Колобова[1], Е. Г. Пакриева[1], S. A. C. Carabineiro[2], A. Villa[3], L. Prati[3]
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Н. Пестряков

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина 30

[2]Centro de Química Estrutural
Instituto Superior Técnico Universidade de Lisboa
Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

[3]Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Milano
Via Festa del Perdono 7-20122 Milano, Italy, dyg1@tpu.ru

Глицерин, высоко-функционализированная молекула, была определена Министерством энергетики США как одно из двенадцати наиболее важных биохимических веществ в мире. Глицерин имеет широкий спектр применения: от производства пищевых добавок до фармацевтических препаратов, косметики, средств личной гигиены и детергентов, а также субстрата для получения нетоксичных растворителей [1–3].

Среди процессов, используемых для преобразования глицерина (окисление/восстановление, реакция с другими молекулами), селективное окисление с помощью недорогих и экологически безопасных гетерогенных каталитических методов позволяет превращать глицерин в более ценные продукты. Использование глицерина в качестве сырья может привести к получению ряда полезных кислородсодержащих соединений, таких как глицериновая, тартроновая, гликолевая, молочная и гидроксипировиноградная кислоты, а также дигидроксиацетон. Из вышесказанного можно сделать вывод, что окисление глицерина на гетерогенных катализаторах является перспективным и интересным способом получения востребованных органических веществ.

Катализаторы были приготовлены методом контролируемого осаждения (загрузка Au составляла 4 мас. %). В качестве носителей были выбраны модифицированные (TiO_2/CeO_2, TiO_2/MgO, TiO_2/La_2O_3) и немодифицированные (TiO_2, CeO_2, MgO, La_2O_3) оксиды металлов.

Модифицирование носителей было проведено методом пропитки по влагоемкости (молярное соотношение Ti/M = 40). При характеризации катализаторов были использованы методы: ПЭМ, РФЭС, РФА, БЭТ, АЭС. В процессе реакции отбирались пробы, которые были анализированы при помощи ВЭЖХ Agilent 1260, оснащённого колонкой MetaCarb H Plus и рефрактометрическим и УФ детекторами.

Из представленных результатов можно сделать вывод, что наночастицы Au на модифицированных оксидах титана и чистом оксиде церия оказались чрезвычайно активными. Полная конверсия глицерина наблюдалась уже через 1 час на $Au/MgO/TiO_2$ и $Au/La_2O_3/TiO_2$ катализаторах и через 2 часа на $Au/CeO_2/TiO_2$ и Au/CeO_2. Схожий характер в каталитических результатах прослеживался на Au/La_2O_3 и Au/TiO_2: на которых было получено 51–56 % конверсии через 3 часа реакции. Наименее активным образцом оказался Au/MgO с конверсией 27 % через 3 часа.

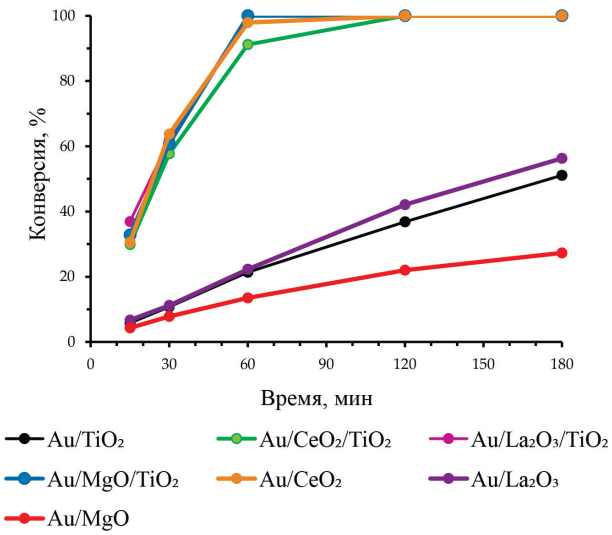


Рис. 1. *Влияние природы носителя на окисление глицерина на Au/M_xO_y катализаторах: эволюция конверсии с течением времени. Условия реакции: T = 50 °C, 0,3 M глицерин (H_2O), NaOH/глицерин = 4 экв., R = 1000, скорость перемешивания = 1100 об/мин*

Список литературы

1. *Wexler P. Encyclopedia of Toxicology / P. Wexler. – Second edition. – Academic Press, 2005. – P. 2000.*
2. *N.I.W. Azelee, A.N.M. Ramli, N.H.A. Manas, N. Salamun, R.H. Man, H. E. Enshasy // Int. J. Sci. Eng., 2019. – V. 8. – P. 553–558.*
3. *R. Esposito, U. Raucci, M.E. Cucciolito, R. Di Guida, C. Scamardella, N. Rega, F. Ruffo // ACS Omega, 2019. – V. 4. – P. 688–698.*

ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИПОЕВОЙ КИСЛОТЫ

Л. Т. Гимадутдинова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. К. Зиятдинова
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, liliya.gimadutdinova@gmail.com

Электроды, модифицированные наночастицами оксидов металлов (CeO_2, SnO_2, Fe_2O_3, ZnO, TiO_2), хорошо зарекомендовали себя в органическом электроанализе [1–5]. Они дают чувствительный отклик на широкий круг аналитов и характеризуются достаточной селективностью. Тем не менее, аналитические характеристики могут быть улучшены за счет сочетания нескольких типов наночастиц оксидов металлов. Такой подход реализован на примере сочетания электроактивных наночастиц NiO с наночастицами CeO_2 [6]. Представляет интерес сочетание наночастиц CeO_2 и Fe_2O_3 в качестве модификатора электродной поверхности. Для аналитических целей такое сочетание в литературе не описано.

Среди объектов анализа несколько особняком стоит группа серосодержащих антиоксидантов, для которых описаны лишь единичные примеры электродов, модифицированных наночастицами оксидов металлов [7, 8]. Одним из представителей этого класса соединений является липоевая кислота, контроль содержания ко-

торой в лекарственных формах и биологических жидкостях является обязательным.

Показано, что липоевая кислота необратимо окисляется на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) при 0,893 В. При этом токи окисления составляют десятки нА, несмотря на достаточно высокую концентрацию аналита. Модификация электродной поверхности наночастицами $CeO_2 \cdot Fe_2O_3$ обеспечивает улучшение формы вольтамперограмм, смещение потенциала окисления в анодную область на 20 мВ и 5,6-кратное увеличение токов окисления. Варьирование концентрации наночастиц в дисперсии показало, что наилучший отклик липоевой кислоты регистрируется на электроде с 0,5 мг/мл $CeO_2 \cdot Fe_2O_3$.

По данным сканирующей электронной микроскопии поверхность разработанного электрода покрыта равномерно распределенными сферическими частицами диаметром 25–60 нм и их агрегатами. Слой модификатора представляет собой пористое покрытие. Это приводит к увеличению площади электрода, в том числе электроактивной, что подтверждается методами вольт- и хроноамперометрии ($38{,}9 \pm 0{,}6$ мм^2 для $CeO_2 \cdot Fe_2O_3$/СУЭ по сравнению с $8{,}9 \pm 0{,}3$ мм^2 для СУЭ). Результаты импедиметрических исследований свидетельствуют о росте скорости переноса электрона для $CeO_2 \cdot Fe_2O_3$-модифицированного электрода, так как для него регистрирует в 17,6 раза меньшее сопротивление переносу электрона относительно СУЭ.

Установлено, что электроокисление липоевой кислоты – необратимый процесс (коэффициент анодного переноса равен 0,46), контролируемый диффузией ($D = (3{,}94 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-6}$ см^2/с) и сопровождающийся переносом двух электронов без участия протонов. Стандартная гетерогенная константа скорости переноса электрона равна $(9{,}7 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}$ см/с. Окисление протекает с образованием β-липоевой кислоты.

Разработан способ прямого вольтамперометрического определения липоевой кислоты в дифференциально-импульсном режиме в нейтральной среде (фосфатного буферного раствора с pH 7,0). Варьирование параметров импульса показало, что амплитуда импульса 0,10 В и время импульса 0,025 с обеспечивают наилучшие вольтамперные характеристики липоевой кислоты. Диапазон определяемых содержаний липоевой кислоты составляет 0,075–7,5 и 7,5–100 мкМ, а предел обнаружения равен 53 нМ. Эти характеристики существенно улучшены по сравнению с таковыми для всех представленных в литературе электрохимических подходов. Кроме того, показана высокая селективность $CeO_2 \cdot Fe_2O_3$-модифицированного электрода на липоевую кислоту, что является его значимым преимуществом. Установлено, что избытки неорганических ионов, аскорбиновой кислоты, глюкозы, рамнозы, сахарозы и серосодержащих аминокислот (цистеина, цистина и метионина) не оказывают мешающее влияние при определении липоевой кислоты.

Практическая применимость разработанного способа показана на различных лекарственных формах липоевой кислоты. Валидацию предложенного подхода проводили сопоставлением с гальваностатической кулонометрией с электрогенерированным бромом по величинам *t*- и *F*-критериев.

Таким образом, СУЭ, модифицированный наночастицами $CeO_2 \cdot Fe_2O_3$ можно успешно применять в контроле качества лекарственных средств на основе липоевой кислоты.

Список литературы

1. *Agnihotri A. S., Varghese A., M N. // Appl. Surf. Sci. Adv., 2021. – V. 4. – Article 100072.*
2. *Fazio E., Spadaro S., Corsaro C., Neri G., Leonardi S. G., Neri F., Lavanya N., Sekar C., Donato N., Neri G. // Sensors, 2021. – V. 21. – № 7. – Article 2494.*
3. *Ziyatdinova G., Yakupova E., Davletshin R. // Electroanalysis, 2021. – V. 33. – № 12. – P. 2417–2427.*
4. *Chikere C., Faisal N. H., Lin P. K. T., Fernandez C. // J. Phys. Conf. Series, 2019. – V. 1310. – Article 012008.*
5. *Ziyatdinova G., Ziganshina E., Romashkina S., Budnikov H. // Electroanalysis, 2017. – V. 29. – № 4. – P. 1197–1204.*
6. *Ahmad N., Alam M., Wahab R., Ahmad J., Ubaidullah M., Ansari A. A., Alotaibi N. M. // J. Mater. Sci. Mater. Electron, 2019. – V. 30. – № 19. – P. 17643–17653.*
7. *Yang S., Li G., Qu C., Wang G., Wang D. // RSC Adv., 2017. – V. 7. – № 56. – P. 35004–35011.*
8. *Ziyatdinova G., Antonova T., Vorobev V., Osin Y., Budnikov H. // Monatsh. Chem., 2019. – V. 150. – № 3. – P. 401–410.*

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ. НОВЫЙ ПОДХОД РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ВНЕДРЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПИЩЕВОЙ И КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РФ

А. Д. Голикова, А. А. Смирнов, М. А. Тойкка

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9, a.d.golikova@spbu.ru

Производство этанола в 2010 году составило 85 млрд. л. [2], а в 2020 105 млрд. л. [1]. Количество производимого этанола за последние десять лет выросло на 21 млрд. л., что говорит о росте спроса на данный продукт. Применение этанола в качестве возобновляемого источника энергии очень широко. Например, кроме очевидного использования этилового спирта для обеспечения транспорта, этанол применяется в энергетике производств, для выработки электричества, этанол сжигается в стационарных двигателях для выработки тепла и обогрева жилищных помещений, этиловый спирт используется для приготовления пищи, на основе этанола производят биопластики, этиловый спирт широко применяется в косметической и пищевой промышленности. Рост интереса к производству стимулирует рост количества исследований посвященных поиску новых путей получения и экстракции ключевых продуктов, таких как этанол.

В данной работе речь пойдет об исследовании об эффективности экстракции этанола, а именно о разделении смесей азеотропного состава, с помощью глубоких эвтектических растворителей (ГЭС). ГЭС – это новое поколение растворителей, которые выступают в том числе в качестве альтернативы ионным жидкостям. Интерес в разработке и исследовании ДЭС возникает из-за их потенциала как, экологически безопасных растворителей, их необычных свойств сольватации и недорогой стоимости [3].

Основной целью данной работы является использование ГЭС на основе холин хлорида и различных доноров водородной связи (глицерин, глутаровая кислота, этиленгликоль, мочевина) для разделения смесей азеотропного состава, включающих этанол.

Подобное исследование поможет отследить такие закономерности, имеющие влияние на разделение, как длинна цепи экстрагента, температура исследования, донор водородной связи в исходном ДЭС и прочие на примере модельной системы, состоящей из сложного эфира и спирта.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-3520.2022.1.3), авторы очень благодарны Российскому научному фонду (грант 20-73-10007) за поддержку в изучении экстракционных свойств DESS.

Список литературы

1. *REN21. Renewables 2021 Global Status Report [Electronic resource], 2021. – URL: https://www.ren21.net/reports/global-status-report/.*
2. *REN21. RenewableS 2013 Global Seaегы Report [Electronic resource], 2013. – URL: https://www.ren21.net/reports/global-status-report/.*
3. *Hayyan M. et al. A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids // Fuel Processing Technology, 2010. – Vol. 91. – № 1. – P. 116–120.*

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕТУЛИНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ $Ag/\gamma\text{-}Al_2O_3$: ПРИЧИНЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ И ПУТИ РЕАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА

А. Р. Григорьева[1], Е. Н. Колобова[1], P. Mäki-Arvela[2], D. Yu. Murzin[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Н. Пестряков

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина 30, bar0710@mail.ru

[2]Johan Gadolin Process Chemistry Centre
Abo Akademi University, FI-20500 Turku, Finland

Береста – крупнотоннажный отход переработки березы. На долю коры приходится 10–15 % от общего объема заготавливаемой древесины. В экстрактах из бересты преобладают циклические тритерпеноиды лупанового ряда, основным из которых является бетулин, его содержание колеблется от 10 % до 35 %. Бетулин и его оксо-производные проявляют биологическую активность широкого спектра и могут служить строительным блоком для создания лекарств нового поколения. Основным способом получение данных производных является окисление бетулина сильными и токсичными окислителями, содержащими хром и марганец. Этот метод является длительным и требует сложных стадий очистки, что делает его непригодным для крупномасштабного промышленного применения. Таким образом, существует необходимость в создании нового способа получения данных производных. Каталитический метод с использованием катализаторов на основе наночастиц (НЧ) серебра является одной из наилучших альтернатив решения данной проблемы, так как данный метод экономически и экологически более выгоден.

Ранее было проведено комплексное сравнительное исследование катализаторов на основе НЧ Ag, нанесенных на метагидроксид алюминия (бемит) и оксид алюминия, жидкофазного окисления бетулина. Было установлено, что реакция окисления бетулина на серебросодержащих катализаторах является структурно-чувствительной, требующей определенного размера НЧ металла на поверхности носителя, а именно 2,9–3,0 нм. Целью настоящего исследования является выявление причин дезактивации и возможных путей реактивации Ag-содержащих катализаторов жидкофазного окисления бетулина.

Повторное использование катализатора $Ag/\gamma\text{-}Al_2O_3$ в окислении бетулина показало практически полную его дезактивацию. Конверсия бетулина во втором цикле реакции составила всего 2 % по сравнению с конверсией бетулина в первом цикле – 54 %. Для выявления причин такого каталитического поведения образец после первого цикла реакции был исследован методами РФЭС и ПЭМ ВР. Результаты исследований показали, что под действием реакционной среды средний размер наночастиц (НЧ) серебра увеличился до 38,6 нм по сравнению с образцом до реакции, для которого это значение составляло 2,6 нм. Кроме этого для образца после первого цикла реакции в 2,2 раза уменьшилась доля металлического серебра и в 9,6 раз увеличилась доля ионного серебра (Ag_2O). Таким образом, было сделано предположение, что дезактивация катализатора является следствием увеличения среднего размера НЧ Ag и уменьшения доли металлического Ag. С целью возобновления активности катализатор после первого цикла реакции был предобработан в смеси 20 % H_2 и 80 % N_2 при 300 °С. Однако конверсия бетулина для этого образца составила только 5 %, при этом средний размер НЧ Ag и доля металлического серебра составили 12,5 нм и 80 %, соответственно. Очевидно, что средний размер НЧ Ag и доля металлического серебра являются не единственными факторами определяющими дезактивацию нанесенных Ag катализаторов в окислении бетулина. Другим фактором может быть сильная адсорбция субстрата/продуктов или побочных продуктов на поверхности катализатора, в этом случае высокотемпературная обработка в H_2 при 300 °С привела, скорее всего, к карбонизации поверхности катализатора, что было подтверждено результатами РФЭС: содержание углерода увеличилось в 2,3 раза по сравнению с исходным материалом. Другим доказательством сильной адсорбции субстрата/продуктов или побочных продуктов на поверхности катализатора является появление CO_2 в продуктах реакции при обработке этого образца в атмосфере 100 % O_2 при 500 °С. Заметного восстановления активности катализатора удалось достичь после

последовательной обработки сначала в 100 % O_2 при 500 °С, затем в смеси 20 % H_2 и 80 % N_2 при 300 °С, конверсия бетулина для этого образца составила 41 %. Кроме того, средний размер НЧ Ag и вклад металлического серебра для этого образца составили 4,0 нм и 85 %, соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что дезактивация нанесенного серебряного катализатора в реакции окисления бетулина носит кумулятивный характер и обусловлена увеличением среднего размера НЧ Ag, уменьшением вклада металлического серебра и сильной адсорбцией субстрата/продуктов на поверхности катализатора.

Работа финансируется при поддержке программы Министерства образования и науки Российской Федерации № 075-03-2021-287/6.

ИНТЕРВАЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ Cu (II)-НЕОКУПРОИН (Nc), ИММОБИЛИЗОВАННОЙ В ПММ

А. А. Дамзина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет

634050, г. Томск, пр. Ленина 36,rector@tsu.ru

Неблагоприятная экологическая обстановка, переутомление и чрезмерные физические нагрузки приводят к уменьшению защитной способности организма, и как следствие к окислительному стрессу. Главная опасность окислительного стресса состоит в увеличение доли активных форм кислорода – свободных радикалов (СР), что способствует сердечно-сосудистым заболеваниям и некоторым видам рака. Одним из способов ингибирования образования СР является прием антиоксидантов. Наибольшее количество антиоксидантов поступает в организм человека при употреблении некоторых продуктов питания и напитков, например фруктово-ягодных соков.

На сегодняшний день, известны различные подходы для определения суммарного содержания АО (ΣАО). Однако наиболее оперативный и экспрессный из них – метод CUPRAC (Cupric Reducing Antioxidant Capacity), который основан на образование комплексного соединения Cu (I) с лигандом неокупроином (Nc), после восстановления ионов меди (II) при взаимодействии с раствором АО. Интенсивность окраски комплексного соединения Cu (I) – Nc, определяется методом спектрофотометрии (λ = 450 нм), и соответствует ΣАО. ΣАО вычисляют по градуировочной зависимости для $X_{ст}$ и выражают в виде количества $X_{ст}$, производящего антиоксидантный эффект. Однако, найденное таким способом ΣАО может сильно отличаться от действительного суммарного содержания антиоксидантов из-за разной чувствительности определения $X_{ст}$ и аналитов, присутствующих в пробе. Решением может быть использование алгоритма интервальной оценки

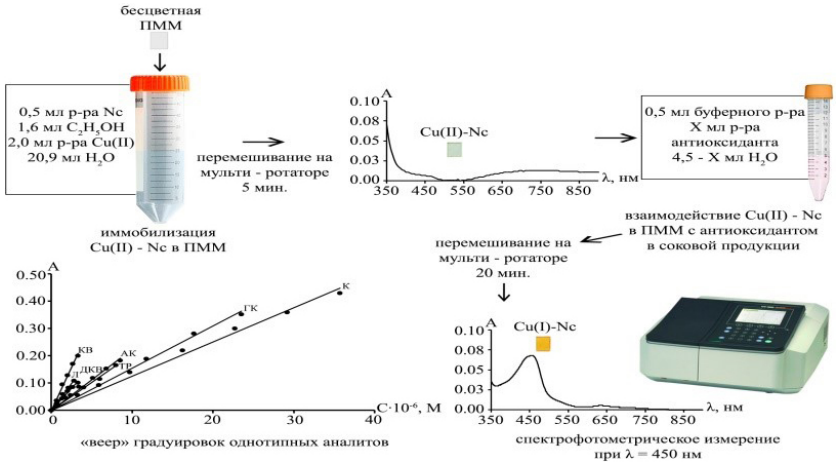


Рис. 1. *Схема определения ΣАО с использованием системы Cu (II)–Nc–ПММ*

Таблица 1. Интервальные оценки ΣC_{AO} в модельной смеси, полученные с применением разных стандартов

$X_{ст}$	$\Sigma C_{AO} \cdot 10^{-6}$, М	$C^* \cdot 10^{-6}$, М	Оценка ΣC_{AO} 10^{-6}, М по выражению (1)	Δc, %
Кверцетин (КВ)	0,64	0,78	0,8 – 3,9	22,5
Лютеолин (Л)	1,18	1,16	0,6 – 3,1	–1,6
Дигидрокверцетин (ДКВ)	1,2	1,3	0,7 – 3,4	8,1
Аскорбиновая кислота (АК)	2,1	2,0	0,6 – 3,1	–2,9
Тролокс (ТР)	2,0	2,1	0,7 – 3,4	7,5
Галловая кислота (ГК)	2,4	2,7	0,7 – 3,5	9,4
Катехин (К)	3,2	1,8	0,6 – 3,2	–18,5

(ИО) для определения ΣАО, который предложен В. И. Вершининым с сотрудниками [1].

Для определения ΣАО используют оптические сенсоры на основе окислительно-восстановительных систем, иммобилизованных на твердых носителях. В данной работе представлены результаты применения алгоритма ИО для определения ΣАО с использованием системы Cu (II)–Nc, иммобилизованной в полиметакрилатную матрицу (Cu (II)–Nc–ПММ).

Определение ΣАО в соках с использованием системы Cu (II)–Nc, иммобилизованной в ПММ представлено на рисунке 1.

Определение ΣАО с использованием алгоритма ИО основано на формирование «веера» градуировок однотипных аналитов (рис. 1) и расчете безразмерного параметра Т, что характеризуют внутригрупповую селективность определения аналитов. Используя параметр Т, путем математических допущений и преобразований получают формулу расчета границ интервала действительного ΣC_{AO} (1).

$$\frac{C^*}{T} \le \sum C_{AO} \le C^* T \qquad (1)$$

где C^* – экспериментальное суммарное содержание аналитов; ΣC_{AO} – действительное суммарное содержание аналитов; T – отношение максимального и минимального коэффициентов чувствительности в «веере» градуировок (K_m / K_1).

Результаты анализа модельной смеси антиоксидантов, полученные с применением разных стандартов методом ИО, представлены в таблице 1.

Исследование проведено при финансовой поддержке РНФ (грант 22-23-00590).

Список литературы

1. *Бриленок Н. С., Бахарева М. В., Вершинин В. И. // Журн. аналит. химии, 2018. – Т. 73. – № 6. – С. 446–454.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭКСТРАКТАХ ВИНОГРАДНОГО СЫРЬЯ

С. А. Жаналинова, А. М.Тажибай
Научный руководитель – к.х.н.,ассоциированный профессор Г. К. Мукушева
НАО «Карагандинский университет имени Е. А. Букетова
100024, Республика Казахстан, г. Караганда, улица Университетская, 28, zhanalinova.symbat@mail.ru

Лекарственные растения играют значительную роль в поддержании жизнедеятельности организма человека и в профилактике и лечении многих заболеваний. В виду того, что продуцируемые в растениях биологически активные вещества являются продуктами метаболизма в живом организме, то значительная часть этих продуктов более естественно включается в био-

Таблица 1. Количественное содержание полифенольных соединений в образцах виноградного сырья

Нумерация образца	Экстрагент, этанол	Масса сухого экстракта, г	Количественное содержание ресвератрола в экстракте, %	Количественное содержание ресвератрола в сырье, %	Количественное содержание кверцетина в экстракте, %	Количественное содержание кверцетина в сырье, %
№ 1	96 %	2,0	0,065	0,03	–	–
№ 2	96 %	2,5	0,008	0,009	–	–
№ 3	96 %	2,66	0,05	0,0068	–	–
№ 4	96 %	2,7	0,0001	0,0033	–	–
№ 5	96 %	3	0,009	0,0009	0,00008	0,00103

Образцы: № 1 – Выжимки свежего винограда сорта Саперави; № 2 – Косточки свежего винограда сорта Саперави; № 3 – Гребни (веточки) свежего винограда сорта Саперави; № 4 – Выжимки с выбродившего виноматериала (виноград сорта Саперави); № 5 – Косточки с выбродившего виноматериала (виноград сорта Саперави).

химические и другие жизненные процессы в организме человека, чем химически чуждые ему синтетические препараты [1].

Объектами исследования являлись образцы красных сортов винограда казахстанской селекции Саперави, представляющие собой высушенные отходы после выжима винограда (выжимки, косточки, веточки).

Саперави – грузинский сорт позднего срока созревания. В настоящее время районирован в Алматинской, Жамбылской и Южно-Казахстанской областях. Данный образец представлен из Енбикши – казахского района Алматинской области.

Образцы виноградного сырья измельчались в порошок в фарфоровой ступке. Экстракцию растительного сырья (10 г) проводили трехкратно 80 и 96 % этиловым спиртом при температуре кипения экстрагента в течение 30 мин. Фильтрацией экстракт отделяли от твердой фазы, фильтраты собирали и упаривали. Сухие остатки проанализированы методом ВЭЖХ [1].

Определено количественное содержание полифенольных соединений в полученных экстрактах и виноградном сырье представлены в таблице 1.

Согласно полученным данным наибольшее количество ресвератрола содержится в экстрактах выжимок и веточек свежего винограда сорта Саперави – 0,06 и 0,045 % соответственно. Что касается самого растительного сырья наибольшее содержание ресвератрола отмечено в выжимках свежего винограда сорта Саперави – 0,065 %, наименьшее – в косточках обоих сортов, особенно в образцах с выбродившего виноматериала. При этом оптимальным экстрагентом для извлечения полифенольных соединений ресвератрола и кверцетина из виноградного сырья является 96 % этиловый спирт.

Изучена антирадикальная активность экстракта винограда сорта Саперави *in vitro* путем скрининга современными спектрофотометрическими методами с применением модельных систем [2]. Выявлена умеренно-выраженная антирадикальная активность суммы полифенольных соединений в экстрактах.

Список литературы

1. *Pooja Doshi, Pangurang Absule, Kaushik Banerjee. Phenolic composition and antioxidant activity in grapevine parts and berries cv. Kismish black during maturation. // Int. J. Food Sci. and Tehnol., 2006. – Vol. 41. – № 1. – P. 1–9.*
2. *Skerget M., Kotnik P., Hadolin M., Hras A. R., Simonic M., Knez Z. Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant materials and their antioxidant activities. // Food Chem., 2005. – Vol. – 89. – № 1. – P. 191–198.*

ЭЛЕКТРОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

А. С. Жупанова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. К. Зиятдинова
Казанский (Приволжский) федеральный университет
Химический институт им. А. М. Бутлерова
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Zhupanova.Nastya@mail.ru

Разработка новых химически модифицированных электродов с электрополимеризованными покрытиями для анализа пищевых продуктов является одним из путей развития современного электрохимического анализа. Среди большого разноообразия мономеров представляют интерес органические красители, в частности, трифенилметановые, содержащие в структуре фенольные фрагменты. Их электрополимеризация приводит к формированию на электродной поверхности непроводящих покрытий, что характерно для фенольных соединений [1]. Для сохранения проводимости электрода, а также увеличения его площади хорошо зарекомендовали себя углеродные наноматериалы, выступающие в качестве подложки для последующего электроосаждения полимерного покрытия [1–4]. Такое сочетание модификаторов обеспечивает селективность и чувствительность определения целевых аналитов, в том числе при совместном присутствии [3, 4]. Представляет практический интерес одновременное определение природных фенольных антиоксидантов в пищевых продуктах растительного происхождения.

Созданы модифицированные электроды на основе одностенных углеродных нанотрубок, функционализированных полиаминобензолсульфоновой кислотой, и электрополимеризованных красителей трифенилметанового ряда (алюминона и бромкрезолового пурпурного) для одновременного прямого вольтамперометрического определения природных фенольных антиоксидантов (флаванонов (гесперидина и нарингина), а также феруловой кислоты и ванилина). Полимерное покрытие получали в условиях потенциодинамического электролиза, что обеспечивает высокую воспроизводимость получаемого покрытия и позволяет контролировать его толщину [5]. Проведена оптимизация условий электрополимеризации на основе вольтамперных характеристик рассматриваемых пар аналитов. Показано, что модификация электродной поверхности обеспечивает статистически достоверное увеличение токов окисления пар аналитов, что приводит к повышению чувствительности их определения, а разность потенциалов окисления составляет 207 мВ для гесперидина и нарингина и 170 мВ для феруловой кислоты и ванилина, что позволяет проводить их одновременное определение.

Морфология поверхности электродов охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии. Полимерные покрытия имеют складчатую структуру с порами и каналами, что обеспечивает увеличение площади поверхности. Методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии показано, что полимер-модифицированные электроды обладают статистически достоверно большей эффективной площадью поверхности. Методом спектроскопии электрохимического импеданса показано статистически достоверное снижение сопротивления переносу электрона для полимер-модифицированных электродов, что подтверждает увеличение скорости переноса электрона и эффективность разработанных электродов.

Электроды на основе электрополимеризованных красителей позволяют проводить одновременное определение природных фенольных антиоксидантов в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии. На вольтамперограммах регистрируются четкие и хорошо разрешенные пики окисления для каждой пары аналитов. Диапазоны определяемых содержаний составляют 0,10–2,5 и 2,5–25 мкМ для гесперидина и нарингина с пределами обнаружения 0,029 и 0,020 мкМ соответственно и 0,10–5,0 и 5,0–25 мкМ для феруловой кислоты и ванилина с пределами обнаружения 0,072 и 0,064 мкМ соответственно. Полученные характеристики превосходят описанные ранее для индивидуального определения аналитов. Одновременное вольтамперометрическое определение проведено впервые. Окисление аналитов в смесях протекает независимо, что значительно упрощает определение, поскольку градуировоч-

ные зависимости являются универсальными и могути использоваться независимо от соотношения концентраций аналитов в смесях. Показана высокая селективность отклика рассматриваемых пар аналитов в присутствии типичных мешающих компонентов (неорганических ионов, сахаридов, аскорбиновой кислоты), а также структурно родственных фенольных антиоксидантов, что является важным преимуществом разработанных подходов.

Электроды успешно использованы в анализе пищевых продуктов (цитрусовых соков и экстрактов ванили). Высокая чувствительность и селективность отклика электродов на целевые пары аналитов являются главными достоинствами, позволяющими рассматривать разработанные электроды в качестве альтернативных устройств для быстрой оценки качества пищевых продуктов.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Список литературы

1. *Ziyatdinova G., Guss E., Yakupova E. // Sensors, 2021. – V. 21. – № 23. – Article 8385.*
2. *Tang J., Jin B. // J. Electroanal. Chem., 2016. – V. 780. – P. 46–52.*
3. *Ziyatdinova G. K., Guss E. V., Morozova E. V., Budnikov H. C. // J. Anal. Chem., 2021. – V. 76. – № 3. – P. 371–380.*
4. *Ziyatdinova G., Guss E., Morozova E., Budnikov H., Davletshin R., Vorobev V., Osin Y. // Food Anal. Methods, 2019. – V. 12. – № 10. – P. 2250–2261.*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДА Sm_3Cl_7 ПРИ 298,15 K. СООБЩЕНИЕ 2: РАСЧЁТ СВОЙСТВ ХЛОРИДА Sm_3Cl_7 ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ЭДС-ОБРАЗУЮЩИХ РЕАКЦИЙ ПРИ 298, 15 K

Н. С. Зайцев, Ю. В. Бендре
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Ф. Горюшкин

Сибирский государственный индустриальный университет
654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова,42, koax@sibsiu.ru

В первом сообщении [1] «Гальванические элементы и термодинамические характеристики ЭДС-образующих реакций» приведены (табл. 1) результаты измерения ЭДС твёрдофазных гальванических элементов:

$$(-)\ Sm\,|\,SmCl_2\,||\,BaCl_2\,||\,SmCl_3\,|\,|\,Sm_3Cl_7\ (+)\ n_e=2; \quad (1)$$

$$(-)\ Sm\,|\,SmCl_2\,||\,BaCl_2\,||\,Sm_3Cl_7\,|\,|\,SmCl_2\ (+)\ n_e=2; \quad (2)$$

$$(-)\ SmCl_2\,|\,Sm_3Cl_7\,||\,BaCl_2\,||\,SmCl_3\,|\,|\,Sm_3Cl_7\ (+)\ n_e=2; \quad (3)$$

в которых протекают ЭДС-образующие реакции:

$$Sm+3SmCl_3=Sm_3Cl_7+SmCl_2;\ n_e=2; \quad (4)$$

$$Sm+2Sm_3Cl_7=7SmCl_2;\ n_e=2; \quad (5)$$

$$6SmCl_2+3SmCl_3=3Sm_3Cl_7;\ n_e=2. \quad (6)$$

и термодинамические свойства ЭДС-образующих реакций для средневзвешенной температуры $T_{ср.}$ интервала измерения.

Расчёт термодинамических характеристик реакций (4) – (6) при 298,15K проводили по методу II закона термодинамики. Использовали табличные данные по стандартным теплоёмкостям $SmCl_2$, $SmCl_3$ из [2], металлического самария из [3]. Все – в интервале температуры 298,15–700 K. Стандартную теплоёмкость Sm_3Cl_7 оценивали по правилу аддитивности для каждого значения температуры (298,15; 300; 400; 500; 600; 700; $T_{ср}$):

$$C_p^\circ(Sm_3Cl_7)=2C_p^\circ(SmCl_2)+C_p^\circ(SmCl_3) \quad (7)$$

Для теплоёмкости реакций (4) – (6) получены уравнения:

Таблица 1. Термодинамические свойства реакций (4) – (6) при $T_{ср}$

Реакция	$T_{ср.}$, K	$E_{ср.}$, В	$\Delta_r G°(T_{ср.})$, кДж	$\Delta_r H°(T_{ср.})$, кДж	$\Delta_r S°(T_{ср.})$, Дж/K
(4)	588,7	1,978	–381,7 ± 0,2	–348,0 ± 3,4	57,3 ± 5,8
(5)	593,0	1,8682	–360,5 ± 0,1	–351,0 ± 1,1	16,0 ± 1,9
(6)	664,5	0,112	–21,6 ± 0,4	15,6 ± 6,2	56,2 ± 9,4

Таблица 2. Термодинамические свойства реакций (4) – (6) при 298,15 K

Реакция	$\Delta_r H°$(298,15 K), кДж	$\Delta_r S°$(298,15 K), Дж/K	$\Delta_r G°$(298,15), кДж
(4)	–353,5 ± 3,5	43,8 ± 6,0	–366,6 ± 3,9
(5)	–356,6 ± 1,2	2,4 ± 2,5	–357,3 ± 1,4
(6)	15,6 ± 6,3	56,2 ± 9,5	–1,2 ± 6,9

Таблица 3. Термодинамические свойства хлорида Sm_3Cl_7 при 298,15 K

Реакция	$\Delta_f H°(Sm_3Cl_7$, к, 298,15 K), кДж/моль	$S°(Sm_3Cl_7$, к, 298,15 K), Дж/моль • K	$\Delta_f G°(Sm_3Cl_7$, к, 298,15 K), кДж/моль
(4)	–2627,4 ± 7,2	432,5 ± 6,1	–2461,5 ± 7,4
(5)	–2629,0 ± 7,0	426,8 ± 1,9	–2461,4 ± 7,2
(6)	–2624,3 ± 5,0	433,6 ± 3,3	–2458,8 ± 5,2
Среднее	–2626,9 ± 6,4	431,0 ± 3,8	–2460,6 ± 6,7

$$\Delta_r C_p(4) = 44{,}728 - 75{,}258 \cdot 10^{-3}T + 3{,}8 \cdot 10^{-5}T^2;\ R_2 = 0{,}998; \quad (8)$$

$$\Delta_r C_p(5) = 44{,}733 - 75{,}272 \cdot 10^{-3}T + 3{,}8 + 10^{-5}T^2;\ R_2 = 0{,}998; \quad (9)$$

$$\Delta_r C_p(6) = 0. \quad (10)$$

Переход от термодинамических характеристик реакций при $T_{ср}$ к термодинамическим свойствам при T = 298,15 K (табл. 2) осуществляли по известным уравнениям с учётом теплоёмкости (8) – (10).

По термодинамическим характеристикам ЭДС-образующих реакций (4) – (6) на основании обобщённого закона Гесса рассчитывали термодинамические свойства хлорида Sm_3Cl_7 (табл. 3). Необходимые данные брали из тех же источников, что и теплоёмкости веществ, за исключением стандартной энтропии $SmCl_2$, которая взята из [4].

Полученные из измерений ЭДС трёх гальванических элементов результаты по величине стандартной энтальпии образования Sm_3Cl_7 (табл. 3) отличаются между собой на 0,3 % от измеряемой величины, а по энтропии на 0,9 %. Это может быть прямым свидетельством достигнутой надёжности в определении свойств хлорида Sm_3Cl_7.

Список литературы

1. *Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных имени выдающихся химиков Л. П. Кулева и Н. М. Кижнера, посвящённой 125-летию со дня основания Томского политехнического университета, 17–20 мая 2021 г. – Томск : Издательство ТПУ, 2021. – Том i. – С. 295–297.*
2. *Червонный, Александр Дмитриевич. Термодинамические свойства фторидов и хлоридов лантана и лантаноидов в газообразном и конденсированном состояниях: диссертация ... доктора химических наук: 02.00.04 / Червонный Александр Дмитриевич; [Место защиты: Ин-т проблем хим. физики РАН]. – Черноголовка, 2010. – 464 с.*
3. *Barin I., Knacke O., Kubaschevski O. Thermochemical Properties of Inorganic sub-stances. Supplement. Berlin; Heidelberg; N. Y.: Springer-Verlag, 1977. – P. 695.*
4. *Толмач П. И. Теплоёмкость и термодинамические функции ряда ди- и трихлоридов лантаноидов в интервале температур 10–320 K ; Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.: МГУ, 1988.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА В МЕДИЦИНСКОМ ИЗДЕЛИИ «НОЛТРЕКС»

А. М. Захаркива, Ю. М. Страшко
Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии С. В. Шумар

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050, alex.zakharkiva@gmail.com

Резистентность бактерий к антибиотикам, после почти столетнего применения, только растет. Применение серебра и противомикробных препаратов на его основе было приостановлено после открытия антибиотиков, но в настоящее время интерес исследователей вернулся, а тенденции использования серебра в клинических испытаниях растут. Экспериментально доказана высокая бактерицидная активность серебра по отношению к аэробным и анаэробным микроорганизмам (включая устойчивые к антибиотикам разновидности), а также определенным вирусам и грибам.

Серебро относится к тяжелым металлам, а его избыток в организме может вызвать аргирию (аргироз). Следовательно, любое лекарственное средство, содержащее соли серебра, требует тщательных клинических исследований с оценкой фактической концентрации ионов серебра. Контроль проводят химическими, физическими и физико-химическими методами анализа. Однако, большинство из них не соответствуют принципам «зеленой» химии. Метод потенциометрического титрования лишен этих недостатков, в связи с чем создание и улучшение существующих методик определения ионов серебра является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является разработка методики определения содержания серебра в медицинском изделии, «Нолтрекс», восстанавливающем вязкоэластичные свойства синовиальной жидкости. При работе с данным реальным объектом важным этапом является проведение целесообразной пробоподготовки, для высвобождения ионов серебра из полимерной матрицы, с последующим их определением методом потенциометрического титрования.

При поиске оптимального варианта пробоподготовки, были рассмотрены различные способы, в том числе, озоление, механическое и ультразвуковое воздействие на объект. Минимальное время при наиболее полном вскрытии было получено при ультразвуковой обработке. Высокая эффективность обусловлена различными физическими и химическими явлениями, возникающими при воздействии ультразвуком, включая перемешивание, вибрацию, давление, ударные волны, силы сдвига, микроструи, сжатие и разрежение, акустическое течение, кавитацию и образование радикалов [3]. Было обнаружено, что на проведение ультразвуковой обработки, влияют такие параметры, как время воздействия, кислотность среды, объем добавленной к образцу воды, температура и фоновые электролиты.

Потенциометрическое титрование проводили на pH-метре/иономере «ИТАН» (Томьаналит). Рабочие растворы готовились на воде, которую перегоняли с добавлением перманганата калия и серной кислоты дважды. Стандартный раствор титранта йодида калия готовили из фиксанала. Рабочие электроды – углеродный композитный твердый электрод (УКЭ) [1], Ag-серебряный металлический электрод, сереброселективный электрод Элит-211. В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ 1М3. Использовали ультразвуковую ванну «Сапфир» 2,8 л. Кривые потенциометрического титрования обрабатывали с помощью метода фрагментарной линеаризации Б. М. Марьянова [2].

Содержимое препарата после соответствующей пробоподготовки, титровали раствором KI, с образованием малорастворимого соединения AgI. В результате анализа ($n=3$, $P=0,95$) полученного образца найдено ($11,3 \pm 3,5$) мкг Ag (I) с СКО, равным 1,41 мкг.

Список литературы

1. *M. A. Petrova, S. V. Shumar // Multifunctional Chemical Materials and Technologies-2016, 2016. – 2. – 356–358 p.*
2. *Марьянов Б. М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. – Томск: Изд-во. Том.ун-та, 2001. – 158 с.*
3. *Brijesh K. Tiwari // Trends in Analytical Chemistry, 2015. – Volume 71. – 100–109 p.*

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Е. А. Кандагура, М. Д. Изнаирова, Е. А. Веселова, А. А. Партыка
Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры общей химии О. В. Вяткина

Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение)
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»
295007, Россия, Республика Крым, г. Симферополь, пр. Ак. Вернадского, 4, ebagul99@mail.ru

Оксид цинка является прямозонным полупроводником группы A^2B^6. Ширина запрещенной зоны при 300 К составляет 3,37 эВ. ZnO находит применение в оптико-электронных устройствах и в качестве фотокатализатора, активируемого УФ-излучением. Наибольшую каталитическую активность проявляют наноразмерные формы ZnO, синтез которых предполагает использование высокотемпературных реакторов и последующий длительный отжиг при температурах до 800 °С. Подобная обработка влияет на структуру, морфологию и дисперсность полученных материалов, а, следовательно, и на физико-химические свойства, в частности на каталитическую активность. Поэтому целью работы является исследование влияния воздействия высоких температур на фотокаталитические свойства ZnO.

На начальном этапе эксперимента мы предприняли попытку синтеза наноразмерного ZnO по представленной методике [1]. Прокаливание проводилось в муфельной печи ПЛ-10/12,5 при 700 °С. В качестве прекурсора использовали оксид цинка х. ч. ГОСТ 10262-73.

Образцы оксида цинка получали путем прокаливания в муфеле промежуточного продукта синтеза $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ при температурах 350 °С и 700 °С, время экспозиции составляло от 40 мин до 7 ч. После чего образцы исследовали методами термогравиметрии (термоанализатор Perkin Elmer STA 6000), ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр Perkin Elmer Spectrum Two), снимали стационарные спектры фотолюминесценции (спектрофлуориметр Fluoromax-4) в диапазоне 350–500 нм (длина волны возбуждения 360 нм). Размер частиц полученных материалов определяли седиментационным методом. Следует отметить, что в ходе эксперимента была обнаружена нерелевантность методики синтеза наноразмерного ZnO и проведена попытка коррекции режимов синтеза (температуры и времени прокаливания промежуточного соединения). У полученных препаратов изучали фотокаталитическую активность в водных растворах пероксида водорода методом волюмометрии.

Было установлено, что прокаливание по методике [1] при $t = 350$ °С не приводит к уменьшению частиц до наноразмеров ($r_{min} = 3{,}5$ мкм). А в результате длительного прокаливания при 700 °С происходит укрупнение частиц вследствие спекания в 2 и более раза.

На ИК-спектрах всех образцов, кроме прокаленного при $t = 700$ °С и $\tau = 7$ ч (потеря массы 45,7 %), кроме полос, характерных для колебания связей Zn–O, координационной воды и гидроксилов, полосы в области 1410 $см^{-1}$, соответствующие трижды вырожденным валентным колебаниям карбонат-иона и потере массы 1–5 %, свидетельствуют о неполном разложении промежуточного продукта.

Эксперимент показал, что длительный отжиг образца $ZnO_{(700)}$ при 700 °С привел к ослаблению краевой люминесценции и смещению излучения в более длиноволновую область, а также к возникновению полосы зеленой люминесценции. По-видимому, уменьшение интенсивности рекомбинации экситонов в $ZnO_{(700)}$ связано с увеличением кинетической энергии носителей зарядов под действием высокой температуры и ослабления кулоновского взаимодействия в экситонах, что обычно приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны в полупроводнике.

Изучение скорости разложения H_2O_2 в системах с ZnO-прекурсором и $ZnO_{(700)}$ показало отсутствие каталитической активности обоих образцов в системах, изолированных от видимого света. Было установлено, что семичасовая термообработка при 700 °С увеличивает относительную каталитическую активность материала при воздействии белого света в 7 раз, а под воздействием УФ-излучения в 8 раз, что подтверждает уменьшение ширины запрещенной зоны полупроводника, наряду с данными по люминесценции.

Вывод: Длительный отжиг ZnO при 700 °C приводит к уменьшению дисперсности материала, ослаблению люминесценции и смещению ее в более длиноволновую область, а также к значительному увеличению фотокаталитической активности материала, что свидетельствует об уменьшении ширины запрещенной зоны катализатора при термообработке.

Список литературы

1. *Патент 2580731 Россия, МПК A61K36/00, A61K33/34. Способ получения ультрадисперсного оксида цинка / А. П. Ларьков, А. А. Садовников, В. Ю. Хатьков. – № 2014124086; заявл. 11.04.2014; опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10. – 9 с.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 4-(4-АМИНОФЕНИЛ)МОРФОЛИН-3-ОНА

М. Карташов[1,2], Е. И. Короткова[1], J. Barek[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий на правах кафедры ОХИ ТПУ Е. И. Короткова

[1]ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, maks99661@gmail.com

[2]Charles University
Faculty of Science
UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry
Hlavova 2030/8, CZ-128 43 Prague 2, Czech Republic

Ривароксабан — пероральный антикоагулянт из группы прямых ингибиторов фактора Xa. Он используется для лечения тромбоза глубоких вен и тромбоэмболии легочной артерии, а также для профилактики образования тромбов при фибрилляции предсердий и после операций на тазобедренном или коленном суставе [1]. Ривароксабан может быть рассмотрен для тромбопрофилактики у амбулаторных пациентов COVID-19 с высоким риском венозной тромбоэмболии [2].

На данный момент существует только две вольтамперометрические методики, предназначенные для определения ривароксабана [3, 4], что говорит о необходимости разработки новых вольтамперометрических методик и более детального изучения электрохимического поведения ривароксабана.

Было решено использовать соединение 4-(4-Аминофенил)морфолин-3-она (АМ), так

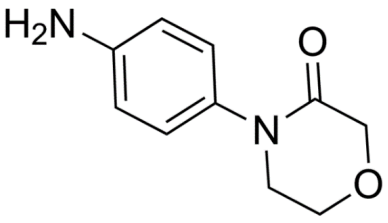


Рис. 1. *Химическая структура 4-(4-аминофенил)морфолин-3-она*

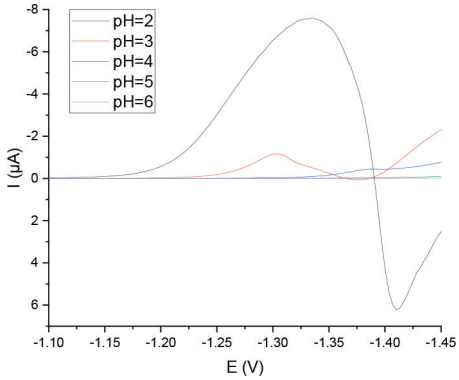


Рис. 2. *Влияние pH на пик тока ДИВ РИВ ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) на ртутно-капельном электроде*

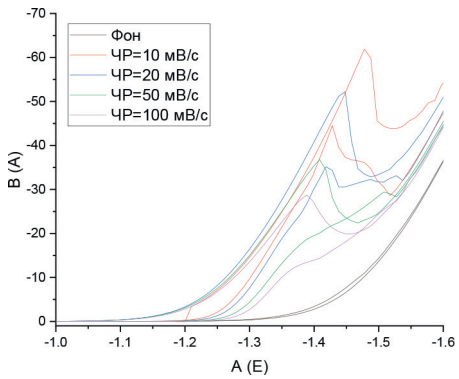


Рис. 3. *Исследование влияния частоты развёртки на пик тока ЦВ РИВ ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) на ртутно-капельном электроде, pH = 2*

как оно является модульным соединением ривароксабана.

В исследовании АМ был использован ртутно-капельный электрод в качестве рабочего, Ag|AgCl (3M KCl) в качестве электрода сравнения и платиновая проволока в качестве вспомогательного электрода, На рисунке 2 показано влияние pH на пик тока дифференциальной импульсная вольтамперометрией (ДИВ). Было выявлено, что максимальное значение тока наблюдается при pH = 2 и потенциале –1,34 В. Из рисунка 3 можно сделать вывод, что при уменьшении частоты развертки увеличивается высота пика.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-53-26001), Чешского научного фонда (проект GACR 20-01417J) и государственного задания РФ «Наука» FSWW-2020-0022. Благодарим за оперативную материально-техническую и интеллектуальную поддержку Metrohm.CZ (https://www.metrohm.com/cs-cz/).

Список литературы

1. *A. G. Turpie, M. R. Lassen, B. L. Davidson, K. A. Bauer, M. Gent, L. M. Kwong, F. D. Cushner, P. A. Lotke, S. D. Berkowitz, T. J. Bamdel, et al . Lancet 373 (2009) 1673–80.*
2. *G. T. Gerotziafas, M. Catalano , M. P. Colgan et al., Thrombosis and Haemostasis 120 (2020) 1597–1628.*
3. *I. Suslu, M. Celebier, S. Altinoz, Analytical Methods 6 (2014) 997–9403.*
4. *N. Festinger, S. Smarzewska, W. Ciesielski, Diamond and Related Materials 118 (2021) 0925–9635.*

ОПТИМИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА АНАЛИЗА СЕРЕБРА И МЕДИ В СВИНЦОВОЙ МАТРИЦЕ НА ПРИБОРЕ ЛАЭС

Н. К. Келесбек, М. А. Туровец, Д. М. Саулебеков, О. И. Земский
Научный руководитель – к.х.н., руководитель ЛИП «ФХМИ» В. Н. Фомин

Карагандинский университет им. Е. А. Букетова
100004, knk_93@bk.ru.

Одним из рациональных методов повышения качества лазерно-атомно эмиссионных спектров является оптимизация оптической прозрачности линий, предназначенных для анализа [1–2].

Нам представилось интересным изучить возможность оптимизации настроек прибора для достижения максимальной прозрачности методом вероятностно-детерминированное планирование эксперимента (ВДПЭ) [3].

В работе мы использовали образцы веркблея с заранее известным содержанием серебра и меди.

Регистрация спектров была проведена на приборе «СПЕКТР ЛАЭС Матрикс Континуум», ознакомиться с основными параметрами которого можно на сайте производителя [4]. Наш оптимизационный эксперимент включал себя шестифакторный план с пятью уровнями варьирования факторов (энергия лампы, QSW_1, задержка начала экспозиции, общее время экспозиции. QSW_2 задавался суммой $QSW_1+\Delta QSW$. Первый фактор (V) – концентрация – был оставлен вакантным. Проведено было 25 регистраций спектра в 6 повторностях. После, полученные интенсивности линий усредняли по 5 повторностям, исключив выпадающие по Q-критерию значения.

В полученном наборе спектров нами рассматривались аналитические линии серебра и меди. Нашей задачей был поиск пар линий с одинаковым значением энергии возбуждения (E_k). Данное значение, а также необходимые для дальнейших расчётов значения вероятностей перехода (A) и статистических весов верхних энергетических состояний (g) получили из таблицы NIST [5].

Проведя расчет теоретического соотношения интенсивностей пар линий по формуле [2], мы сравниванием полученное значение с практическим соотношением интенсивностей по

формуле I_1/I_2, где I_1 и I_2 – интенсивности выбранных линий.

Полученное практическое и теоретическое значение соотношений интенсивностей пар линий мы также сравниваем между собой. При этом, пары линий с максимально близким показателем прозрачности (с минимальным показателем самопоглощения) получились следующие: $Ag_{218,6739}$ и $Ag_{247,3773}$, а также $Cu_{210,4796}$ и $Cu_{221,0267}$.

Теоретическое соотношение интенсивностей, рассчитанное по формуле (2) для пары $Ag_{218,6739}$ и $Ag_{247,3773}$ составляет 1,651449, для пары $Cu_{210,4796}$ и $Cu_{221,0267}$ – 0,528487.

Значения самопоглощения данных пар линий были минимальными, по сравнению с остальными парами линий спектра, именно поэтому данные о прозрачности этих линий были использованы за основу в построении математической модели ВДПЭ, при помощи которой удалось получить оптимальные настройки прибора. Правильность выбора оптимальных параметров мы подтвердили повторной шестикратной регистрацией спектра при выбранных условиях, получив экспериментальные значения прозрачности для пары $Cu_{210,4796}$ и $Cu_{221,0267}$, равне $0{,}528 \pm 0{,}321$, для пары $Ag_{218,6739}$ и $Ag_{247,3773}$ равные $1{,}651 \pm 0{,}051$.

Тем самым, мы подтвердили, что полученные условия оптимальны, а данные пары линий пригодны для последующего количественного анализа.

Список литературы

1. *Кремерс Д., Радзиемски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009. – 360 с.*
2. *M. Fahada, M. Abrarb, K. H. Shahc, A. Shahzadd. Оптическая спектральная диагностика плазмы доломита и кросс валидация с использованием сканирующей электронной микроскопии с рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией и рентгеноспектрального микроанализа. Физика плазмы, 2020. – Т. 46. – № 7. – С. 595–605*
3. *Фомин В. Н., Алдабергенова С. К., Рустембеков К. Т., Омаров Х. Б., Рожковой И. Е., Дик А. В., Саулебеков Д. М. Оптимизация параметров лазерно-искрового эмиссионного спектрометра с применением вероятностно-детерминированного планирования эксперимента. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021; 87 (5): 14–19. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-5-14-19*
4. *http://www.spectrosystems.ru/analytical/laes/laes_matrix.shtml.*
5. *https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

П. В. Ким

Научный руководитель – к.х.н. Е. В. Полякова

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

ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, p.kim1@g.nsu.ru

Одним из способов получения кристаллов халькогенидов редкоземельных элементов (РЗЭ) является растворение порошка халькогенида РЗЭ при нагревании в расплаве соединения-растворителя с последующей отгонкой растворителя при варьировании температуры вдоль нагревательной печи. В результате этого технологического процесса может происходить изменение основного состава кристалла путем допирования кристалла элементами, входящими в состав растворителя, что ведет к появлению новых физических свойств. Также, возможно включение в состав кристалла элементов-примесей, что негативно сказывается на функцио-

нальных свойствах выращиваемых кристаллов. В связи с вышесказанным, возникает задача в контроле основного и примесного составов кристаллов халькогенидов РЗЭ.

Для этих целей в данной работе был использован многоэлементный метод атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой. Чтобы повысить точность определения элементов основного состава кристаллов $La_xSn_{(2-x)}S_3$ и $Gd_xEu_{(2-x)}O_3$, а также примесей Li и B в кристаллах $Gd_xEu_{(2-x)}O_3$, необходимо линеаризовать градуировочные зависимости интенсивности сигнала от концентрации определяемого элемента, для чего в данной работе подобраны оптимальные условия анализа (положение просмотра, давление азота в распылителе, время экспозиции) и исследована возможность применения частиц плазмы (N_2, N_2^+, OH, NH, CN) и дополнительных элементов (Ba, Al, Ga, In) в качестве внутренних стандартов (ВС). Показано, что зависимости аналитического сигнала от концентрации для Sn и S аппроксимируются линейно на уровне концентраций от десятых долей до сотен мкг/мл. Для определяемых РЗЭ на этих же уровнях концентраций необходимо использовать ВС для получения линейных градуировочных зависимостей. Зависимости для B и Li аппроксимируются линейно в диапазоне концентраций от тысячных долей до единиц мкг/мл. Показано, что перспективными ВС при определении La, Gd и Eu являются такие элементы как Ba, Al, Ga, In, обладающие близкими к определяемым элементам энергиями возбуждения линий и ионизации. Исследованы сходимость и правильность результатов, полученных с использованием линейных градуировочных зависимостей, путем определения аналитических открываемостей значений концентраций, они составляют 0,95–1,05. Полученные условия использованы для определения состава функциональных кристаллов $La_xSn_{(2-x)}S_3$ и $Gd_xEu_{(2-x)}O_3$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД, ОМЫВАЮЩИХ ДАЛЬНИЙ ВОСТОК

М. С. Кирьяков, Я. Ю. Пушнина, Н. А. Безхмильницин
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. А. Голубцова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. им. газ. Красноярский рабочий, 31, max665511@yandex.ru

Химический состав морской воды уникален, он отличается от состава воды рек, озер, скважин. В морских водах непрерывно протекают многочисленные процессы, которые ведут к изменению химического состава и соотношения между отдельными ионами. Физические процессы меняют общую концентрацию, не изменяя качественный состав воды; химические и биохимические – изменяют состав, который влечет за собой изменение соотношений между растворенными в морской воде веществами, но количественный состав группы основных ионов не затрагивают. Особенность морской воды определяется содержанием основных ионов, к которым относятся хлорид-, сульфат-, гидрокарбонат-, бромид-, карбонат-, фторид- анионы и катионы натрия, магния, кальция, калия и другие. По количественному содержанию ионы морской воды находятся в следующем порядке: а) анионы: хлориды > сульфаты > гидрокарбонаты + карбонаты; б) катионы: натрий + калий > магний > кальций. Наличие в Мировом океане различных течений, приливов и прочих возмущений между его отдельными частями приводит к однородности состава основных ионов [1, 2].

Целью нашей работы явилось определение химического состава вод, омывающих Дальний восток России, с помощью химических и физико-химических методов. Пробы воды были взяты из нескольких поверхностных точек Охотского моря и Тихого океана.

Содержание кальция и магния определяли комплексонометрическим титрованием в щелочной среде в присутствии мурексида (для Ca^{2+}) или эриохрома черного Т (для суммарного содержания Ca^{2+} и Mg^{2+}) в качестве индикаторов [3]; гидрокарбонаты и карбонаты - потенциометрическим титрованием с использованием прибора И-160 МИ [3], хлорид-ионы определяли потенциометрически на приборе ЭВ-74 с помощью хлоридсеребрянного и хлорселективного электрода с использованием ацетатного буфера [4], сульфат-ионы – турбидиметрическим методом на приборе КФК-2 [4].

Таблица 1. Результаты исследования проб воды

№ пробы	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}
	мг/дм^3					
1	689,38	2080,51	27162,41	5575,76	146,40	0
2	705,41	2304,11	25767,26	3742,42	48,80	96,00
3	705,41	2061,06	24443,78	3272,72	36,60	96,00
4	705,41	2547,16	25767,27	4008,64	73,20	72,00
5	673,34	3072,15	22002,31	3414,14	134,20	0
6	753,50	1759,68	24443,78	5018,18	134,20	48,00
7	705,41	1574,96	25767,26	5060,61	85,40	48,00

1 – Тихий океан, Халактырский пляж; 2 – Охотское море, о. Итуруп, залив Касатка; 3 – Охотское море, о. Итуруп, залив Простор; 4 – Охотское море, о. Шумшу; 5 – Тихий океан, п-о Камчатки, Петропавловская гавань; 6 – Тихий океан, бухта Вестник; 7 – Охотское море, о. Сахалин, залив Анива.

Полученные данные представлены в таблице.

Из таблицы видно, что в исследуемых образцах вод преобладают хлорид-ионы, наибольшее содержание этого иона в пробе, отобранной в Тихом океане около Халактырского пляжа, а наименьшее – в пробе Тихого океана, отобранной около п-ова Камчатки в Петропавловской гавани. Из полученных данных видно, что содержание катионов магния преобладает над содержанием катионов кальция, это хорошо согласуется с исследованиями, проведенными ранее [1, 2].

Список литературы

1. *Алекин О. А., Ляхин Ю. И. Химия океана. – Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – 344 с.*
2. *Шишкина Л. А. Гидрохимия. – Л.: Гидрометеоиздат, 1974. – 288 с.*
3. *Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.*
4. *Пименов Е. В. Химические методы анализа в мониторинге водных объектов. – Пермь: Изд-во ФГБОУ ВПО Пермская ГСХА, 2011. – 138 с.*

ПОДБОР РАСТВОРЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ СУЛЬФАТОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

А. Е. Киселёва, К. К. Мерзляков
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. А. Магадова; к.т.н., доцент Л. Ф. Давлетшина

ФГАОУ ВО Российский государственный университет нефти и газа (научный исследовательский институт) имени И. М. Губкина
119991, г. Москва, пр. Ленинский, дом 65, корпус 1, com@gubkin.ru

Крайне актуальной задачей современной добывающей промышленности считается необходимость интенсификации добычи нефти, одним из путей решения которой является удаление отложений неорганических солей [1]. Проблема солеотложения становится причиной снижения продуктивности добывающих и приемистости нагнетательных скважин; повреждению различной аппаратуры; увеличения количества ремонтных операций и, соответственно, значительному ухудшению технико-экономических показателей процесса добычи нефти.

На сегодняшний день процесс удаления образовавшихся солей зачастую проводится в осложненных условиях. В связи с этим существует необходимость подбора эффективных технологических жидкостей, предназначенных для удаления многокомпонентных солеотложений в

условиях повышенных температур, наличия асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) и др.

Наиболее распространенными труднорастворимыми солевыми отложениями являются сульфаты кальция и бария. Сульфат кальция в термобарических условиях пласта преимущественно осаждается в виде гипса, сульфат бария представлен в виде барита [2]. Для их растворения зачастую применяют разнообразные органические кислоты, такие как лимонная, щавелевая и другие. Тем не менее, максимальной эффективностью удаления сульфатов обладают комплексоны, механизм действия которых основан на разрушении солевых отложений за счет образования устойчивых комплексных соединений. В данной работе предлагается применение смеси органических кислот и комплексонов в качестве составляющей растворителей отложений гипса.

При выполнении настоящего исследования использовались растворы с общим содержанием реагентов, равным 10 % (масс.), содержащие кислотную композицию СК-ТК-7, в состав которой входит органическая кислота, ПАВ, ингибитор коррозии и аммонийная соль, а также комплексоны ЭДТА-Na_4 и ОЭДФК в концентрациях в диапазоне от 20–40 % (масс.) в пересчете на массу сухой смеси реагентов.

Гравиметрический метод определения эффективности предложенных композиций, использованных в ходе проведения исследования, основан на определении растворимости двуводного сульфата кальция кислотными составами в нем в течение 1 часа при 80 °С. Массовое соотношение двуводного сульфата кальция к исследуемым жидкостям – 1 : 10.

По итогу проведенных исследований были отобраны наиболее эффективные композиции, содержащие следующие комплексоны (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость степени растворения двуводного сульфата кальция от реагента, выбранного в качестве комплексона

Комплексон, входящий в кислотный состав	Степень растворения гипса, %
–	26,2
ОЭДФК	47,0
ЭДТА-Na_4	54,9
ОЭДФК + ЭДТА-Na_4	53,3

На основании вышеприведенных результатов можно сделать вывод о том, что растворяющая способность кислотных составов существенно зависит от тех или иных добавок комплексонов. Тетранатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты является более эффективной в сочетании с СК-ТК-7, чем оксиэтилидендифосфоновая кислота, что обусловлено более легкой диссоциацией ЭДТА-Na_4 относительно ОЭДФК. Это значительным образом влияет на способность данных соединений образовывать устойчивые комплексные соединения с целью более эффективного растворения гипса и барита.

Список литературы

1. *Силин М. А. Промысловая химия: Учебное пособие / М. А. Силин, Л. А. Магадова, Л. И. Толстых и др. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2016. – 350 с.*
2. *Кашавцев В. Е., Мищенко И. Т. Солеобразования при добыче нефти. – М.: Орбита, 2004. – 432 с.*

ПИРОЛИЗ АДИПИНАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

А. А. Кондратьева, Е. Ю. Лезина
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИХиЭ И. В. Цветкова
ФГБОУ ВО «Тольяттинский Государственный университет»
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14Б, akondri@inbox.ru

Ранее была показана возможность получения циклопентанона из побочных продуктов производства капролактама пиролизом кальциевых солей адипиновой кислоты. При исследовании термостабильности адипината кальция на дериватографе Shimadzu DTG-60/60H было установлено, что температура его разложения составляет 400 °С (рис.1) [1].

Также было проведено исследование пиролиза адипината кальция в присутствии оксидов и солей металлов, по результатам которого установлено, что наибольший выход продукта достигается при использовании катализатора дегидрирования марки «К-16у» (51,6 %) [2].

В ходе работы изучен процесс термического разложения адипината кальция в присутствии катализаторов на основе алюминатов хрома (образцы 1, 2, 3), приготовленные при различной длительности контакта и температуры. Первый образец получен в ходе нагрева до 1400–1500 °С в индукционной печи в течение 25 минут, второй образец – в дуговой печи при температуре более 2000 °С, и третий образец – в муфельной печи при 900 °С в течение 9 часов. Методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8000 (рентгеновская трубка – Rh-анод, кремниевый дрейфовый детектор) проведен качественный анализ образцов используемых катализаторов (табл. 1).

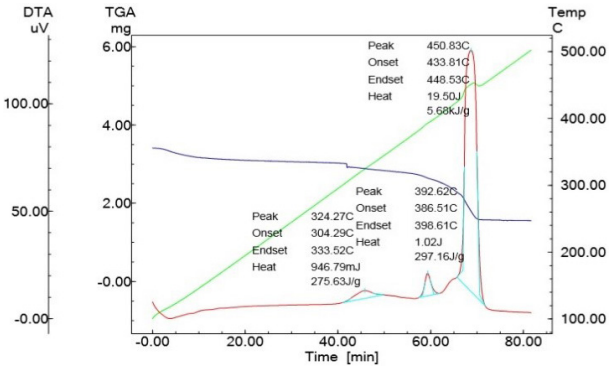


Рис. 1. *Дериватограмма адипината кальция*

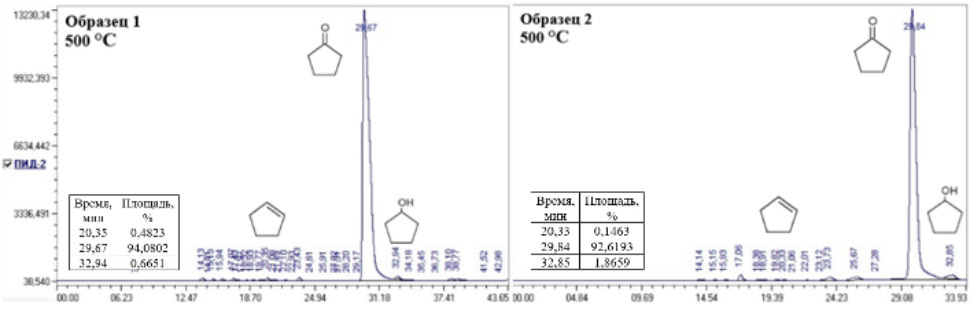


Рис. 2. *Хроматограммы продуктов, полученных при в присутствии образцов катализаторов 1, 2 при 500 °С*

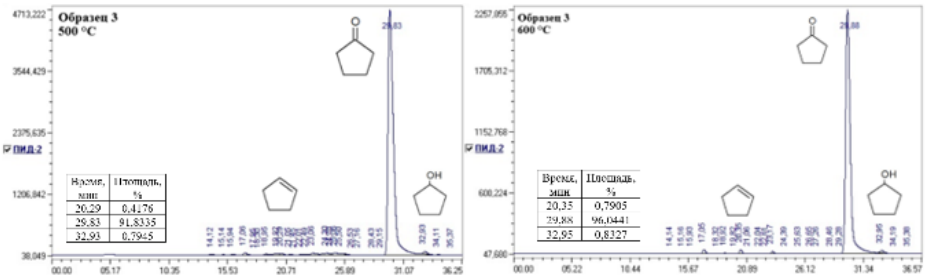


Рис. 3. *Хроматограммы продуктов, полученных при в присутствии образца катализатора 3 при 500 и 600 °С*

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов

Образец катализатора и температура приготовления	Состав катализатора, %							
	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	V_2O_5	SiO_2	Na_2O	SO_3
1/1400 °C	46,606	53,234	0,020	–	0,140	–	–	–
2/2000 °C	39,753	53,385	0,070	0,029	–	6,763	–	–
3/900 °C	77,617	22,296	0,022	0,033	–	–	–	–
«К-16у» пром.	–	43,849	20,331	24,478	–	–	9,439	1,903

Сравнение результатов пиролиза показано в таблице 2.

Пиролиз проведен с использованием реактора в виде полой цилиндрической емкости в электрической печи при одинаковой загрузке соли (3,0 г) в течение 2 часов при температурах 500 и 600 °C в присутствии образцов катализаторов в количестве 0,03 г. (1 %) в атмосфере воздуха. После проведения термического разложения адипината кальция полученные жидкие продукты хроматографировали с использованием газового хроматографа «Кристаллюкс 4000М» с пламенно-ионизационным детектором (рис. 2, 3).

Наиболее эффективным катализатором при 500 °C является образец 3. Использование катализаторов привело к снижению температуры процесса и увеличение выхода циклопентанона ~2,8 раза.

Таблица 2. Результаты пиролиза

Катализатор	Температура процесса, °C	Выход циклопентанона, %
«К-16у»	500	34,1357
	600	51,6152
1	500	31,5990
2	500	37,8710
3	500	41,5729
	600	46,3260
Без кат.	600	16,8100

Список литературы

1. *Tsvetkova I. V., Golovanov A. A., Reznikova N. S., Chirkunova NV. Obtaining cyclopentanone from acidic wastewater of caprolactam production // Chimica Techno Acta., 2020. – Vol. 7. – № 4. – P.177–179.*
2. *Tsvetkova I. V., Golovanov A. A., Kondrateva A. A., Chirkunova N. V. Obtaining cyclopentanone in the presence of metal oxides // Chimica Techno Acta., 2021. – Vol. 8. – № 4. – № 20218410.*

ЭФФЕКТИВНЫЕ Pd-P НАНОКАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ, НАНЕСЕННЫЕ НА ЦЕОЛИТНЫЕ НОСИТЕЛИ

Т. А. Корнаухова, Т. П. Стеренчук, Е. А. Миленькая
Научный руководитель – д.х.н., профессор Л. Б. Белых

Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1, ttt.sava.ttt.novich@mail.ru

Введение. Разработка хемоселективных катализаторов полугидрирования терминальных и дизамещенных алкинов, алкинолов и алкиндиолов, обладающих оптимальным соотношением активности и селективности, относится к одной из актуальных задач катализа из-за широкого применения продуктов полугидрирования в качестве мономеров полимеризационной степени чистоты, в фармацевтической и парфюмерной областях промышленности. В качестве нового класса катализаторов гидропроцессов с начала XXI в. интенсивно исследуют нанофосфиды переходных металлов [1]. Ранее нами был разработан низкотемпературный способ синтеза Pd-P наночастиц, проявляющих высокую активность в гидрировании представителей различных классов ненасыщенных соединений [2]. Однако применение коллоидных растворов Pd-P частиц

в качестве катализаторов затруднено из-за невозможности их регенерации и многократного использования.

Цель работы. Разработка эффективных палладийфосфорных катализаторов гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ), иммобилизованных на цеолиты различной природы (ZSM-5, MCM-41).

Методика проведения работы. Гидрирование проводили в реакторе периодического действия в мягких условиях (T = 30 °C, $P(H_2)$ = 2 атм.) в среде N,N-диметилформамида. Нанесенные Pd-P катализаторы получены двумя способами: химическим восстановлением $Pd(acac)_2$ водородом in situ в присутствии P_4 и цеолита (условное обозначение катализаторов Pd-P/ZSM-5(1) или Pd-P/MCM-41(1)) и пропиткой цеолита коллоидным раствором Pd-P наночастиц (условное обозначение – Pd-P/ZSM-5(2)).

Результаты. На примере жидкофазного гидрирования модельного соединения – 2-метил-3-бутин-2-ола показано, что модифицирование нанесенных палладиевых катализаторов фосфором приводит к резкому повышению активности в гидрировании тройной связи МБИ без снижения селективности по образующемуся алкенолу. Для наиболее эффективного Pd-P катализатора (Pd-P/ZSM-5(1)) значение общей активности (в расчете на весь Pd) по сравнению с немодифицированным Pd катализатором возрастает практически в 3,5 раза (от 60 до 210 мин$^{-1}$) с сохранением селективности по 2-метил-3-бутен-2-олу (МБЕ) 94–95 % при конверсии МБИ 93–95 %. Снижение селективности по алкенолу связано с дальнейшим гидрированием МБЕ до 2-метилбутан-2-ола. Высокая селективность в полугидрировании МБИ обусловлена не только термодинамическим фактором (соотношением констант адсорбционного равновесия алкинола и алкенола с Pd), но и кинетическим фактором. Скорость гидрирования МБИ в 2–2,5 раза превосходит скорость гидрирования C=C связи 2-метил-бутен-2-ола. По активности нанесенные катализаторы Pd-P/ZSM-5(1) превосходят биметаллические сплавы Pd_7Bi/SiO_2 (A = 12 мин$^{-1}$, T = 50 °C, $P(H_2)$ = 1 атм. [3]), соизмеримы с катализаторами $PdZn/TiO_2$ (A = 180 мин$^{-1}$; T = 40 °C, $P(H_2)$ = 1 атм.) [3], но уступают коллоидным растворам Pd-P наночастиц [2].

Активность Pd-P катализаторов в гидрировании МБИ зависит от метода их нанесения. Независимо от природы цеолита (ZSM-5, MCM-41) Pd-P катализаторы, полученные методом химического восстановления, более эффективны в гидрировании алкинола. По активности они в два раза превосходят Pd-P катализаторы, полученные по второму методу. По данным РФА и ПЭМ, одной из причин промотирующего действия фосфора, является повышение дисперсности Pd-P катализатора. Установление влияния метода нанесения активного компонента требует дальнейших исследований.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Иркутского государственного университета для молодых ученых №091-21-310.

Список литературы

1. *Y. Liu, A. J. McCue, D. Li // ACS Catal., 2021. – 11. – 9102−9127.*
2. *L. B. Belykh, N. I. Skripov, T. P. Sterenchuk, K. L. Gvozdovskaya, S. B. Sanzhieva, F. K. Schmidt // J. Nanopart. Res., 2019. – 21. – 9. – 198−213.*
3. *L. B. Okhlopkova, S. V. Cherepanova, I. P. Prosvirin, M. A. Kerzhentsev, Z. R. Ismagilov // Appl. Catal. A: Gen., 2018. – 549. – 245−253.*

Pd-Au КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ/МОДИФИКАТОРА

С. Н. Кузнецова, Е. Н. Колобова, Д. Ю. Герман, К. Б. Ларионов
Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Н. Пестряков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина 30, snk15@tpu.ru

Введение

Гликолевая кислота применяется в препаративных синтезах различных веществ, как высокореакционное соединение; в различных отраслях промышленности: пищевой, кожевенной, нефтегазовой, обрабатывающей, текстильной, строительной и т. д. При этом существующие методы ее получения основаны на использовании токсичных реагентов и/или жестких технологических условий. Соответственно существует необходимость в разработке новых методов получения гликолевой кислоты, базирующихся на принципах зеленной химии. И наиболее перспективными, в этом отношении, являются гетерогенно-каталитические методы. При этом реализация этих методов будет не возможна без создания новых высокоэффективных каталитических систем. В связи с этим целью настоящего исследования является разработка и исследование каталитических систем жидкофазного окисления этиленгликоля, в частности каталитических систем на основе Pd-Au биметаллических наночастиц, нанесенных на модифицированные и немодифицированные углеродные материалы.

Катализаторы (номинальная загрузка Au-Pd составляла 1 мас. %) были приготовлены методом иммобилизации золя. Коммерческий углеродный материал Сибунит (C_s), немодифицированный и модифицированный азотной кислотой, гидроксидом аммония, карбоксифенилбензолдиазония тозилатом (C_s-COOH), 4-бутилфенилбензолдиазония тозилатом (C_s-butil) и углеродный носитель, полученный пиролизом скорлупы кедрового ореха (C_c) были использованы в качестве носителей. Структурные/текстурные и электронные свойства исследуемых катализаторов были изучены с помощью РФА, БЭТ, ИСП-АЭС, ПЭМ ВР и РФЭС.

Каталитические свойства были изучены в процессе жидкофазного окисления этиленгликоля при 60 °С (растворитель – вода, окислитель – кислород, NaOH – дегидрирующий агент). Для контроля за ходом реакции через определенные промежутки времени отбирались аликвоты и анализировались на ВЭЖХ.

В таблице 1 представлены результаты исследования каталитических свойств Pd-Au катализаторов в жидкофазном окислении этиленгликоля.

На основе представленных данных видно, что основным продуктом реакции жидкофазного окисления ЭГ на исследуемых катализаторах является гликолевая кислота. Побочными продуктами являются муравьиная и щавелевая кислоты. Конверсия ЭГ за 5 ч для исследуемых катализаторов составила 17–37 %. По показателям конверсии этиленгликоля, а также селективности по гликолевой кислоте и побочным продуктам реакции самым эффективным

Таблица 1. Влияние природы носителя/модификатора на каталитические свойства Pd-Au катализаторов

Катализатор	Конверсия ЭГ после 5 ч, %	Селективность процесса, %		
		Гликолевая кислота	Щавелевая кислота	Муравьиная кислота
1 % Pd-Au/C_s-HNO_3	37	94	2	4
1 % Pd-Au/C_c	34	94	1	5
1 % Pd-Au/C_s-COOH	24	91	1	8
1 % Pd-Au/C_s-NH_4OH	20	95	1	4
1 % Pd-Au/C_s	19	95	1	4
1 % Pd-Au/C_s-butil	17	94	1	5
Без катализатора	9	33	-	67

катализатором на данный момент являться 1 % Pd-Au/C-HNO_3. Однако, принимая во внимания источник и особенности получения углеродного материала, обозначенного как Сс (отход производства синтез-газа), можно сказать, что он является перспективным носителем для синтеза каталитических систем жидкофазного окисления ЭГ, не уступающих по каталитическим характеристикам катализаторам в качестве носителя для которых выступает коммерческий углеродный материал (Сибунит). Отдельно стоит отметить, что при использовании в качестве носителя углеродного материала, полученного из скорлупы кедрового ореха, исключается стадия модифицирования (функционализация) носителя.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМОВ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ АРОЧНОЙ СТРУКТУРЫ

М. Д. Курочкина
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Лосев
ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, ritajk98@gmail.com

Из-за своих исключительных свойств палладий (Pd) широко используется во многих отраслях промышленности. Однако, прямое определение низких содержаний Pd в геологических и промышленных объектах спектроскопическими методами затруднено из-за сложного состава анализируемой матрицы. Решение данной проблемы достигается путем применения методов разделения и концентрирования, среди которых более действенным является сорбционный метод. Для сорбционного концентрирования, а также отделения от сопутствующих ионов металлов хорошо зарекомендовали себя кремнеземы, модифицированные серосодержащими группами.

Целью работы является исследование концентрирования Pd (II) кремнеземами, химически модифицированными группами арочной структуры – дисульфидными (DSS) и тетрасульфидными (TSS). Для модифицирования поверхности диоксида кремния использовали 2-аминофенилдисульфид и бис[3-(триэтоксисилил) пропил]-тетрасульфид соответственно.

Установлено, что сорбенты DSS и TSS количественно извлекают Pd (II) в диапазоне кислотности от 1 М HCl до pH 8. Время установления сорбционного равновесия 5 минут. Извлечение других благородных (осмий (IV), родий (IV), иридий (IV), рутений (IV), платина (IV)) и цветных (кобальт (II), никель (II), медь (II), магний (II), кадмий (II)) металлов происходит при pH > 4. Щелочные, а также щелочноземельные металлы данными сорбентами не извлекаются во всем исследованном диапазоне кислотности.

Из всех исследованных элементов в диапазоне 1 М HCl – pH 2 предложенными сорбентами извлекается только золото.

Сорбционная емкость по Pd (II) в результате составила 0,25 ммоль/г и 0,23 ммоль/г для сорбентов TSS и DSS соответственно. Экспериментальные изотермы сорбции Pd (II) сорбентами DSS и TSS проанализированы в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Обе системы соответствуют модели адсорбции Лэнгмюра с коэффициентом корреляции $R^2 > 0{,}99$. Расчетная сорбционная емкость совпадает с экспериментальной.

С поверхности модифицированных кремнеземов DSS и TSS Pd (II) количественно десорбируется 5–10 %-ным раствором тиокарбамида.

Синтезированные сорбенты были применены для разработки методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения Pd в геологических материалах и продуктах их технологического передела.

Методика включает динамическое сорбционное концентрирование палладия из растворов после жидкофазного окислительного разложения палладийсодержащего сырья, десорбцию Pd (II) с поверхности модифицированных кремнеземов раствором тиокарбамида и определение концентрации металла в десорбирующем растворе методом АЭС-ИСП. Результаты определения Pd (II) представлены в таблице 1. Исходя из полученных данных можно прийти к выводу, что с помощью разработанной методики могут быть достигнуты правильные и воспроизводимые результаты.

Таблица 1. Результаты определения Pd (II) в стандартных образцах состава с использованием сорбента TSS (n = 5, P = 0,95)

Стандартный образец состава	Содержание палладия, г/т	
	Найдено	Аттестовано
«Руда сульфидная медно-никелевая». ВТ-1 (ГСО.929-86)	6,1 ± 0,3	6,4 ± 0,5
«Концентрат никелевый КН-1» (ГСО.1701-86)	29,2 ± 0,5	30,0 ± 2,2
«Концентрат медный КМ-1» (ГСО.1701-86)	36,8 ± 0,9	37,6 ± 4,2
«Штейн рудно-термической плавки» ШТ-1 (ГСО.2432-83)	51,2 ± 0,9	51,5 ± 2,6
«Файнштейн медно-никелевый» ФШТ-42 (ГСО.9315-2009)	129,0 ± 1,0	130,0 ± 2,0

Полученные результаты показывают, что предложенные серосодержащие сорбенты арочной структуры проявляют высокую селективность по отношению к палладию и могут быть использованы для его предварительного концентрирования перед последующим определением спектроскопическими методами.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е. А. Курцевич[1], К. А. Братишко[1,2]
Научный руководитель – д.ф.н., доцент М. В. Зыкова[1]

[1]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2

[2]Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, katyacha95@mail.ru

Гуминовые кислоты (ГК) обладают рядом свойств, которые делают их привлекательными объектами для создания медицинских препаратов и пищевых продуктов (БАД). Такие препараты могут подавлять активность вирусов, иметь антибактериальное действие, повышают эффективность работы иммунной системы, способствуют ускоренному протеканию процессов регенерации, а также являются эффективными энтеросорбентами [1].

На сегодняшний день не существует методики количественного анализа растворов ГК без использования внутреннего стандарта, либо используют определение сухого остатка, что не учитывает содержание вспомогательных компонентов. Существует ГОСТ Р 54221-2010 [2], который применяется для извлечения угольных ГК, однако, он не может быть применен для пищевого сырья, продуктов и БАДов. Используемый метод является гравиметрическим и не позволяет определять концентрацию ГК в объектах с содержанием менее 0,10 % мас., а также трудоемок и приводит к потерям образца в ходе эксперимента. Кроме того, следует упомянуть Руководство Р 4.1.1672-03 [3], при использовании которого происходит деструктивный гидролиз после обработки ГК 1 %-ным раствором щелочи и нагревания на водяной бане в течение 2–2,5 часов.

Целью данной работы было провести сравнительное исследование оптических свойств ГК в зависимости от их концентраций в растворе методом электронной спектроскопии.

Регистрация электронных спектров проводилась с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ (ООО «Экрос-Аналитика», г. Санкт-Петербург). Изучаемый диапазон длин волн 190–800 нм с шагом измерения в 1 нм. В качестве фонового растворов были взяты 0,1 моль/л растворы NaOH и $Na_4P_2O_7$. Растворы ГК были приготовлены из образцов низинного травяного торфа Томской области экстракцией 0,1 моль/л растворами NaOH и $Na_4P_2O_7$ (ГКщ и ГКп, соответственно). Серия разбавленных растворов имеет диапазон концентраций 10^{-5}–10^{-2} % мас.

При исследовании растворов ГК было отмечено, что при концентрациях порядка 10^{-5} % мас. оптическая плотность мала и ее определение сопряжено с большой ошибкой измерения. При концентрациях выше $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ % мас.

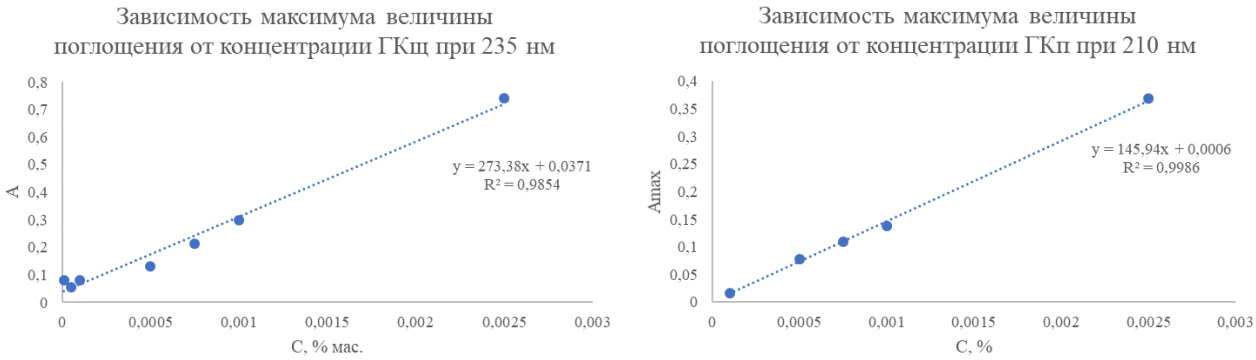


Рис. 1. *Градуировочные прямые растворов ГКщ (слева) и ГКп (справа)*

оптическая плотность превышает 3, что делает невозможным корректное применение закона Бугера-Ламберта-Бера. Таким образом, рабочий диапазон концентраций для данных систем составляет 10^{-5}–$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ % мас.

Для образцов ГКщ максимум поглощения наблюдается при 235 нм, а для ГКп – при 210 нм. В обоих случаях наблюдается соответствие закону Бугера-Ламберта-Бера (линейная зависимость величины оптической плотности от концентрации ГК) с коэффициентом детерминации R^2 равным 0,9854 и 0,9986, соответственно, что позволяет построить градуировочную прямую для количественного определения ГК в водных растворах, полученных описанным выше способом.

Также отмечено, что растворы ГКщ и ГКп за счет разного способа экстракции обладают значениями pH – 12 и 9, соответственно. Такие значения показателя кислотности среды приводят к различному положению энергетических уровней в молекулах ГК, что отображается на электронном спектре в виде смещения максимума поглощения в коротковолновую область при понижении pH раствора.

Список литературы

1. *Зыкова М. В. Высокомолекулярные соединения гуминовой природы – перспективные биологически активные соединения / М. В. Зыкова, Л. А. Логвинова, М. В. Белоусов // Традиционная медицина, 2018. – № 2 (53). – С. 27–38.*
2. *ГОСТ Р 54221-2010. Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытаний: нац. Стандарт Рос. Федерации: дата введения 2012-07-01. – М.: Стандартинформ, 2012.*
3. *Р 4.1.1672 – 03. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище: дата введения 2003-06-30. – М., 2004. – 204 с.*

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ

Е. С. Кутищева, И. О. Усольцева, Ю. В. Передерин
Научный руководитель – к.т.н. доцент (ОЯТЦ, ИЯТШ) Ю. В. Передерин

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

Гуминовые кислоты (ГК) – сложные по своему составу биополимеры, часто встречаемые в гуминсодержащих органических веществах, распределенных в почве, лигните, торфе, буром угле и т.д. Их свойства позволяют использовать не только как стимуляторы роста, но и как фильтрационные барьеры при распространении радионуклидов грунтовыми водами [1].

Для идентификации гуминовых кислот в растворах существует несколько способов. Например, при помощи спектроскопии с получением УФ-и ИК-спектров. В данной работе рассматривается метод схожий с ГОСТ 9517-94 выделение гуминовых веществ с использованием щелочного раствора пирофосфата натрия с последующей экстракции пробы раствором гидроксида натрия, его декантацией и осажде-

Таблица 1. Сводная таблица данных при значении гидромодуля – 12

№ пробы	Момент отбора пробы, мин	Объем взятой пробы, мл	Объем HCL, мл	Конц. гуматов и гуминовых к-т (гидромодуль 12-1), г/л	Конц.гуматов и гуминовых к-т (гидромодуль 12-2), г/л
1	1	100	60	8,19	3,3600
2	3			9,207	4,0320
3	5			11,075	4,1910
4	7			10,741	4,5970
5	10			12,509	5,1700
6	15			10,736	9,7560
7	20			9,23	–

нием ГК избытком соляной кислоты с выделением осадка и его взвешиванием [2]. Выход свободных ГК рассчитывают по аналогии с ГОСТ Р 54221-2010.

Для получения растворов гуминовых кислот торф растворяют в воде до гидромодуля 12 с добавлением раствора аммиака и перекиси водорода в роторно-пульсационном аппарате. Для первого опыта перекись добавляли в начале отбора проб, после добавления реагентов ждали 1 минуту и начинали отбор проб в течение 15 мин с промежутком 3 минуты. Во втором опыте с гидромодулем 12 перекись водорода добавлялась не до отбора проб, а постепенно между каждым отбором [3].

Все значения при получении гуминовых кислот занесены в таблицу 1. На основе данных был получен график зависимости концентрации гуматов и гуминовых кислот от времени отбора пробы (рисунок 1).

Добавление перекиси водорода вначале отбора проб (опыт 1 гидромодуль 12) или в течение процесса отбора (опыт 2 гидромодуль 12) влияет на концентрацию гуминовых кислот. В опыте 2 при гидромодуле 12 наблюдается снижение концентрации в пробе 4. Падение связанно с окис-

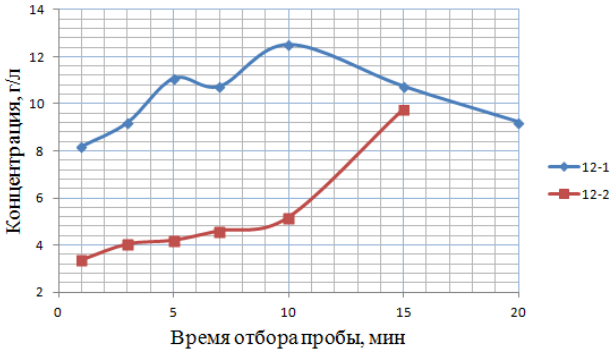


Рис. 1. *График распределения концентрации в зависимости от времени отбора при использовании РПА*

лительной деструкцией гуминовых кислот, так как дополнительные порции перекиси усиливают процессы окислительной деструкции, тем самым снижая выход гуминовых кислот.

Проведенные исследования показали, что при значении гидромодуля – 12 концентрации гуматов и гуминовых кислот больше при последовательном добавлении перекиси водорода, оптимальным количеством которой для проведения процесса извлечения, равно 200 мл. Дальнейшее увеличение объемов перекиси ведет к деструкции гуминовых кислот.

Список литературы

1 *Кухаренко Т. А. О молекулярной структуре гуминовых кислот / Т. А. Кухаренко // Гуминовые вещества в биосфере. – М: Наука, 1993. – 27–35 с.*

2 *ГОСТ 9517-94 Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – ИПК Издательство стандартов, 1996. – 9 с.*

3 *Пат. 2748166 Рос.Федерация: МПК C05F 11/02. Способ получения стимулятора роста растений / Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева, А. С. Кантаев, Н. В. Чухарева, А. Ф. Монастырев, И. Г. Зимина. – № 2020133643; заявл. 14.10.2020; опубл. 20.05.2021. – 5 с.*

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ГРУППОВОЙ СОСТАВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ОТХОДОВ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

Н. С. Лазаренко, Н. И. Лапекин, А. А. Шестаков, В. В. Головахин
Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры ХХТ А. Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет
630073, Новосибирск, пр. К. Маркса 20, 9139278003@mail.ru

Активированный уголь (АУ) нашел широкое применение в различных системах газо- и водоочистки в качестве адсорбента [1]. Уникальные адсорбционные свойства зависят от имеющихся функциональных групп АУ, их наличие во многом зависит от процесса активации прекурсоров и способа их дальнейшей термической очистки [2].

Для получения АУ используется широкий спектр различных материалов, таких как: древесина, антрацит, бурый уголь и битумный уголь. Более перспективным можно назвать подход, направленный на совмещение переработки биомассы и получение АУ. В таких процессах применяют такие аграрные отходы, как рисовая шелуха, косточки различных плодов (оливки), а также скорлупа различных орехов. Также в качестве сырья могут выступать пищевые отходы и другие биологические отходы [3], применение данных сырьевых баз помимо благоприятного влияния на экологическую обстановку в мире также позволит существенно снизить сырьевые затраты предприятий, производящих АУ.

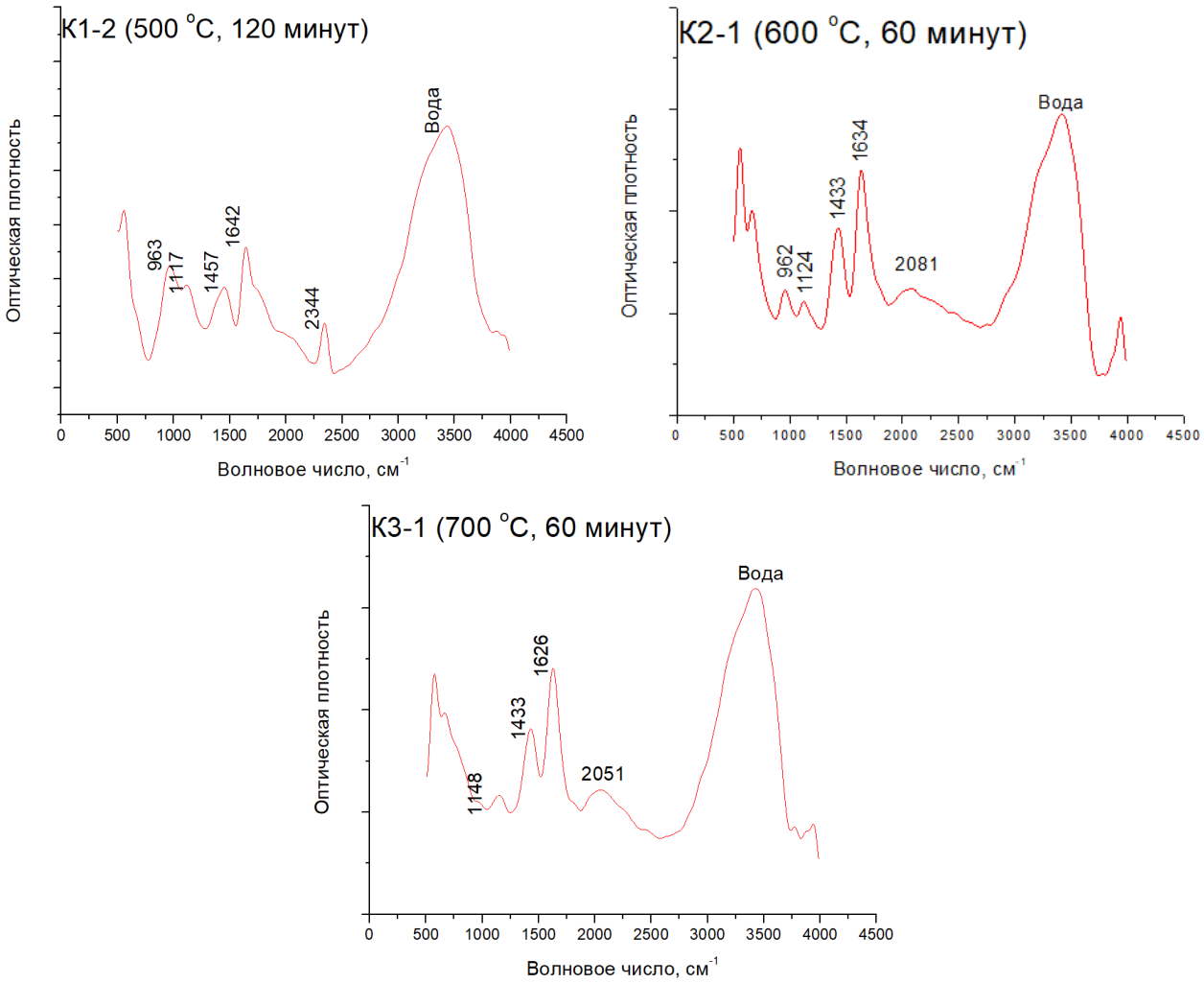


Рис. 1. *ИК спектры образцов, полученных при различной термической обработке*

В качестве наиболее доступного сырья для начала исследований были выбраны дробленные кукурузные стержни, а также шелуха семян подсолнечника. Данные культуры распространены в России и при этом не находят обширного применения, зачастую попросту подвергаются хранению на свалках.

В данной работе проводили термическую обработку биомассы в различных температурных режимах. Полученные Фурье-ИК-спектры приведены на рисунке 1.

Первые эксперименты показали, что обработанные образцы содержат как карбоксильные (пик 1630 $см^{-1}$), так и азотсодержащие группы (связи NH_3^+, NH_2^+, NH^+, пик 2050 $см^{-1}$). Также стоит отметить наличие фосфорсодержащей органики в образце К1-2 (валентная связь P–H, пик 2344 $см^{-1}$), что может свидетельствовать не только о большем потенциале использования его как адсорбента, но и о меньшем вреде экологии, связанном с отходящими газами.

В целом результаты показывают, что повышение температурного режима может негативно сказываться на групповом составе получаемого материала, однако преобладание азотсодержащих групп и меньшее групповое разнообразие может быть более выгодным при проведении синтеза в целях получения углеродного материала для дальнейшего его использования в суперконденсаторах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Список литературы

1. *Heidarinejad Z. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review // Environmental Chemistry Letters, 2020. – № 18. – P. 393–415.*
2. *Yousefi M. Modification of pumice with HCl and NaOH enhancing its fluoride adsorption capacity: Kinetic and isotherm studies // Human and Ecological Risk Assessment, 2018. – Vol. 3. – № 25. – P. 1–13.*
3. *Ukanwa K. A Review of Chemicals to Produce Activated Carbon from Agricultural Waste Biomass // Sustainability, 2019. – Vol. 11. – № 22. – 6204.*

РАЗРАБОТКА МНОГОКАНАЛЬНЫХ БИОСЕНСОРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛОВОГО ПЛАНШЕТА ДЛЯ ИММУНОБИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Д. В. Логунова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина 30, dvl14@tpu.ru

В последнее время актуальным является разработка электрохимических (э/х) иммуносенсоров на основе металлических меток за счет их уникальных э/х свойств. Так в работе автора [1], для определения противоклещевых иммуноглобулинов использовался луночный полистероловый планшет для иммуноферментного анализа (ИФА), сигналобразующей меткой служили специфические конъюгаты меченные коллоидным серебром Ab@НЧAg. Однако, для регистрации э/х сигнала требовалось предварительное растворение серебра конъюгатов в лунках титровального планшета и перенос содержимого в э/х ячейку. В связи с этим актуальным является разработка многоканальных э/х ячеек на основе титровального планшета для определения модельных иммуноглобулинов меченых наночастицами золота (НЧ Au) с последующим проявлением золотых меток ртутью химическим способом. Такой подход позволяет уменьшить погрешность определения антиген/антитело, удешевить и сократить время анализа.

В качестве электропроводящих поверхностей и твердых подложек для иммобилизации специфических белковых молекул, служила поверхность рабочего электрода состоящая из углеродных чернил ((0,020±0,005) г полистирола и (0,180±0,005) г углеродной сажи в 0,5 $см^3$ 1,2-дихлорэтане), изолирующих медный контакт в объеме 200 мкл.

Для апробации э/х ячеек использовались коммерческие конъюгаты меченные коллоидным золотом (AuSpA, AuSpA, Sigma-Aldrich, США). В качестве модельных иммуноглобулинов использовались: IgG свиньи, IgG собаки. В лунках планшета были сформированы комплексы: IgG свиньи – AuSpA, IgG собаки – AuSpA. В качестве контрольного отрицательного образца были выбраны IgG человека, которые не были связаны в комплекс с золотым конъюгатом.

Поскольку регистрация э/х сигнала от золота конъюгатов затруднена в следствии пассивации поверхности углеродных чернил белком некоторые авторы прибегают к каталитическому восстановлению других металлов на НЧ Au коньюгатов. В данной работе впервые предлагается использование восстановления ртути из 0,1 % раствора $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в 1 М HNO_3 химическим восстановителем метолом концентрацией 1 мг/мл в соотношении 1 : 1. Время восстановления ртути составило 5 минут. Каждым этап сопровождался однократной промывкой лунок планшета дистиллированной водой.

Ячейки тестировались методом линейной вольтамперометрии с разверткой потенциала от –0,1 до 0,8 В со скоростью 40 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовалась Pt и Ag/AgCl соответственно. Э/х условия регистрации сигнала от ртути: потенциал накопления –0,6 В, время накопления 60 с. Фоновый электролит 1 : 1 0,1 М HNO_3 и 0,1 М KCl. Наглядные вольтамерограммы (ВА) представлены на рисунке 1.

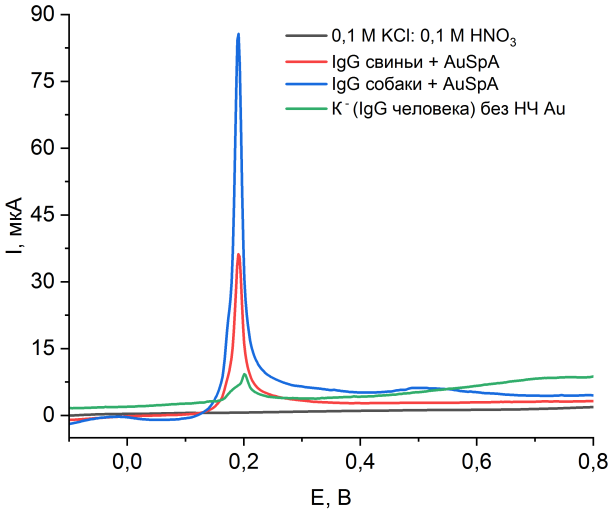


Рис. 1. *Вольтамперограммы определения модельных иммуноглобулинов*

Анализируя полученные результаты, минимальный сигнал наблюдался от пробы не меченной НЧ Au.

В данной работе представлен алгоритм создания биосенсорных электрохимических ячеек для иммунобиологических исследований. Такой планшет после доработки позволит одновременно определить несколько возбудителей в мультисенсорном иммуноанализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ № 19-53-26001 и ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022.

Список литературы

1. *Khristunova E. et al. Electrochemical immunoassay for the detection of antibodies to tick-borne encephalitis virus by using various types of bioconjugates based on silver nanoparticles // Bioelectrochemistry, 2020. – V. 135. – P. 107576.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НИТРОЗО-СОЕДИНЕНИЙ

Л. Н. Лоскутова[1,2], Е. И. Короткова[1], J. Barek[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий на правах кафедры ОХИ ТПУ Е. И. Короткова

[1]ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, Томск, пр. Ленина, 30, 634050, loskuto4ek@mail.ru

[2]Charles University, Faculty of Science
UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry
Hlavova 2030/8, CZ-128 43 Prague 2, Czech Republic

Оксид азота (NO) играет важную роль в регуляции физиологических и патофизиологических механизмов в организме человека и животных. Существует необходимость быстрого и точного определения NO. Интерес к изучению нитрозотиолов (RSNO) возрос после того, как они были идентифицированы как основные био-

логически важные участники реакций, способствующие продуцированию оксида азота [1].

Однако, при изучении, с помощью каких механизмов образуются и метаболизируются нитрозотиолы, а также при разработке каких протоколов, существует возможность идентифицирования RSNO по конкретным белкам, можно сделать вывод, что нитрозотиолы являются более значимыми, чем просто доноры оксида азота. Данные соединения должны рассматриваться как важная единица, содержащая SNO-группу, которая, в свою очередь, обеспечивает регуляцию функций белка.

Тем не менее, роль NO и RSNO в биологических источниках находится на стадии активного изучения. Поэтому точное обнаружение и количественная оценка нитрозотиолов жизненно важны для выявления их функций при нормальном функционировании и при патологических процессах [2].

Несмотря на большое количество описанных методов мониторинга S-нитрозотиолов [3], по-прежнему существует потребность в разработке новых, более чувствительных методов, позволяющих понять роль этих факторов в различных процессах организма человека.

Огромный потенциал современных электроаналитических измерений в мониторинге S-нитрозотиолов общепризнан и оценен из-за их малых капиталовложений и эксплуатационных расходов, допустимых и во многих случаях по выявлению чувствительности и селективности, последовательной точности, точности миниатюризации, использования и экологичности («зеленая электроаналитическая химия») [4].

Тем не менее, большая проблема, связанная с использованием современных электрохимических методов анализа биологических объектов, остается пассивной работой ферментов продуктов/интермедиатами электрохимических факторов или даже компонентами матричного образца, которые могут собираться на поверхности электрода, загрязнять и усложнять определение или делать его невозможным. Было принято решение представить вольтамперометрическое исследование Диазальда, как модельного соединения, оснащенного SNO-группой.

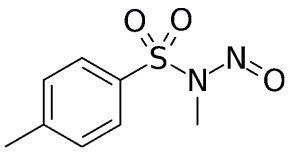


Рис. 1. *Химическая структура Диазальда*

В будущем будут получены результаты вольтамперометрического диазальда с использованием ртутно-капельного электрода в качестве рабочего электролита, Ag|AgCl (3 M KCl) в качестве электрода сравнения и платиновой проволоки в качестве вспомогательного электрода, включая оптимизацию инструментальных параметров циклической вольтамперометрии и дифференциальной импульсной вольтамперометрии, показания для данного исследования.

Работа при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-53-26001), Чешского научного фонда (проект GACR 20-01417J) и государственного задания РФ «Наука» FSWW-2020-0022. Благодарим за оперативную материально-техническую и интеллектуальную поддержку Metrohm.CZ (https://www.metrohm.com/cs-cz/).

Список литературы

1. *Gow A.J., Davis C.W., Munson D., Ischiropoulos H. // Methods Mol Biol., 2004. – № 279. – P. 167–72.*
2. *Gow A. et al. // Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2007. – № 1–2. – P. 140–151.*
3. *Тюрин, Владимир и Тюрина, Юлия и Лю, Шан-Си и Байир, Хюля и Хубель, Карл и Каган, Валериан. // Методы в энзимологии, 2002. – № 352. – С. 347–60.*
4. *Гриво С., Бедиуи Ф. // Аналитик, 2013. – № 138. – С. 5173–5181.*

УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕРАЗДЕЛЕННЫХ СМЕСЯХ

Ю. Д. Лужбина, О. А. Казакова
Научный руководитель – старший преподаватель кафедры ХиХТ О. А. Казакова
ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»
644050, Омск, пр. Мира, д.11, o.a.kazakova@yandex.com

Нефтепродукты являются распространенными загрязнителями объектов окружающей среды, наибольшую опасность из них представляют токсичные ароматические углеводороды (АУВ) [1]. Таким образом, создание экспрессных и достаточно точных методик определения суммарного содержания АУВ является актуальной аналитической задачей. УФ-спектрофотометрия позволяет регистрировать и обрабатывать спектры смесей АУВ и находить суммарные концентрации без предварительного разделения [2].

Целью работы является сравнение аналитических возможностей и оптимизация способов расчета суммарного содержания АУВ при УФ-спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей.

В качестве модельных углеводородов в работе использовали бензол (Б), толуол (Т), этилбензол (ЭБ), *о*-ксилол (ОК), *п*-ксилол (ПК), кумол (К). Суммарные концентрации аренов (C_{Σ}) в модельных смесях разного качественного и количественного состава составляли 0,2–0,5 г/л, соотношения индивидуальных АУВ в смесях не превышали 3 : 1. УФ-спектры поглощения индивидуальных АУВ и некоторых смесей представлены на рисунке 1.

Суммарные содержания АУВ в их модельных смесях находили двумя способами: в пересчете на стандартное вещество ($X_{СТ}$) и с помощью метода множественной линейной регрессии (МЛР-2).

При пересчете на стандартное вещество находили коэффициенты a и k в градуировочных зависимостях вида $A = kC + a$, где A – абсорбционность раствора АУВ, C – концентрация, k – коэффициент чувствительности определения. При 245–260 нм градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций аренов 0,1–0,3 г/л ($R^2 > 0{,}99$). Расчеты проводили на длине волны, где наблюдается наименьшее различие в коэффициентах чувствительности, которое характеризовали параметром $T = k_{max}/k_{min}$. При 250 нм наибольшей чувствительностью обладает толуол ($k = 1{,}62 \pm 0{,}40$), наименьшей – *о*-ксилол ($k = 1{,}16 \pm 0{,}22$), $T = 1{,}37$. В качестве $X_{СТ}$ был выбран этилбензол ($k_{ЭБ} = 1{,}26 \pm 0{,}34$). При оценке C_{Σ} в модельных смесях при 250 нм в пересчете на этилбензол RMSEP составила 0,021 г/л (5,6 %). Использование других $X_{СТ}$ приводит к снижению точности результата.

Метод МЛР-2 основан на построении математической модели на нескольких аналитических длинах волн (АДВ). В варианте непрямой градуировки использовали УФ-спектры модельных смесей. Обучающие выборки (ОВ) формировали случайным образом. Исследовано влияние числа АДВ (n) и объема ОВ (N) на точность результата анализа. Получены модели

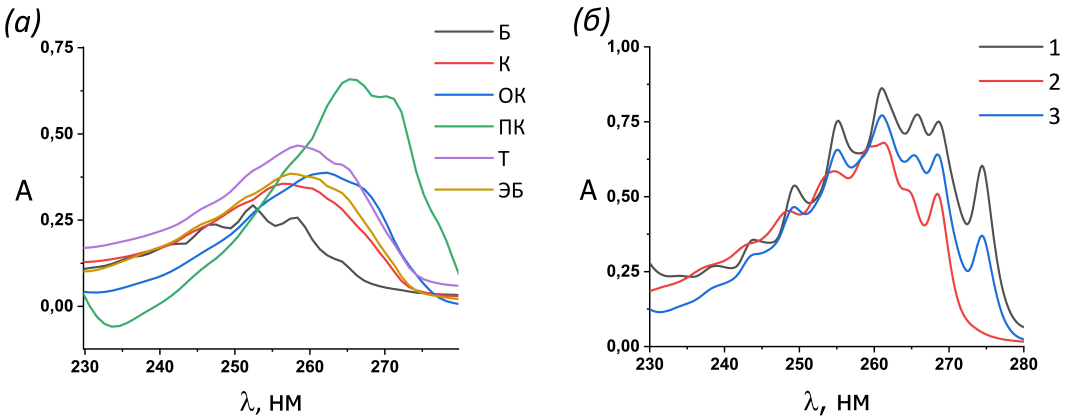


Рис. 1. *УФ-спектры гексановых растворов АУВ ($C_{АУВ} \sim 0{,}2$ г/л) (а) и модельных смесей 1–3 ($C_{\Sigma} \sim 0{,}36$ г/л) (б)*

для наборов с n от 3-х до 15-ти (при $N=20$). При $n=5$ (252, 257, 259, 263 и 265 нм) RMSEP = 0,010 г/л (2,9 %). Показано, что увеличение n (>5) нецелесообразно, так как не приводит к повышению точности. Так, при $n=10$ RMSEP = 0,013 г/л (3,3 %). Влияние объема обучающей выборки на точность определения суммарного содержания АУВ методом МЛР-2 изучали при $n=5$ и $N=10$–40. Установлено, что увеличение N при фиксированном n не повышает точность определения C_{Σ} в неразделенных смесях.

Таким образом, для снижения обобщенной погрешности УФ-спектрофотометрического определения суммарного содержания АУВ в неразделенных смесях до уровня <3,5 % следует использовать регрессионные коэффициенты, найденные при $n=5$ (252, 257, 259, 263 и 265 нм) и $N=15$–20.

Список литературы

1. *Темердашев З. А., Павленко Л. Ф., Корпакова И. Г., Ермакова Я. С. // Журн. аналит. химии, 2018. – Т. 73. – № 12. – С. 887–896.*
2. *Леоненко И. И., Антонович В. П., Андрианов А. М., Безлуцкая И. Б., Цымбалюк К. К. // Методы и объекты хим. анализа, 2010. – Т. 5. – № 12. – С. 56–72.*

СРАВНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ И ГИДРОЛИЗА ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ

А. Е. Мазанов, М. И. Ф. Ахмед, А. В. Борецкая

Научный руководитель – д.т.н., профессор А. А. Ламберов

Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, andrej.mazanov@mail.ru

В последнее время к алкоголятам алюминия наблюдается повышенный интерес, связанный с использованием продуктов их гидролиза для получения высокочистого оксида алюминия, который имеет широкий спектр применения. Подбором условий гидролиза можно регулировать состав и свойства получающихся продуктов.

Цель данной работы заключалась в исследовании фазового состава и текстурных характеристик продуктов терморазложения и гидролиза изопропилата алюминия. В качестве прекурсора гидроксида алюминия использовали изопропилат алюминия (ИПА). Синтез продуктов на основе последнего осуществляли двумя способами: 1 – разложением ИПА в атмосфере воздуха в муфельной печи при 400 и 900 °С в течение 2 ч., 2 – гидролизом ИПА в воде (массовое отношение ИПА : H_2O = 1 : 3) в течение 2 и 6 ч. при 80 °С, затем осадок сушили при 110 °С в течение 3 ч. и подвергали обработке в муфельной печи при 550 °С в течение 3 ч.

Методом термогравиметрии, совмещённой с дифференциально-сканирующей калориметрией (ТГ/ДСК) в токе аргона изучили температуры фазовых превращений на термоанализаторе STA-449C Jupiter (Netzsch). На кривой ДСК наблюдаются три эндотермических эффекта в температурных интервалах 63,5–99,9 °С, 142,8–198,6 °С и 257,4–276,9 °С, а также экзотермический эффект в диапазоне от 854,7 до 875,5 °С. Первый эндотермический эффект обусловлен удалением физически сорбированной воды из пор изопропилата алюминия. Во второй области эндоэффект может быть обусловлен испарением изопропилового спирта. Эндотермический эффект при 270,3 °С на кривой ДСК совпадает с основной потерей массы на кривой ДТГ и соответствует полному разложению ИПА до аморфного оксида алюминия. Существование последнего было подтверждено отсутствием рефлексов и наличием гало на дифрактограмме оксида алюминия, полученного при 400 °С. На ТГ/ДСК-кривой наблюдается экзоэффект при 864,5 °С вызванный дегидратацией аморфного оксида алюминия в кристаллический γ-Al_2O_3, о чем свидетельствует характерный набор рефлексов на дифрактограмме (PDF Card 01-079-1558). Продукты гидролиза ИПА в течение 2 и 6 ч. содержали 68 и 47 % мас. псевдобемита, соответственно, остальное – аморфная фаза.

Методом низкотемпературной адсорбции азота оценивали величину удельной поверхности (S) методом БЭТ и объем пор (V) по BJH по-

Таблица 1. Параметры пористой системы оксидов алюминия

Образец	Температура получения, °С	Фазовый состав	S, $м^2/г$	V, $см^3/г$	Средний диаметр пор, нм
Продукты терморазложения					
ИПА-1	400	Аморфный оксид	409	0,83	8,2
ИПА-2	900	γ-Al_2O_3	69	0,12	5,5
Продукты гидролиза с последующей термообработкой					
ИПА-3	550	γ-Al_2O_3*	262	0,48	5,9
ИПА-4			243	0,45	6,5

** с примесью аморфной фазы.*

лученных образцов на анализаторе ASAP 2400 фирмы Micromeritics (табл. 1).

Сравнение параметров пористой системы оксидов алюминия, полученных в результате прямого терморазложения ИПА и термообработки продуктов гидролиза показало, что наибольшим значением площади удельной поверхности характеризуется аморфный оксид алюминия. Однако, ввиду отсутствия кристалличности и неустойчивости в паровоздушной среде область применения последнего ограничена. Получение кристаллического γ-Al_2O_3 при 900 °С сопровождается спеканием частиц, что значительно снижает S. Площадь удельной поверхности является очень важной характеристикой для обеспечения хорошей доступности каталитической поверхности, высокой концентрации активных центров, диспергирования нанесенного активного компонента и т.д. Поэтому наиболее перспективным является получение кристаллического оксида алюминия в результате терморазложения продукта гидролиза ИПА ввиду достижения более высокой площади удельной поверхности. При этом, установлено, что увеличение времени проведения гидролиза с 2 до 6 ч. снижает выход кристаллического гидроксида алюминия и площадь удельной поверхности оксида алюминия.

ЭКСТРАКЦИЯ Au (III), Pt (IV), Pd (II), Rh (III), Ir (IV) и Ru (IV) ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

В. В. Максимова
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О. Б. Моходоева

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 19, valeriyamaksimova6@gmail.com

Введение. Развитие методов разделения и концентрирования драгоценных металлов при переработке первичного и вторичного сырья необходимо и обусловлено их растущим спросом во многих областях науки и техники. Методы жидкостной экстракции имеют ряд достоинств: возможность работы с растворами сложного состава с высокой концентрацией матричных компонентов, быстрая кинетика, высокие коэффициенты обогащения за счет использования малых объемов экстрагента и др.

В последнее время в качестве альтернативы органическим растворителям в жидкостной экстракции используют вещества, для которых характерны нелетучесть, низкие горючесть и давление пара, нетоксичность. Этим свойствам соответствуют глубокие эвтектические растворители (ГЭР), обладающие высокой экстракционной способностью, а также настраиваемой селективностью в зависимости от составляющих компонентов (донора и акцептора водородных связей). ГЭР на основе четвертичных аммонийных солей активно используют в экстракции органических веществ. Также сообщалось о перспективности использовании ГЭР на основе солей метилтриоктиламмония для извлечения ионов металлов, в том числе Au (III) и Pd (II) [1, 2].

Цель работы. Изучение экстракционных свойств ГЭР на основе бромида тетраоктиламмония по отношению к Au (III), Pt (IV), Pd (II), Rh (III), Ir (IV), Ru (IV) и определение оптимальных условий их концентрирования из модельного технологического раствора.

Методика эксперимента. ГЭР синтезировали смешиванием соли тетраоктиламмоний бромида $N_{8888}Br$ и карбоновых кислот (RCOOH, где R – C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_8H_{17}) в мольном соотношении 1 : 2 при температуре до 60 °С.

1,5–5 мл раствора ионов драгоценных металлов с концентрацией

5–10 мкг/мл в 0,01–6 М HCl перемешивали с 0,05–1,5 мг ГЭР в течение 5–60 мин при комнатной температуре. Для отделения водной фазы экстракционную систему центрифугировали. Фазу ГЭР промывали раствором HCl соответствующей концентрации и проводили реэкстракцию металлов 0,1–1 М раствором тиомочевины в 0,01–1 М HCl в объемном соотношении $V_{ГЭР} : V_{элюента} = 1 : 50$.

Концентрации ионов металлов в водных фазах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Результаты и их обсуждение. В настоящей работе впервые исследованы экстракционные свойства синтезированных ГЭР по отношению к Au (III), Pt (IV), Pd (II), а также редким платиновым металлам Rh (III), Ir (IV) и Ru (IV). Установлено, что Au (III), Pt (IV), Pd (II) и Ru (IV) количественно извлекаются всеми представленными ГЭР, в то время как на извлечение Rh (III) и Ir (IV) влияет длина алкильного заместителя донора водородных связей. Механизм ионообменной экстракции металлов из солянокислых растворов может быть описан уравнением:

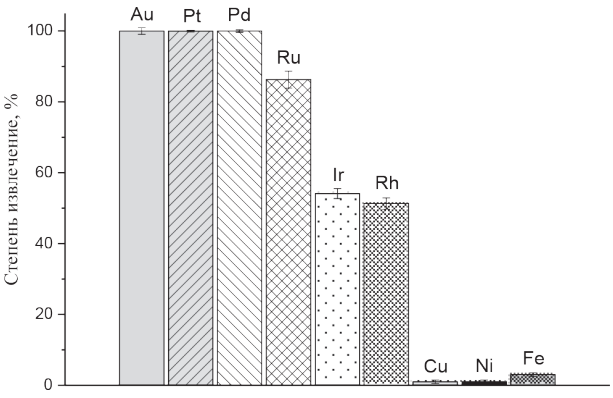


Рис. 1. *Степень извлечения драгоценных и цветных металлов из модельного технологического раствора*

$$MX_{n+m}^{m-} + m\{R - COOH \ldots N_{8888}^{+} \bullet Br^{-}\} =$$

$$= \{R - COOH \ldots N_{8888}^{+} \bullet MA_{n+m}^{m-}\} + mBr^{-}$$

Выбраны оптимальные условия экстракционного извлечения драгоценных металлов: $N_{8888}Br/C_5H_{11}COOH$, соотношение фаз $V_{ГЭР} : V_{р-ра}$, 1 : 100, время контакта фаз 30 мин, концентрация HCl 0,1 М. На рис. представлены результаты экстракции драгоценных металлов из модельного технологического раствора с содержанием хлорид-ионов 100 г/л в присутствии матричных элементов Cu (II), Ni (II), Fe (III).

Список литературы

1. *Y. Geng et al. // Hydrometallurgy, 2019. – V. 188. – P. 264–271.*
2. *N. Tang et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2021. – V. 121. – P. 92–100.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТРАХИНОНОВОГО КРАСИТЕЛЯ Reactive Blue 4

А. Р. Мальцева, М. В. Липских
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР ТПУ О. И. Липских
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, проспект Ленина, 30, 634050, arm15@tpu.ru

Реактивный синий 4 (RB 4) - хлортриазиновый краситель на основе антрахинона. Краситель данного типа широко используется в текстильной промышленности для окрашивания хлопчатобумажных, шерстяных и полиамидных волокон благодаря его высокой влагостойкости, простотой нанесения и яркостью цвета [1].

При стандартных условиях окрашивания таким красителем до 50 % вещества остается в реакционной и гидролизованной форме. Данная форма не имеет сродства к ткани, что приводит к выбросу RB 4 в сточные воды, а это, в свою очередь, может вызвать нарушение экологической системы [2]. RB 4 является экотоксикантом; код опасности Xi – раздражающие вещества, способен вызывать воспаление поверхности кожи и слизистой оболочки. Поэтому разработка экспрессных и доступных аналитических методик

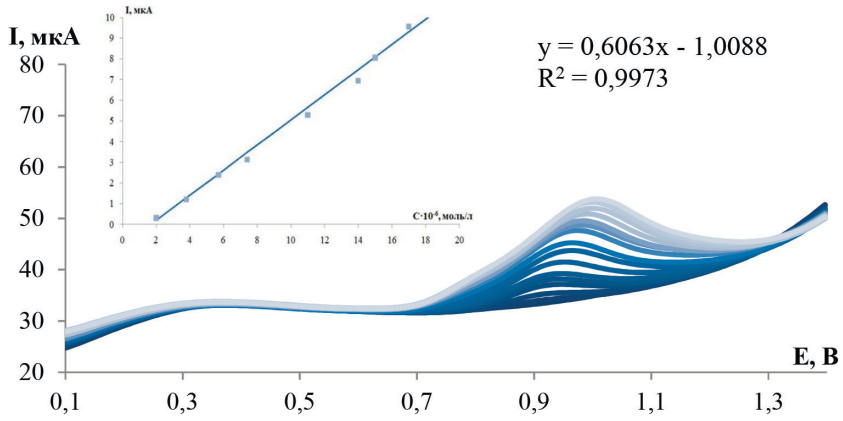


Рис. 1. *Вольтамперограмма окисления RB 4 в буферном растворе (pH = 6,86) на модифицированном УСЭ*

мониторинга загрязнения окружающей среды, в том числе определения RB 4, является актуальной задачей.

В данной работе для определения красителя использовали метод вольтамперометрии.

Исследование проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2. Индикаторный электрод – углеродсодержащий электрод с обновляемой поверхностью, в качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали хлоридсеребряные электроды. Вольтамперные кривые снимали в анодной области в фосфатном буферном растворе pH = 6,86 при концентрации RB 4 в растворе $1{,}96 \cdot 10^{-5}$ моль • $л^{-1}$.

В данных условиях на выбранном электроде краситель RB 4 не проявляет электрохимической активности. Это объясняется строением и составом рабочего электрода (70 % полиэтилена, 30 % углерода). Электроактивная площадь поверхности в данном случае невысока, но ее можно увеличить за счет нанесения модификатора.

В качестве модификатора использовали многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), требующие определенной процедуры подготовки (активации).

Активацию УНТ проводили в смеси концентрированных азотной и серной кислот в соотношении 1 : 3 при ультразвуковом воздействии 50 В в течение 1 часа. Полученную суспензию центрифугировали для разделения фаз и промывали до нейтрального значения pH [3]. Взвесь активированных УНТ высушивали и смешивали с растворителем – 1,2 дихлорэтаном. 20 мкл полученной суспензии наносили на поверхность электрода и дожидались полного высыхания.

Проводили активацию модифицированного электрода в 0,05 М растворе серной кислоты при потенциале 1,1 В, время накопления составило 80 с.

После этого проводили регистрацию вольтамперограмм при описанных выше условиях. Полученные данные представлены на рисунке 1.

Таким образом, доказана эффективность работы электрода за счет применения модификатора. С помощью полученного модифицированного электрода можно определять краситель RB 4 в промышленных водах и водостоках в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 10^{-6} М.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

Список литературы

1. *Eppolito W. J., Lee Y. H., Bottomley L. A., Pavlostathis S. G. // Dyes and Pigments, 2005. – V. 67. – № 1. – P. 35–46.*
2. *Neppolian B., Choi H.C, Sakthivel S., Arabindoo B., Murugesan V. // Chemosphere, 2002. – V. 46. – № 8. – P. 1173–1181.*
3. *Варламова Р. М., Медянцева Э. П., Хамидуллина Р. Р., Будников Г. К. // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки, 2016. – Т. 158. – № 3. – С. 351–368.*

ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА: 10-ТРИФТОРАЦЕТИЛ ФЕНОТИАЗИНА И 3-ТРИФТОРЭТИЛ-10-МЕТИЛФЕНОТИАЗИНА

А. К. Маношкина, М. С. Королев, Ю. О. Шишко
Научные руководители – к.х.н., доцент О. А. Воронова; к.х.н., в.н.с. С. П. Журавков
ФГАОУ ВО НИ ТПУ
634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, oaa@tpu.ru

Производные фенотиазина представляют собой значимую группу лекарственных средств в нынешней фармакологии.

Широкое применение производных фенотиазина обусловлено высокой биологической и фармакологической активностью, которая зависит от химической структуры соединений. Синтез новых производных фенотиазина продолжается по сей день. Вдобавок нужно отметить, что важным неспецифическим патологическим процессом при целом ряде патологий является окислительный стресс.

С этой точки зрения исследование новых соединений по их способности к нейтрализации свободных радикалов является патогенетически обоснованным.

Поэтому целью данной работы стала оценка влияния производных: 10-трифторацетил фенотиазина (10-ТФАФТ) и 3-трифторэтил-10-метилфенотиазина (3-ТФЭ-10МеФТ) на процесс

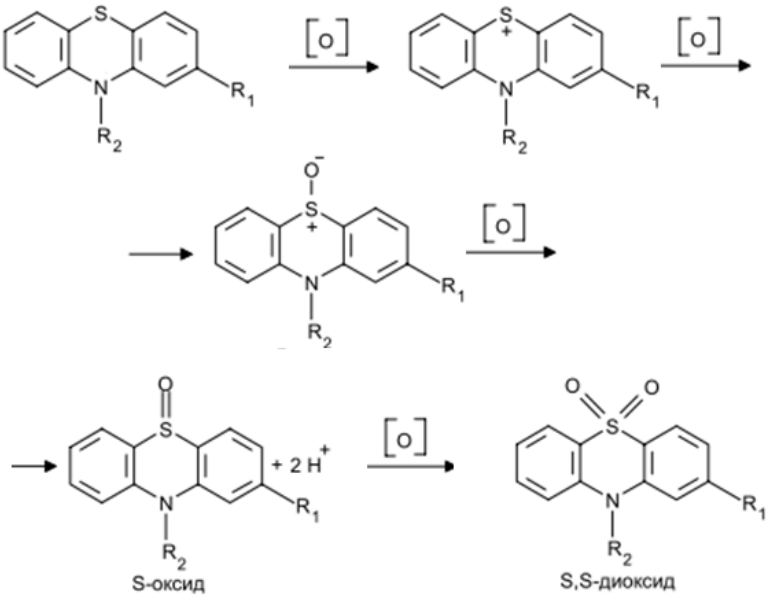


Схема 1.

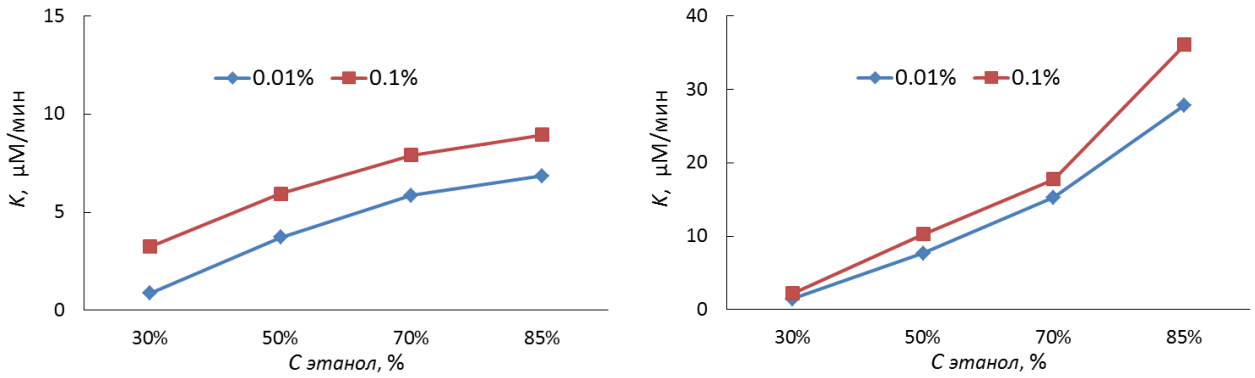


Рис. 1. *Значения антиоксидантной активности 10-ТФАФТ и 3-ТФЭ-10МеФТ с разной концентрацией в водно-этанольном растворе различной концентрации (0,1 Н $NaClO_4$, РПЭ, ХСЭ, ХСЭ)*

электровосстановления кислорода, используя метод катодной вольтамперометрии.

Гетероциклическая структура, являющаяся основой данных соединений, представляет собой гетероцикла тиазина с двумя бензольными ядрами. В связи с этим они являются хорошими донорами электронов и легко вступают в реакции, сопровождающиеся окислением [1].

Проведена оценка влияния исследуемого вещества на обратимость процесса ЭВ O_2. Полученные зависимости тока ЭВ O_2 от квадратного корня из скорости развертки потенциала ($I=f(\omega^{1/2})$ имеют нелинейный характер, что указывает на квазиобратимость процесса ЭВ O_2 в присутствии производных фенотиазина, так же, как и самого процесса ЭВ O_2.

Отклонение потенциала в отрицательную область и растянутость пика при увеличении концентрации исследуемых веществ в растворе фонового электролита, а так же отсутствие линейной зависимости потенциала пика тока сигнала от логарифма скорости сканирования потенциала ($E=f(\lg\omega^{1/2})$ косвенно показывает, что данные вещества реагируют по CE механизму с молекулярным кислородом, растворенным в электролите или CEC механизму с предшествующей и последующей химическими реакциями взаимодействия антиоксиданта с молекулярным кислородом и продуктами его восстановления:

К тому же обнаруженная антиоксидантная активность фенотиазина и его производных зависит от молекулярного строения вещества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

Список литературы

1. *Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. – М.: Высшая школа, 1978. – 560 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – БУТИЛАЦЕТАТ – БУТАНОЛ – ВОДА ПРИ 323,15 К

Г. Х. Мисиков, А. А. Самаров

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры химической термодинамики и кинетики М. А. Тойкка

Санкт-Петербургский государственный университет

Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26, zakgeor@list.ru

В современном мире в связи с постоянным ростом количества потребляемой человечеством энергии, с одной стороны, и все более актуальным запросом на защиту окружающей среды, с другой, вопрос нахождения альтернативных источников энергии и разработки новых видов топлива привлекает высокий научный интерес. Биотопливо, в частности биодизельное топливо, является одним из современных способов учета обоих вышеназванных факторов. В то же время бутилацетат уже зарекомендовал себя не только как довольно важный растворитель в химической промышленности, в частности, для производства лаков и красок, но и в качестве эффективной добавки к биодизелю, улучшающей его свойства [1, 2].

Таким образом, оптимизация процессов производства биодизеля и бутилацетата требует изучения фазовых равновесий в многокомпонентной системе уксусная кислота – бутилацетат – бутанол – вода, в которой реализуется реакция этерификации, являющаяся основным методом синтеза многих сложных эфиров. Ранее уже был проведен ряд исследований, направленных на исследование равновесий жидкость-жидкость и критических состояний в этой системе при разных температурах [3, 4]. Однако физико-химическое исследование фазового поведения и химического равновесия требует рассмотрения не только составов равновесных фаз, но и химических потенциалов, что даёт возможность расчета важных термодинамических характеристик системы, таких как, термодинамической константы. Кроме того, критические состояния и составы в околокритической области представляют особый научный интерес с точки зрения нахождения сингулярности в свойствах системы. В случае жидкофазных систем исследование равновесия между жидкостью и паром явля-

ется удобным способом получения информации о химических потенциалах.

Целью данной работы является изучение равновесия жидкость – пар в околокритической (жидкость-жидкость) области четверной системы уксусная кислота – бутилацетат – бутанол – вода при 323,15 K.

Для определения критической точки был проведен эксперимент по изучению равновесия жидкость-жидкость. Сначала методом газовой хроматографии были определены составы равновесных фаз в четверной системе при фиксированном соотношении кислоты и спирта в исходных (гетерогенных) составах. Затем, ограничившись самой узкой из экспериментальных нод, методом изотермического титрования была определена критическая точка по характерной опалесценции в околокритической области, которая усиливается по мере приближения к критическому состоянию (Рис. 1).

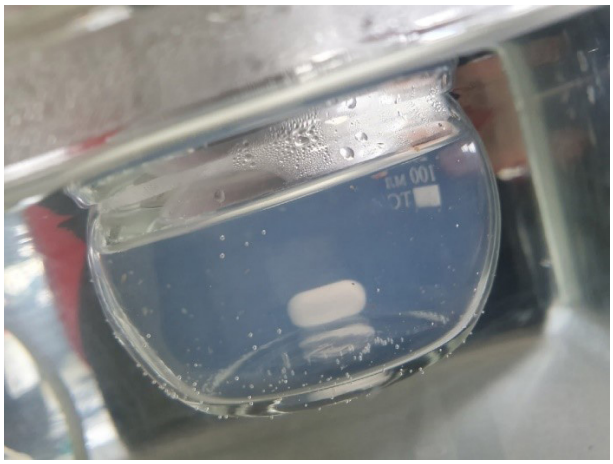


Рис. 1. *Опалесценция в критической точке*

С помощью эбулиометра было измерено давление насыщенного пара над смесями в околокритической области при 323,15 K, составы жидкой и паровой фаз определяли с помощью газовой хроматографии. Расчет коэффициентов активности компонентов из данных по эбулиометрии проводился на основе закона Рауля.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект №21-13-00038).

Список литературы

1. *Steinigeweg S., Gmehling J. // Ind. Eng. Chem. Res., 2002. – 41. – 5483–5490.*
2. *Ali S. H., Al-Rashed O., Azeez F. A., Merchant S. Q. // Bioresour. Technol., 2011. – 102. – 10094–10103.*
3. *Smirnov A., Sadaeva A., Podryadiva K., Toikka M. // Fluid Phase Equilib., 2019. – 493. – 102–108.*
4. *Samarov A., Toikka M., Toikka A. // Fluid Phase Equilib, 2015. – 385. – 129–133.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ КАРБОНИЗАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ЕГО ДАЛЬНЕЙШЕГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯМИ И ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ АДСОРБЕНТОВ

Н. В. Моисеенко
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. М. Красникова
ФГБОУ ВО Липецкий государственный технический университет
398055, Россия, Липецкая область, г. Липецк, ул. Московская, д. 30, nikita.moiseenko.2013@mail.ru

Теоретическая часть

В последнее время большой интерес вызывает синтез сорбционных материалов из различных отходов агропромышленного комплекса. Такие материалы имеют низкую себестоимость, однако по своим характеристикам, зачастую, не уступают традиционным адсорбентам [1].

Стоит отметить, что обычные активные угли, обладающие высокой сорбционной емкостью по органическим веществам, имеют существенно меньшую катионообменную емкость (КОЕ) и, следовательно, сорбционную способность к ионам тяжелых металлов. Для увеличения КОЕ прибегают к модифицированию поверхности адсорбентов окислителями. Наиболее полно процесс модифицирования углеродных материалов окислителями изучен в работах Тарковской И. А. и ее сотрудников [2]. Однако число

Таблица 1. Адсорбционные характеристики СКВ в зависимости от температуры карбонизации

Адсорбционные характеристики	Температура карбонизации, °С					
	Исходное сырье	300	325	350	375	400
Активность по парам C_6H_6, г/г	0,0062	0,0204	0,0031	0,0075	0,0038	0,0022
Активность по парам H_2O, г/г	0,1733	0,1193	0,0888	0,0667	0,0549	0,0614
КОЕ до окисления	1	1,1	1,3	0,7	0,5	0,5
КОЕ после окисления	3,6	3,2	3,6	4,4	5,2	5,7

Таблица 2. Адсорбционные характеристики СКВ в зависимости от времени карбонизации

Адсорбционные характеристики	Время карбонизации, мин.			
	10	15	20	25
Активность по парам C_6H_6, г/г	0,0093	0,0038	0,0066	0,0127
Активность по парам H_2O, г/г	0,0782	0,0549	0,045	0,0485
КОЕ до окисления	0,7	0,5	0,7	0,7
КОЕ после окисления	3,2	5,2	5,6	6

исследований по получению окисленных углей из растительного сырья не велико.

Методика эксперимента

В качестве сырья для получения углеродсодержащих материалов была использована скорлупа косточки вишни (СКВ). Карбонизацию проводили в муфельной печи в закрытых тиглях. Скорость нагрева – 20 °С/мин. На первом этапе эксперимента исследовали оптимальную температуру и оптимальное время карбонизации. Температура карбонизации варьировалась от 300 до 400 °С. Данный диапазон объясняется тем, что после 400 °С существенно уменьшался выход угля и составлял 34 %. После чего исследовали адсорбционную емкость полученных углей по парам воды и бензола, а также катионообменную емкость (КОЕ (ммоль-экв/г)) (таблица 1). Затем проводили модифицирование раствором HNO_3 (концентрация 30 масс. %) при комнатной температуре в течение суток и также исследовали КОЕ, как основную характеристику окисленных углей.

Результаты и обсуждение

Основные результаты исследования представлены в таблицах 1 и 2.

Из таблицы видно, что температура карбонизации 375 °С является оптимальной, КОЕ увеличивается в 10 раз. При данной температуре происходит образование аморфного углерода, который является более реакционно-способным в реакциях окисления.

Из таблицы 2 видно, что время карбонизации 25 минут является оптимальным, происходит наибольшее увеличение КОЕ, а также равновесной статической активности по парам бензола.

Таким образом, оптимальными условиями карбонизации СКВ является температура – 375 °С, время – 25 минут.

Список литературы

1. *Красникова Е. М. Адсорбционно-структурные характиристики сорбентов, полученных из отходов агропромышленного комплекса / Е. М. Красникова, Н. В. Моисеенко // Заметки ученого, 2021. – № 6–1. – С. 330–337.*
2. *Тарковская И. А. Окисленный уголь Текст.: учеб. пособие для вузов / И. А. Тарковская; Киев: Наукова думка, 1981. – 200 с.*

ОЦЕНКА НЕОДНОРОДНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДРЕВНЕЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

М. М. Мухамедова[1,2], Г. В. Пашкова[1,2], В. М. Чубаров[2,3]
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. Л. Финкельштейн

[1]Иркутский государственный университет
664003, Иркутск, ул. Карла Маркса 1

[2]Институт земной коры СО РАН
640033, Иркутск, ул. Лермонтова 128

[3]Институт геохимии СО РАН
664033, Иркутск, ул. Фаворского 1А, m.mukhamedova2017@yandex.ru

Исследование древней керамики с помощью методов аналитической химии наряду с методами, применяемыми в археологии, позволяет изучать процессы керамического производства [1]. Для определения элементного состава археологических находок широко применяют рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), который позволяет получить данные о содержаниях породообразующих оксидов и микроэлементов.

С помощью метода РФА мы проводим исследования элементного состава фрагментов неолитической керамики стоянки Поповский луг, расположенной в Качугском районе Иркутской области. В работе [1] проведен сравнительный анализ различных методик РФА, оценены случайные и систематические погрешности методик, позволяющих анализировать измельченные фрагменты керамики ограниченной массы (до 200 мг), отрезанные из исходного черепка с целью сохранения археологического объекта.

Фрагменты неолитической керамики часто неоднородные, содержат крупные минеральные включения кварца, калиевого полевого шпата и др. В данной работе для изучения влияния неоднородности образцов керамики на результаты анализа проведен следующий эксперимент. Фрагменты керамики двух топологических групп (Гладкостенная и Посольская) были разделены на 8–10 небольших частей шириной 5–7 мм, измельчены в порошок и каждая часть независимо была проанализирована с помощью различных вариантов РФА. Для рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией (РФА ВД) с помощью спектрометра S8 Tiger (Bruker AXS) были выбраны два способа пробоподготовки: сплавление 110 мг образца с метаборатом лития при 1100 °С и прессование 200 мг

Таблица 1. Коэффициенты вариации (отн. %), характеризующие расхождения между разными частями фрагментов посольской и гладкостенной керамики

Аналит	Посольская керамика				Гладкостенная керамика			
	Содержание	Коэффициент вариации, %			Содержание	Коэффициент вариации, %		
		Таблетки	Стёкла	Суспензии		Таблетки	Стёкла	Суспензии
Al_2O_3	17	1,9	0,74	11	14	5,3	3,1	13
K_2O	2,6	1,7	1,4	13	1,9	4,7	5,5	14
CaO	2,3	12	16	22	1,7	3,6	2,5	9
TiO_2	1,1	1,1	1,1	14	0,64	4,8	3,4	13
MnO	0,04	2,1	7,9	16	0,17	16	13	25
Fe_2O_3	6,7	1,8	1,6	14	6,5	15	12	11
Ni	78	4,4	н/о	15	77	6,7	н/о	22
Zn	144	4,2	н/о	14	77	4,0	н/о	14
Rb	89	12	н/о	18	60	5,6	н/о	18
Sr	99	12	11	10	136	7,9	7,9	11

**н/о – определение Ni, Zn, Rb в стеклах не проводили.*

образца на подложке из борной кислоты [1]. Пробоподготовка для рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) заключалась в приготовлении суспензий с помощью мокрого измельчения: в шаровую мельницу помещали шары диаметром 1 мм из ZrO_2, 20 мг образца, 3 мл бидистиллированной воды, 100 мкл внутреннего стандарта Ga. Затем 10 мкл полученной суспензии наносили на кварцевую подложку отражатель, высушивали и измеряли с помощью спектрометра S2 Picofox (Bruker GmbH). Для оценки неоднородности керамики рассчитывали коэффициенты вариации (*CV*), характеризующие расхождения между содержаниями, полученными для разных частей фрагмента керамики, которые приведены в таблице 1. Дополнительно в таблице 1 представлены содержания некоторых породообразующих элементов в % (Al_2O_3, K_2O, CaO, TiO_2, MnO, Fe_2O_3) и микроэлементов в мкг/г (Ni, Zn, Rb, Sr).

Как видно из таблицы 1, значения *CV* зависят от способа подготовки проб и аналита, а также от типа керамики, и могут достигать 25 %, что необходимо учитывать при исследовании элементного анализа керамики ограниченной массы.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Иркутского государственного университета для молодых учёных №091-21-311 «Оценка неоднородности химического состава древней керамики с использованием различных вариантов рентгенофлуоресцентных спектрометров» с помощью оборудования Центров коллективного пользования СО РАН «Изотопно-геохимических исследований» и «Геодинамика и геохронология».

Список литературы

1. *Пашкова Г. В., Мухамедова М. М., Чубаров В. М., Мальцев А. С., Амосова А. А., Демонтерова Е. И., Михеева Е. А., Шергин Д. Л., Пеллинен В. А., Тетенькин А. В. // Аналитика и контроль, 2021. – Т. 25. – №1. – С. 20–33. – DOI: 10.15826/analitika.2021.25.1.001.*

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ВСКРЫТИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ф. М. Назмутдинова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г. Н. Амелина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, дом 30, fmn1@tpu.ru

Диоксид титана имеет обширные области применения. Для анализа содержания титана в материалах на различных этапах производства нашёл применение фотометрический метод, основанный на образовании пероксидного комплекса $[TiO_2(H_2O_2)(SO_4)_2]^{2+}$ в среде серной кислоты [1]. Методика предполагает вскрытие титансодержащих образцов сплавлением с пиросульфатом калия при 700 °С в течение 15–20 минут и дальнейшем выщелачиванием плавов 5 %-ной серной кислотой. При отработке методики на различных образцах было обнаружено, что вскрытие пробы протекает не полностью. Нами было изучено влияние на полноту вскрытия пробы времени сплавления, избытка гидросульфата натрия и концентрации кислоты при выщелачивании плавов.

Для отработки методики использовали диоксид титана, содержащий 8 % диоксида алюминия (по результатам рентгенофлуоресцентного анализа). Для вскрытия брали гидросульфат натрия.

Сплавление проводилось в муфельной печи при 700 °С в течение 40 и 60 минут. Для проверки влияния количества $NaHSO_4$ брали его с избытком 50 % и 100 % от стехиометрии.

Выщелачивание титана из плавов проводили серной кислотой концентрацией 5, 10, 15 и 20 % при нагревании приблизительно до 80 °С.

Полученные растворы отфильтровывали в мерные колбы через фильтр «синяя лента», доводили раствор серной кислотой или водой до 400 мл, конечная концентрация H_2SO_4 составляла 5 %, предположительно содержание титана – 0,5 мг/мл. На фильтре оставался осадок белого цвета.

Для фотометрического определения из этого раствора отбирали аликвоты объёмом от 5 до 80 мл, добавляли по 1 мл ортофосфорной кис-

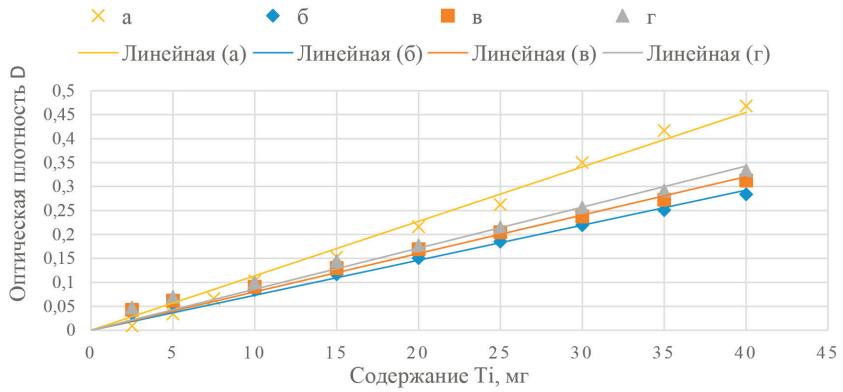


Рис. 1. *Зависимость оптической плотности от содержания титана. Время сплавления 40 минут. Избыток $NaHSO_4$ 100 % от стехиометрии; концентрация кислоты при выщелачивании: а) 5 %; б) 10 %; в) 15 %; г) 20 %*

Таблица 1. Условия вскрытия образцов диоксида титана

№ опыта	Избыток $NaHSO_4$, %	t сплавления, мин	Концентрация H_2SO_4 при выщелачивании, %
1	50	40	5
2	100	40	5
3	50	60	5
4	100	60	5
5	50	40	10
6	50	40	20
7	100	40	10
8	100	40	15
9	100	40	20

лоты, 10 капель 5 %-ного пероксида водорода и доводили до 100 мл 5 %-ной серной кислотой.

Оптическую плотность анализируемых растворов измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ при длине волны λ=410 нм. В качестве раствора сравнения использовали воду [1].

В таблице 1 представлены условия вскрытия проб.

Было установлено, что вскрытие образца диоксида титана при избытке $NaHSO_4$ 50 и 100 % и выщелачивании 5 % серной кислотой более полно происходит в случае сплавления в течение 40 минут. При сплавлении шихты в течение 40 минут и последующем выщелачивании плава 5 %-ной H_2SO_4 более полное вскрытие наблюдалось для избытка $NaHSO_4$ в 100 % от стехиометрического. При сплавлении в течении 40 минут с избытком $NaHSO_4$ 100 % плавы более эффективно выщелачиваются 5 %-ной серной кислотой (рисунок 1).

Список литературы

1. *Миронов И. В. Оптические методы анализа. Методическое пособие по курсу «Инструментальные методы анализа». – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2013. – С. 22–26.*

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ВЭЖХ-МС/МС И ИЗУЧЕНИЕ ФАРМАКОКИНЕТИКИ НОВОГО АГЕНТА-ИНГИБИТОРА ВИРУСА RSV

А. Г. Немолочнова[1,2], А. Д. Рогачев[1,2], О. П. Сальникова[1,2], Т. М. Хоменко[2], К. П. Волчо[1,2], А. В. Фатьянова[2], А. Г. Покровский[1], Н. Ф. Салахутдинов[1,2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. Д. Рогачев

[1]Новосибирский государственный университет
Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

[2]Новосибирский институт органической химии СО РАН
Россия, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, 9, a.nemolochnova@g.nsu.ru

Работа, связанная с поиском перспективных противовирусных агентов, является важным направлением исследований в области медицинской химии. В Лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН постоянно ведется поиск новых перспективных веществ. В частности, был синтезирован ряд производных кумарина, показавших высокую активность в отношении респираторно-синцитиального вируса (RSV) [1]. Одним из наиболее активных веществ оказалось соединение К-142 (рис. 1).

Поскольку активность соединений изучалась в экспериментах *in vitro*, следующим шагом будет проверка активности на животных моделях. Целью данной работы стало разработка методик анализа с применением метода ВЭЖХ-МС/МС, изучение стабильности соединения К-142 в цельной крови и плазме крови мыши, а также предварительное изучение его фармакокинетики.

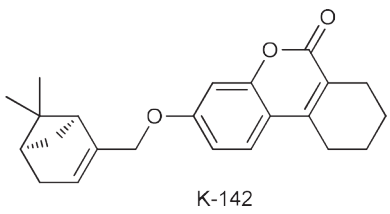


Рис. 1. *Структурная формула агента К-142*

Самую высокую активность по отношению к RSV в экспериментах *in vitro* показал ряд производных кумарина, связанный алифатическим линкером с борнеольным фрагментом. В результате работы было обнаружено, что соединения с такой структурой нестабильны как в крови, так и в плазме крови мыши. По-видимому, в биологической матрице происходит гидролиз сложноэфирной связи под действием эстераз [2]. По этой причине было принято решение отказаться от их дальнейшего изучения и исследовать агент К-142.

Исследование стабильности агента К-142 показало, что оно не подвергается биодеградации как в цельной крови, так и в плазме крови мыши в течение как минимум 4 часов. Это позволило разработать методику его количественного анализа в крови мыши и исследовать его фармакокинетику.

При пероральном введении агента К-142 мышам в дозе 20 мг/кг в виде суспензии в твине наблюдается постепенное увеличение его кон-

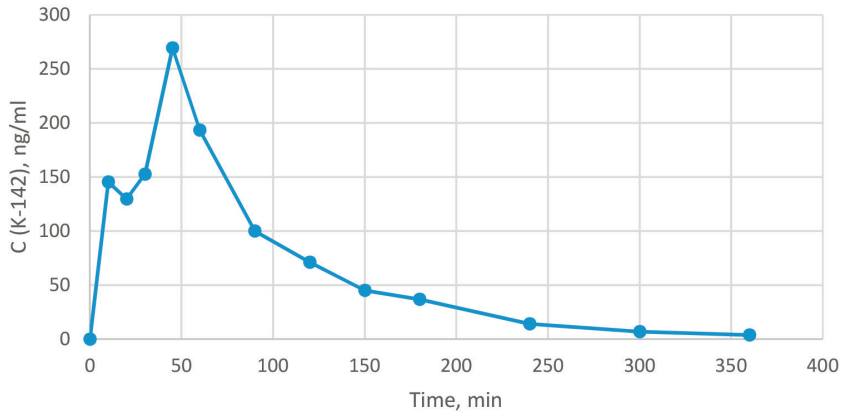


Рис. 2. *Профиль «концентрация – время» агента К-142 после его перорального введения мышам в дозе 20 мг/кг*

центрации в крови животных до концентраций 250–270 нг/мл с последующим плавным уменьшением содержания вещества (рис. 2). Практически полное его выведение происходит за 4,5–5 часов.

Полученные данные позволят подобрать оптимальную дозировку и режим введения вещества при исследовании его противовирусных свойств на животных моделях.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №21-13-00026.

Список литературы:

1. *T. M. Khomenko, A. A. Shtro, A. V. Galochkina, Yu. V. Nikolaeva, G. D. Petukhova. Molecules, 2021. – 26.*
2. *A. D. Rogachev, V. P. Putilova, A. V. Zaykovskaya, O. I. Yarovaya, A. S. Sokolova, V. V. Fomenko, O. V. Pyankov, R. A. Maksyutov, A. G. Pokrovsky, N. F. Salakhutdinov. J. Pharm. Biomed. Anal., 2021. – V. 199. – 114062.*

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ТЕЛЛУРИДА МЕДИ

Д. В. Нефедьев
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А. Р. Цыганкова
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
ул. Пирогова, д. 2, dnefedievluck@gmail.com

Изучение соединений теллура вызывает интерес исследователей по сей день. Основным потребителем теллура в мире являются такие отрасли, как солнечная энергетика и производство термоэлектриков. Теллур практически не имеет собственных месторождений и в основном производится из анодоных шламов электролитического рафинирования меди, продуктов переработки полиметаллических руд. Извлечение теллура из теллурида меди (ТМ) малоизучено, однако представляется перспективным. В настоящее время на территории РФ бедные теллурсодержащие промпродукты аффинажного производства ограниченно использовались предприятием «Красцветмет» для получения технического теллура Т-1.

Процедуру извлечения теллура целесообразно реализовать в две стадии: классическое гидрометаллургическое извлечение теллура в виде щелочного раствора теллурита натрия и электроэкстракция теллура из полученного раствора. Для характеризации исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов; для выбора или оперативного изменения технологических решений требуется аналитический контроль элементного состава соединений на всех стадиях описанного процесса разделения. Для решения поставленной задачи целесообразно применять многоэлементные спектральные методы, например – атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП).

При проведении АЭС ИСП анализа использовали спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 фирмы «Thermo Scientific» в условиях, рекомендованных производителем. Подготовленные растворы проб вводили в плазму в виде аэрозолей. Для обеспечения универсальности и экспрессности использовали многоэлементные стандартные растворы (МЭС) на основе разбавленной азотной кислоты. Для обеспечения правильности полученных результатов проводили выбор спектральных линий аналитов, выбор концентрации матричного компонента и сравнение с независимым методом.

В данной работе было произведено разделение теллура и меди в порошке теллурида меди (АО «Кыштымский медеэлектролитный завод», содержание по паспорту с учётом высушивания: Cu – 37,9; Te – 30,3 % мас.). Разделение было произведено двумя методами.

Было использовано спекание исходного порошка с твёрдым гидроксидом натрия с последующим неполным растворением в воде. Медь остаётся в осадке, а теллур переходит в раствор, из которого теллур в виде оксида теллура (IV) осаждается азотной кислотой и пропускается через фильтровальную бумагу. Определили элементный состав спёков и осадков после HNO_3 методом АЭС ИСП. На фильтрах остаётся пре-

Таблица 1. Многоэлементный анализ растворов после кислотного выщелачивания

Линия	Предел опр-ния	Сред. зн. ± дов. инт.	СКО
Al3961	$9 \cdot 10^{-5}$	0,0055 ± 0,0007	0,0006
As1890	$1 \cdot 10^{-4}$	0,084 ± 0,015	0,012
B_2497	$4 \cdot 10^{-5}$	0,0021 ± 0,0004	0,00004
Ba4554	$2 \cdot 10^{-6}$	0,043 ± 0,012	0,009
Cu3247	$2 \cdot 10^{-5}$	30,5 ± 1,8	1,3
Fe2599	$2 \cdot 10^{-5}$	0,029 ± 0,012	0,01
K_7664	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0039 ± 0,0011	0,0009
Mg2802	$2 \cdot 10^{-6}$	0,0059 ± 0,0021	0,0017
Na5895	$2 \cdot 10^{-5}$	0,023 ± 0,008	0,007
Ni3414	$2 \cdot 10^{-4}$	0,0882 ± 0,0016	0,001
Se1960	$2 \cdot 10^{-4}$	6,4 ± 2,9	2,4
Si2516	$8 \cdot 10^{-5}$	0,035 ± 0,017	0,014
Sn1899	$4 \cdot 10^{-5}$	0,020 ± 0,009	0,007
Sr4077	$9 \cdot 10^{-7}$	0,0006 ± 0,0004	0,00029
Te2385	$2 \cdot 10^{-3}$	26,1 ± 0,8	0,5
Zn2025	$7 \cdot 10^{-6}$	0,280 ± 0,014	0,011

имущественно оксид теллура (IV). Учитывая соотношение элементов в исходном образце, можно сказать, что медь удалена из спёков 1 и 2 на 99,8 % и 99,5 % соответственно.

Также было применено растворение исходного сплава в концентрированном растворе кислот (опыты 1, 2, 3 – азотная, опыты 4 и 5 – «царская водка») при умеренном нагреве с последующим осаждением теллура в виде TeO_2 при подщелачивании полученных растворов. Определили элементный состав растворов методом АЭС ИСП. Среднее содержание в растворённых образцах: Cu – 30,5; Te – 26,1 % мас.

Разработанные методики позволяют определять широкой круг элементов (до 40) в порошке ТМ, растворе для выщелачивания и осаждённом оксиде теллура на уровне до $n \cdot 10^{-5}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность не превышает 25 %.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА АКТИВНОСТЬ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

К. А. Никитин, А. В. Афинеевский, А. Ю. Меледин
Научный руководитель – к.х.н., н.с. А. В. Афинеевский

Ивановский государственный химико-технологический университет
г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, kirillnikitin09@gmail.com

Мехнохимический синтез – это прекрасный способ получения нанесенных никелевых катализаторов для процессов жидкофазной гидрогенизации. Данный метод лишен различных недостатков присущий мокрым методам нанесения. Отрицательными сторонами которых является использование большого количества воды, и как следствие получение сточных вод в колоссальных количествах, большие затраты времени на процесс нанесения, а так же многостадийность за счет побочных процессов отделения прекурсора от раствора. На фоне данных факторов механохимическая активация (МА) выглядит достойной заменой методов пропитки, осаждения и соосаждения для создания полноценных каталитических систем.

Для увеличения вклада МА можно использовать различные модифицирующие добавки, которые предотвращают процессы агломерации в ходе синтеза. Такими веществами могут быть поверхностно активные вещества (ПАВ) и

инертные добавки не влияющие на химический состав получаемого прекурсора.

В данной работе представлены три добавки, такие как изопропиловый спирт (ИПС), триэтаноламин (ТЭА) и нитрат аммония. Первые две являются ПАВ-ми, а последняя из них инертным модификатором.

Механоактивацию проводили в механоактиваторе планетарного типа «Активатор-2SL» при одинаковых режимах. Данный режим составляет время МА 60 секунд при частоте вращения мелющих барабанов 40 Гц. Этот режим был апробирован в различных работах [1,2,3] и зарекомендовал себя как оптимальный. Каталитическая система состояла из шести водной соли нитрата никеля, как носителя метала, и подложки виде силикагеля. Количество вводимых добавок составляет, 5 капель изопропилового спирта к 42,3 г катализатора, 5 капель триэтаноламина к 42,3 г катализатора и 42,3 г нитрата аммония к 42,3 г катализатора. Количество носителя металла вводимого в прекурсор составляет 25-% для всех образцов.

На рисунке 1 представлены зависимости наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК), от степени превращения. Как видно из зависимостей модификаторы оказывают благоприятное воздействие на активность получаемых катализаторов. В сравнении с прототипом, а именно катализатором без модификаторов, активность выросла порядка в 1,2–1,75 раза. Так же можно отметить, что инертный модификатор проявляет лучшие анти-агламирационные свойства, по сравнению с ПАВ-ми, о чем свидетельствует его активность.

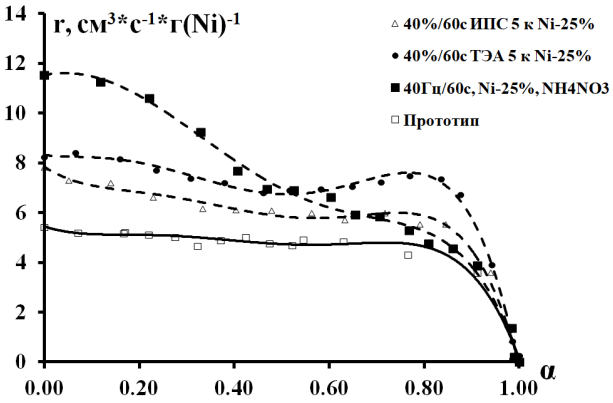


Рис. 1. *Зависимость наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации ДЭМК r, см³ (H_2) • (с • г (Ni)) 1 от степени превращения α, ммоль (H_2)/г (Ni) в воде на образцах катализатора с режимом механоактивации 60 с/40 Гц. Условия проведения гидрирования: Т – 30 °С; ткат – 1 г, массовая доля (Ni) – 25 %*

Теоретическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Список литературы

1. *Афинеевский А. В. и др. Механохимический синтез катализатора гидрирования из оксида никеля и силикагеля // Журнал общей химии, 2021. – Т. 91. – № 3. – С. 439–448.*
2. *Афинеевский А. В. и др. Способ механохимического получения катализатора реакций гидрогенизации на основе никеля, 2019.*
3. *Афинеевский А. В. и др. СПОСОБ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ, 2020.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИОНИНАТОВ КОБАЛЬТА, МЕДИ, ЦИНКА И МАРГАНЦА В КОРМОВЫХ ДОБАВКАХ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

З. Н. Никифорова, Ю. С. Орлова, А. Д. Прийма, А. Ю. Хрущев,
К. А. Диас Хименес, Е. А. Небера, К. А. Бакай, О. Н. Точиева, В. А. Грицюк
Научный руководитель – к.б.н., ведущий научный сотрудник З. Н. Никифорова

ФГБУ Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ»)
123022, Москва, Звенигородское шоссе, 5, Россия z.nikiforova@vgnki.ru

В последнее время на отечественном рынке появились продукты, производители которых декларируют вещества, относящиеся к хелатированным микроэлементам [1]. Хелатирование – это процесс, в ходе которого минеральные вещества преобразовываются до легко усвояемых организмом форм [2]. Целью исследований являлось разработать методику определения качественного содержания хелатированных микроэлементов в кормовых добавках с использованием инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС).

Материалы и методы

Гептагидрат сульфата цинка, х.ч.; пентагидрат сульфата меди (II) х.ч.; гидроксид натрия, х.ч.; DL-метионин, 99,0–101,0 %; спирт этиловый, технический; марганца сульфат (II) 5-водный, ч.д.а.; кобальта (II) сульфат, х.ч.; стандарт DL-метионина, 99,0–101,0 %; многоэлементный стандартный раствор высокой степени чистоты.

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS50 с приставкой НПВО на кристалле алмаза; программное обеспечение - OMNIC; Система ВЭЖХ: Agilent 1260 Infinity II LC-Pinnacle PCX; Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900.

Результаты и обсуждение

У производителей кормовых добавок наибольшей популярностью пользуются хелатные соединения цинка, меди, марганца и кобальта с метионином. Известно, что для осуществления процесса хелатирования необходимо учитывать наличие определенных параметров: pH среды, температура, соотношение микроэлемента с лигандами, причем в разных случаях значения параметров может изменяться. Это зависит от многих факторов (растворимость аминокислоты и неорганического компонента, природа микроэлемента). Были отработаны и оптимизированы методики синтеза хелатов, учитывающая все необходимые условия (температура реакции 55–60 °С, время 20–25 минут, слабощелочная среда). В мягких условиях реакции получали комплексные соединения высокой степени чистоты с выходом целевых продуктов 87–98,9 %.

Хелатные соединения исследовали методом ИКФС на Фурье-спектрофотометре Nicolet iS5 в диапазоне волновых чисел 4000–500 $см^{-1}$ (монокристалл алмаза) с последующим контролем качества базовыми методами, используя аттестованные методы [3, 4].

DL-метионин и их соответствующие хелатные комплексы микроэлементов имеют различные друг от друга ИК-спектры, что было показано в данном исследовании. Для метионината кобальта было отмечено смещение полосы валентного ассиметричного колебания аминогруппы свободного метионина в положении 2963,20 $см^{-1}$, до 3362,62; 3350,48 и 3278,28 $см^{-1}$, соответственно (на 399,42 $см^{-1}$, 387,28 $см^{-1}$ и 315,08 $см^{-1}$, соответственно), что свидетельствует о вовлечении аминогруппы в образование хелатного комплекса. Полоса при 2915,54 $см^{-1}$ относится к связям CH_2–S и CH_3–S и не полностью смещена, это связано с тем, что сульфогруппы метионина не участвуют в образовании координационных связей с микроэлементами и остаются неизменными. Наши данные полностью согласуются с исследованиями [4, 5], в которых также было показано смещение полосы на 30 $см^{-1}$ (в нашем случае 29,08 $см^{-1}$) с хорошим разрешением и высокой интенсивностью сигнала в связи со стрейчинговой вибрацией карбоксилатной области ν(C=O) и участвует карбоксильная группа в ковалентной связи с кобальтом (в положении 1621,15 $см^{-1}$ до 1591,06 $см^{-1}$). Подобные результаты были получены для метионинатов меди, марганца, цинка с характерными для каждого микроэлемента сдвигами полос ИК- спектра.

Список литературы

1. *Hill G. M., Shannon M. C., Copper and Zinc Nutritional Issues for Agricultural Animal Production. Biological Trace Element Research, 2019. – 188:148–15.*
2. *ГОСТ 32195 Корма, комбикорма. Метод определения содержания аминокислот. – https://docs.cntd.ru/document/1200107338.*
3. *МУК 4.1.1483-03 Методические указания. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 29.06.2003). – https://docs.cntd.ru/document/1200032531.*
4. *Sekar Alinda Nastiti, Harmita, Catur Jatmika Synthesis and analysis of zinc methionine, zinc glycine, copper leucine, and copper glycine complexes using atomic absorption spectrophotometry. Int. J. App. Pharm., Vol. 10, Special Issue 1, 2018. – P.388–391.*
5. *Dan Rusu, Andreea Stanila, Iuliu Ovidiu Marian, Calin Ovidiu Marian, Mariana Rusu, Roxana Lucaciu Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II) Complexes with Amino Acids Having Biological Activities, Rev. Chim. (Bucuresti), v. 60, Nr. 9, 2009. – P.939–943.*

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ ОТХОДОВ

А. С. Новиков

Научный руководитель – д.т.н., профессор отделения естественных наук А. В. Мостовщиков

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

Актуальность

Алюминий – самый часто перерабатываемый материал, который полностью поддается переработке, при этом не утрачивая своих свойств. Около 75 % алюминия, выпущенного за все время существования отрасли, используется до сих пор. Сегодня производство вторичного алюминия занимает около 30 % от общего объема выпуска, и его доля продолжает расти.

Металлургическая переработка лома и отходов алюминия заключается в том, что после предварительной подготовки лом и отходы подвергаются термической обработке в плавильных печах. На производство первичного алюминия затрачивается энергия 174 ГДж/т, а на производство, связанное с переработкой алюминия 20 ГДж/т [1].

Алюминиевая стружка является смесью алюминия, оксида алюминия и различных примесей с металлургических производств. Алюминий, находящийся в образце, является одним из самых активных металлов, а химические реакции с ним, как правило, являются экзотермическими. Одним из главных преимуществ экзотермических реакций является тот факт, что после подачи необходимой для начала реакции энергии, в дальнейшем её вводе в систему нет необходимости, поскольку выделяемое в ходе реакции тепло в первую очередь расходуется на поддержание химического процесса, что существенно повышает экономическую эффективность процесса.

Для интенсификации химических реакций, помимо введения катализатора, используют различные физические воздействия: температура, давление, ультрафиолетовое, микроволновое и ультразвуковое воздействие [2].

Ультразвук нашел множество технологических применений, начиная от очистки, синтеза полимеров, разложения загрязняющих веществ и изготовления наночастиц до биомедицинских приложений и пищевой отрасли. Разделом химии, который изучает влияние ультразвуковой энергии на химические реакции, а также возникающие при этом физические, химические, а также физико-химические эффекты – является сонохимия [3–4].

Выводы

В ходе данного исследования были изучены физико-химические особенности процесса, было установлено, что при небольшом нагреве (10–20 градусов относительно комнатной тем-

пературы) ультразвук способен увеличивать скорость химической переработки алюминиевых отходов на 25–44 %, при этом снижая индукционный период вдвое. Реакция протекает в течении нескольких минут. Предложен механизм, согласно которому интенсифицирующее воздействие ультразвука объясняется сонохимической кавитацией, перемешиванием реакционной среды, небольшим повышением pH и температуры. Кроме того, с полученными результатами хорошо согласуются расчетные величины температурного коэффициента и энергии активации, согласно которым данная кинетическая область является переходной. Для которой характерны соизмеримые скорости химической реакции и диффузии, поэтому и интенсифицирующие воздействия для диффузионной и кинетической сред способны в значительной степени ускорять данный химический процесс

На основании результатов, была предложена методика для химической утилизации алюминиевых отходов, которая включает в себя химическую реакцию между водным 5 % раствором щелочи и алюминиевой стружкой в ультразвуковом поле, продуктами которой являются чистый водород и гидроксид алюминия.

Список литературы

1. *Утилизация отходов алюминиевого производства в керамической промышленности / Еромасов Р. Г., Никифорова Э. М., Спектор Ю. Е. // Журнал Сибирского федерального университета, 2012. – № 4. – С. 442–453.*
2. *Водород – энергоноситель и реагент. технологии его получения / Солодова Н. Л., Черкасова Е. И., Салахов И. И., Тутубалина В. П. // Проблемы энергетики, 2017. – Т. 19. – № 11. – С. 39–50.*
3. *A comprehensive numerical analysis of heat and mass transfer phenomenons during cavitation sono-process / A. Dehane, S. Merouani, O. Hamdaoui, A. Alghyamah // Ultrasonics Sonochemistry, 2021. – V. 73. – 105498.*
4. *Sonochemical effect and pore structure tuning of silica xerogel by ultrasonic irradiation of semi-solid hydrogel / Y. Maeda, Y. Hayashi, J. Fukushima, H. Takizawa // Ultrasonics Sonochemistry, 2021. – V. 73. – 105476.*

ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НАКОПЛЕНИЯ И МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

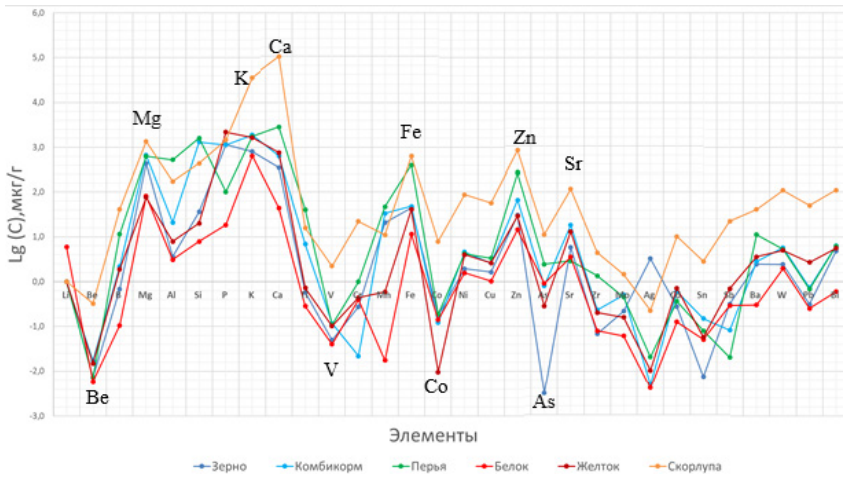
А. В. Обухова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В. И. Отмахов

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, nastyuffka201095@gmail.com

В настоящее время актуальным является установление периодических закономерностей распределения химических элементов в биологических объектах, а также изучение взаимосвязи в пищевых цепочках «потребитель – объект потребления». Организм животных можно рассматривать в качестве биоиндикатора, интегрирующего в себе особенности геохимической обстановки природной среды [1]. Несомненно, выявление новых закономерностей распределения химических элементов в живых организмах весьма актуально, так как позволяет расширить представления об их роли в жизни отдельных биологических объектов и био- и экосистем на локальном, региональном и глобальном уровнях. Целью данного исследования является изучение методом ДАЭС с МАЭС особенностей распределения химических элементов в живых организмах, обитающих в Томской области.

Объектами данного исследования являются яйца, зерно, комбикорм, перья куриц. Навески исследуемых образцов массой 1,0–5,0 г подвергались термическому разложению в муфельной печи при температуре (450 ± 10) °С до постоянной массы. Порошкообразные смеси разбавляли графитовым порошком в 10 и 100 раз последовательно.

Из таблицы Д. И. Менделеева в данном эксперименте выбраны 30 элементов, что было обусловлено наличием стандартных образцов с точно известными концентрациями выбранных элементов, дающими достоверные результаты в заданном диапазоне измерений. Съемку спек-



Mg-Ca-Fe-Zn-Ba/Al-V-Co-Cu-As-Pb
12-20-26-30-56/13-23-27-33-82

Рис. 1. *Периодическая зависимость распределения химических элементов в биохимической цепи «зерно – комбикорм – перья курицы – яйцо»*

тров осуществляли с использованием комплекса «Гранд».

Накопление и распределение химических элементов возможно представить с помощью графика зависимости логарифма концентрации от увеличения порядкового номера элемента (рис. 1). В данной работе установлено, что зависимости накопления и распределения химических элементов в исследуемых живых организмах с возрастанием порядкового номера элемента также носят периодический характер.

Из графика видно, что имеются группы элементов, которые образуют экстремумы минимального и максимального значения. Причем минимальные экстремумы в большинстве своем имеют нечетные порядковые номера, а максимальные – чётные. Выведенные закономерности представим в виде кода комбинаций экстремумов максимального и минимального значения и в виде соответствующих им порядковых номеров атомов.

По данным из рис. 1 можно проследить передачу наследственных признаков за счет миграции базисного химического состава остова будущему организму, который формируется в процессе эволюции. Формирующийся белок и желток имеет практически близкий химический состав, однако хотелось бы обратить внимание на роль яичной скорлупы. Во-первых, ее богатейший макро- и микроэлементами состав позволяет предположить, что скорлупа является источником формирования элементного статуса зародыша с другой стороны она аккумулирует тяжёлые металлы защищая зародыш от их негативного влияния и так же является защитой от механических повреждений зародыша.

Таким образом, показано, что потребители восстанавливают свой элементный баланс за счет объектов потребления, чем специфичнее объект, тем полнее происходит восстановление.

Список литературы

1. *Otmakhov V. I., Kuskova I. S., Obukhova Anastasiia, and 2 more // JPCS., 2020. – Vol. 1611. – № 1. – P. 1–6. – DOI:10.1088/1742-6596/1611/1/012038.*

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ПО СХЕМЕ SARA

Д. И. Панюкова[1,2], К. Осипов[2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. Ю. Савонина[1,2]

[1]Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
119991, Москва, ул. Косыгина, 19

[2]ООО «Инжиниринговый центр МФТИ по полезным ископаемым»
141700, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., 9, daria.paniukova@gmail.com

Для характеристики химического состава (в частности, элементного и группового) нефтяных дисперсных систем (НДС) применяются различные аналитические методы. Известно, что определение элементного состава предоставляет ограниченную информацию о НДС в силу своего постоянства, в отличие от группового углеводородного (УВ) состава. Групповой состав показывает распределение основных структурных УВ классов в НДС, знание которого необходимо для оценки качества, стабильности сырья и выбора направления его последующего использования в различных областях нефтяной промышленности [1]. В групповой состав НДС входят четыре группы соединений: насыщенные УВ (Saturates), ароматические УВ (Aromatics), смолы (Resins) и асфальтены (Asphaltenes), разделяющиеся по схеме SARA в соответствии с их растворимостью и полярностью.

Существует три основных хроматографических метода проведения SARA-анализа: колоночная адсорбционная хроматография, высоко эффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), тонкослойная хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (ТСХ-ПИД) [2–4].

Колоночная адсорбционная хроматография является классическим ручным методом определения группового УВ состава по схеме SARA. Несмотря на простоту выполнения пробоподготовки и проведения анализа, метод характеризуется времязатратностью, высоким расходом растворителей и низкой воспроизводимостью результатов. ВЭЖХ и ТСХ-ПИД относятся к автоматизированным методам SARA-анализа и, соответственно, лишены вышеперечисленных недостатков. Кроме того, в случае использования варианта ТСХ-ПИД не требуется предварительная стадия деасфальтизации сырья, что увеличивает производительность метода.

Для каждого из методов разработано множество методик, в том числе стандартных (ASTM D 2007, ASTM D 7419, IP 469 и т. д.). Однако согласно литературным данным не выявлено корреляции между результатами группового УВ состава, полученными тремя методами даже в соответствии со стандартными методиками [3–5]. В связи с этим, в настоящей работе была проведена сравнительная оценка методик определения группового УВ состава, применяющихся в методах колоночной адсорбционной хроматографии и ТСХ-ПИД.

В качестве объектов анализа были использованы образцы двух тяжелых нефтей (при 20 °C $\rho_1 = 966$ кг/м^3, $\rho_2 = 891$ кг/м^3) и гудрона (при 20 °C $\rho_3 = 1007$ кг/м^3), а также выделенные из них мальтены. Основной целью лабораторных исследований было:

- выявление характера распределения и установление закономерностей количественного разделения УВ групп в зависимости от применяемого метода;
- оценка чистоты SARA-групп, разделенных традиционным хроматографическим способом, с использованием ТСХ-ПИД;
- адаптация методики, предназначенной для колоночной адсорбционной хроматографии, под метод ТСХ-ПИД.

На основании полученных экспериментальных данных подтверждено отсутствие корреляции между двумя методами. Соответственно, для установления сопоставимых результатов необходима разработка универсальной методики определения группового состава по схеме SARA методом ТСХ-ПИД, что является сложным и емким процессом, включающим множество стадий (подбор оптимальных составов элюентов, осуществление перехода к модельным смесям, варьирование условий проведения анализа и т. д.) и требующим глубокого теоретического и экспериментального изучения.

Список литературы

1. *Aske N. Ph.D. Thesis Characterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by Means of near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2002. – P. 58.*
2. *Rezae S., Tavakkoli M., Doherty R., Vargas F. M. // Petroleum Science and Technology, 2020. – V. 38. – № 21. – P. 955–961.*
3. *Fan T., Buckley J. S. // Energy & Fuels, 2002. – V. 16. – № 6. – P. 1571–1575.*
4. *Fan T., Wang J., Buckley J. S. // SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, 2002. – P. 1–7.*
5. *Barman B. N. // Journal of Chromatographic Science, 1996. – V. 34. – № 5. – P. 219–225.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА МЕТАЛЛА И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ В РАМКАХ СОЗДАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ МАРКЕРНОЙ ТЕСТ-СИСТЕМЫ СОДЕРЖАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Я. А. Песенкова
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР НИ ТПУ О. И. Липских
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, город Томск, проспект Ленина, дом 30, yap16@tpu.ru

Цель работы: экспериментальное определение состава комплекса металла Cu (II) и синтетического пищевого красителя кармуазина (Е122), в рамках создания химической маркерной тест-системы. В ходе исследования также определяли наиболее благоприятную для комплексообразования область pH, при которой исследуемый ион металла полностью находится в виде комплекса или преобладает определенная форма комплексного соединения. Для исследования применялся раствор $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ концентрацией 0,005 моль/л и раствор кармуазина (Е122) концентрацией 0,001 моль/л. Используемые в работе реагенты квалификации ч.д.а., растворитель – дистиллированная вода. Светопоглощение водных растворов: кармуазина – $\lambda = 510$ нм; $CuSO_4$, – $\lambda = 800$ нм; исследуемого соединения – $\lambda = 470$ нм. Необходимую в работе кислотность растворов получали и поддерживали введением универсального буферного раствора. Состав комплекса был определен методами сдвига равновесия и насыщения по лиганду (рисунок 1а и 1б). Рассмотрим рисунок 1а, выход кривой насыщения на плато происходит при молярном соотношении 1 : 2. Значение тангенса угла наклона прямой (рисунок 1б) близко к двум, что и подтверждает установленное соотношение прореагировавших веществ. Для вычисления констант устойчивости и диссоциации использовали метод Бабко [1]. Значение константы диссоциации медно-кармуазинового комплекса составило $7{,}46 \cdot 10^{-8}$, а величина константы устойчивости равна $1{,}34 \cdot 10^{7}$. Чтобы подтвердить наличие ионов Cu (II) в рассматриваемой системе применя-

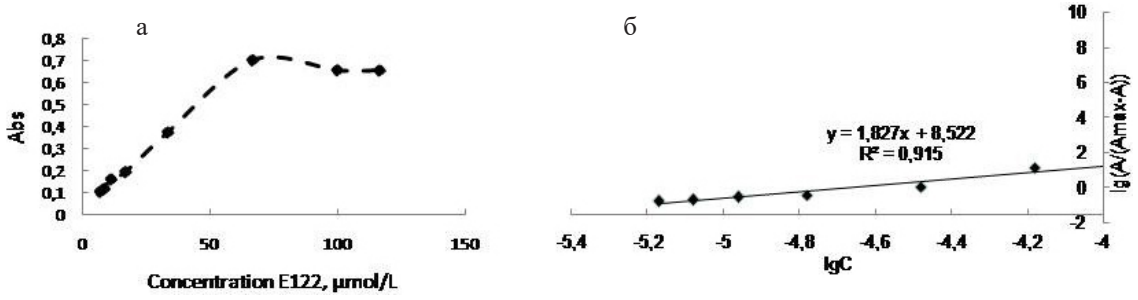


Рис. 1. *Определение состава комплекса методом молярных отношений (а) и методом сдвига равновесия (б)*

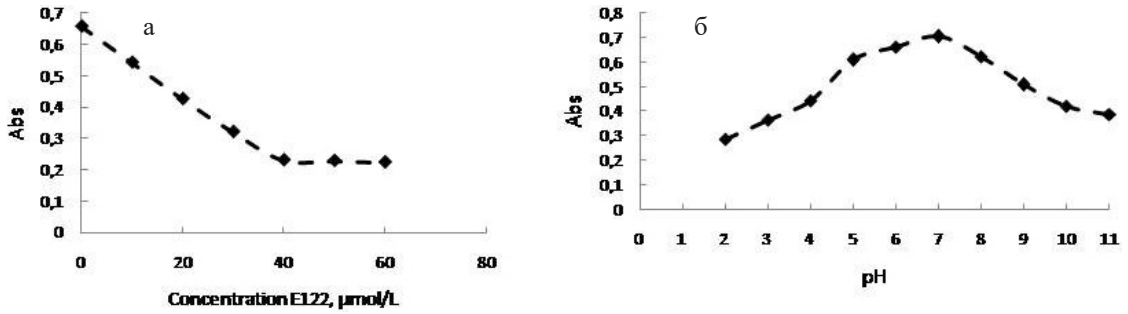


Рис. 2. *Зависимость изменения интенсивности светопоглощения водного раствора комплекса Cu (II) с E122 от концентрации конкурирующего лиганда ЭДТА (а) и влияние pH на светопоглощение комплексного соединения (б)*

ли 0,100 М ЭДТА [2]. Для вновь образовавшегося комплекса $К_{уст} = 10^{16}$. Поэтапное добавление раствора ЭДТА к раствору, содержащему комплекс Cu (II) с E122 (рисунок 2а), приводило при 470 нм к снижению интенсивности светопоглощения, происходил переход окраски системы из желтой в красную, в связи с образованием также чистого красителя. Наиболее благоприятную для комплексообразования область pH определили, измерив оптическую плотность приготовленной серии растворов с концентрацией ионов меди $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рисунок 2б). Наибольшее значение светопоглощения при длине волны 470 нм указывает на оптимальное значение pH для образования комплекса [1].

Список литературы

1. *Шматкова И. В., Образование координационных соединений в растворе, их состав, устойчивость, реакционная способность: учебное пособие / И. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина – ОНУ им. И. И. Мечникова. – Одесса, 2014. – 129 с.*
2. *Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинкин. – М: Химия, 1985. – 432 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АНИОНОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИЗ НЕФТИ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

М. А. Полосухина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. П. Калякина
Сибирский федеральный университет
660041, Россия, Красноярск, Свободный проспект 79 к 4, mariua584@gmail.com

Для выбора наиболее оптимальных направлений процессов нефтепереработки, расчета мощности нефтеперерабатывающих установок, а также для решения задач, связанных с геологией нефти и нефтедобычей необходимо знание химического и фракционного состава нефти [1].

Агрессивность органических кислот по отношению к различным металлам является причиной коррозии оборудования. В частности, это касается низкомолекулярных жирных кислот и нафтеновым кислот, обладающим большой коррозионной активностью [2].

Весьма перспективным для определения органических анионов является метод ионной хроматографии, позволяющий определять анионы в различных объектах при их совместном присутствии [3].

Целью данной работы является поиск оптимальных условий извлечения карбоновых кислот из нефти для ионохроматографического анализа на модельных образцах.

Работу выполняли на портативном ионном анализаторе PIA-1000 (Shimadzu Corporation, Япония, 2007) с кондуктометрическим детекто-

ром и разделяющей колонкой Shim-pack IC-A1S (4,6 × 100 мм).

Объем вводимой пробы 0,02 см^3 (20 мкл). Скорость потока элюента составляла 0,7 см^3/мин. Температура термостата колонки 33 °С.

В качестве элюента применяли раствор следующего состава: 2,0 ммоль/дм^3 $C_6H_4(COOH)_2$ и 1,2 ммоль/дм^3 NaOH (pH = 3,5) [4].

Изучали распределение органической кислоты (карбоновой) между водной (готовили раствор кислоты в воде) и органической (высокомолекулярный растворитель декан) фазами – при различных значениях pH (интервал 4,0–7,0). Исследуемая кислота – уксусная, органический растворитель – декан. Выбор реактивов был обусловлен их относительной доступностью, дешевизной, невысокой степенью токсичности и хорошей растворимостью данной кислоты во многих растворителях.

В таблице 1 представлены результаты расчетов коэффициентов распределения D изученных систем уксусная кислота-декан при значениях pH 4,0–7,0. Коэффициент распределения D рассчитали как отношение аналитической концентрации уксусной кислоты в органической фазе к аналитической концентрации уксусной кислоты в водной фазе по следующей формуле:

$$D = \frac{C_{орг}}{C_{водн}},$$

где $C_{орг}$ – аналитическая концентрация уксусной кислоты в органической фазе; $C_{водн}$ – аналитическая концентрация уксусной кислоты в водной фазе.

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения ($C_{орг}/C_{водн}$) изученных систем уксусная кислота-декан при различных значениях pH

Этап экстракции	Значение pH			
	4,0	5,0	6,0	7,0
1	11	7,0	3,3	2,6
2	3,3	2,8	2,9	2,5
3	0,24	0,24	0,23	0,21

При уменьшении значения pH исследуемой системы наблюдается увеличение коэффициента распределения (справедливо для любого соотношения объемов водного и органического растворителей в рамках сделанной работы). Таким образом, оптимальные условия для извлечения карбоновых кислот для ионохроматографического анализа: pH 7,0; соотношение водной и органической фазы 1 : 2.

Список литературы

1. *Ильичев И. С., Лазарев М. А., Щепалов А. А. Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 163 с.*
2. *Апостолов С. А. , Бабаш С. Е. Новый справочник химика и технолога: Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – Санкт-Петербург: АНО НПО Мир и семья, АНО НПО Профессионал, 2002. – 988 с.*
3. *Аркадьева М. Р., Юсенко Е. В., Калякина О. П., Качин С. В. Определение анионов в минеральных природных питьевых водах методом ионной хроматографии с комбинированным детектированием // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2014. – Т. 80. – № 8. – С. 18–21.*
4. *Калякина О. П., Качин С. В., Азнаева М. Р., Галынская И. С., Полынцева Е. А. Ионохроматографическое определение газов и паров, обладающих кислотными свойствами, в атмосферном воздухе г. Красноярска // Журнал Сибирского федерального университета. Химия, 2013. – Т. 6. – № 1. – С. 85–93.*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОРБЦИОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА МАРГАНЦЕВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

М. А. Пономарева

Санкт-Петербургский горный университет
199106, Санкт-Петербург, 21 линия В.О. д. 2, Ponomareva_MA@pers.spmi.ru

Технологические процессы, связанные с переработкой полезных ископаемых приводят к образованию большого количества выбросов в атмосферу технологических газов, содержащих токсичные вещества, в том числе и серосодержащие соединения.

При исследовании процессов поглощения токсичных загрязняющих компонентов определение термодинамических параметров позволяет прогнозировать процессы очистки выбросных газов и проводить технологические расчеты [1–2].

В работе проведен анализ термодинамических моделей сорбции для процесса поглощения сероводорода на оксиде марганца (IV), смеси оксида марганца (IV) и железа (III) и необогащенной железомарганцевой руде Улу-Телякского месторождения.

Для определения термодинамических параметров процесса поглощения сероводорода, константы равновесия и изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии процесса, на основе экспериментальных данных построены изотермы сорбции, аппроксимированные математическими моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и ДР.

При сравнении полученных термодинамических данных с применением 4 математических моделей по сорбции H_2S на железомарганцевой руде, MnO_4 и смеси MnO_4 и Fe_2O_3 можно сделать вывод, что наиболее достоверными результатами являются значения константы и энергии Гиббса, рассчитанные с использованием моделей Ленгмюра, представленные в таблице 1.

Высокие значения констант равновесия процессов поглощения сероводорода характеризуют смещение равновесия в сторону продуктов реакции, и как следствие, степень необратимости процесса.

Таблица 1. Результаты термодинамического описания поглощения сероводорода марганцевой рудой, оксидами $MnO_4 + Fe_2O_3$ и MnO_4 при температуре 298 K

Материал	Уравнение аппроксимации	R^2	K	ΔG^0_{298}, кДж/моль
Марганцевая руда	y = 3E–09x + 0,0264	0,9992	$(8,80 \pm 0,44) \cdot 10^6$	– 39,69 ± 1,98
$MnO_4 + Fe_2O_3$	y = 1E–08x + 6E–05	0,9964	$(6,00 \pm 0,30) \cdot 10^3$	– 21,54 ± 1,08
MnO_4	y = 6E–09x + 0,017	0,9891	$(2,83 \pm 0,14) \cdot 10^6$	– 36,79 ± 1,84

Список литературы

1. *S. Wjihia, F. Aouainib, A. Ertoc, M. Balsamod, A. Laminea. // Chemical Engineering Journal, 2021. – Vol. 406. – № 126669.*
2. *B. Yoosuk, P. Methakhup, P. Prasassarakich. // Process Safety and Environment Protection, 2017. – Vol. 106. – P. 1–24.*

НЕЙРОСЕТЕВЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ ЛИПОФИЛЬНОСТИ МАЛЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Б. И. Пякилля
Научный руководитель – д.т.н., профессор ОАР ИШИТР ТПУ В. И. Гончаров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, morphism@tpu.ru

Предсказание молекулярных свойств веществ является одной из важнейших задач хемоинформатики – научной дисциплины, которая занимается разработкой и применением методов информатики для решения химических задач. Некоторые молекулярные свойства играют основополагающую роль в задачах биохимии и конкретно – в проектировании лекарственных средств (drug design). Примером такого молекулярного свойства является физико-химическое свойство липофильности, т. е. способности вещества растворяться в липидах – жирах и маслах. Липофильность является ключевым физическим свойством лекарственного средства т. к. определяет способность вещества проникать через клеточную мембрану, которая состоит из билипидного слоя фосфолипидов [1]. Кроме того, липофильность является важным дескриптором (признаком) для моделей quantitative structure-activity relationship. Данный тип моделей может использовать липофильность как входной признак, описывающий изучаемое вещество, либо как выходной, т. е. предсказываемый. Конкретный же вид моделей выбирается исследователем и может включать в себя как простые линейные регрессионные модели, так и сложные нелинейные модели типа глубоких нейронных сетей. Поиск же архитектуры последних является непростой задачей и часто занимает значительное время, что усложняет процесс исследования возможных биохимических свойств соединений.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния сложности архитектуры нейронной сети на качество её работы.

В основе вычислительного эксперимента будут лежать данные о липофильности, собранные из открытой базы данных ChEMBL, а точнее из MoleculeNet. Количество соединений в выбранных данных равняется 4200 молекулам. Разделение на обучающую и тестовую выборки проводилось в соотношении 80/20. Каждая молекула описывается строкой SMILES, для которой были посчитаны дескрипторы Моргана в размере 2048 битов (Morgan Fingerprints).

В ходе работы архитектуру нейросетевой модели определили следующим образом:

1) Два полносвязных скрытых слоя с N и N/2 нейронами соответственно;

2) Один выходной нейрон, выходом которого является предсказанное значения липофильности.

Определенная выше неизвестная величина N отражает количество нейронов и именно это значение нам нужно найти. Поиск будем осуществлять обычным перебором (поиск по сетке), начиная с 50-и нейронов и заканчивая 500-ми нейронами с шагом, равном 50, а результаты в виде RMSE представим в виде таблицы 1.

Таблица 1. Результаты обучения модели

Количество нейронов N	Обучающее RMSE	Тестовое RMSE
50	2,081	2,693
100	2,005	2,651
150	1,971	2,510
200	1,747	2,201
250	1,516	2,003
300	1,884	2,192
350	1,857	2,112
400	1,914	2,214
450	1,759	2,321
500	1,997	2,307

Исходя из таблицы 1 видно, что оптимальным значением количества скрытых нейронов является 250. В случае увеличения сложности сети происходит переобучение, в случае меньшем значении чем 250 – недообучение.

Таким образом показано, что поиск структуры нейронной сети – это процесс итеративный и занимающий определенное время, которое сильно зависит от условий поиска (в данном случае это шаг изменения количества нейронов в скрытых слоях).

Список литературы

1. *Кольман Я., Рем К. Г. Наглядная биохимия. – мир, 2000. – Т. 469. – С. 23.*

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД УГЛЕРОДА – н-БУТАНОЛ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. И. Репина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т. Э. Скребец

Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова
Архангельск, набережная Северной Двины, 17, public@narfu.ru

В настоящее время сверхкритические (СК) флюиды широко применяются в процессах экстракции в качестве альтернативы классическим растворителям. Наиболее часто используют диоксид углерода в около и сверхкритическом состоянии. В обоих случаях он является неполярным растворителем, поэтому нередко требует применения сорастворителя, позволяющего регулировать его растворяющую способность. В качестве таких сорастворителей применяют n-спирты, ацетон, ксилолы и другие органические вещества, способные образовывать гомогенные системы с CO_2. Возникает необходимость определения условий, в которых такие бинарные системы будут однофазны. Современные экспериментальные методы, позволяющие решать эту задачу для СК флюидов, разделяют на две группы – статические (реализуются в замкнутой ячейке постоянного или переменного объема) и динамические (реализуются в проточной системе). При использовании статических методов жидкость и флюид находятся в контакте при перемешивании, пока не достигнут состояния равновесия. Эти методы позволяют визуализировать процесс [1]. Изменяя температуру и давление в системе заданного состава, можно наблюдать исчезновение или появление второй фазы. Статический метод может быть реализован в трех вариантах: аналитическом, синтетическом и гравиметрическом. Наиболее прост в исполнении синтетический метод, не требующий отбора пробы и ее анализа. В ячейку, снабженную сапфировыми окнами, помещают известные количества компонентов. Изменяя давление при заданной температуре, наблюдают исчезновение границы раздела фаз, после чего снижают давление до точки помутнения, которая и свидетельствует о растворимости вещества во флюиде.

Систему CO_2-этанол наиболее часто используют для СК экстракции, поэтому она наиболее изучена с точки зрения фазового состояния [2]. Существуют опубликованные данные о системах с изо-пропанолом, ацетоном в качестве сорастворителей.

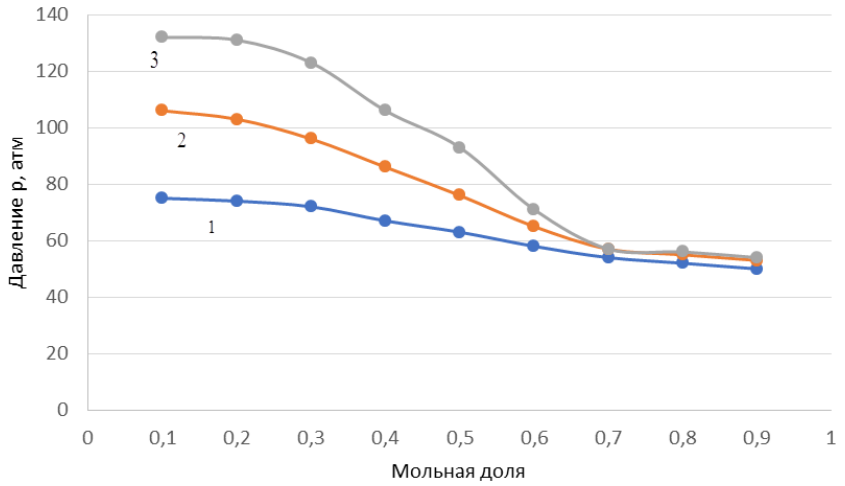


Рис. 1. *Зависимости давления гомогенизации бинарной системы диоксид углерода – н-бутанол от состава при различных температурах: 1 – 313 К, 2 – 333 К, 3 – 358 К*

В данной работе определена граница гомогенного состояния бинарной системы диоксид углерода – н-бутанол при температурах 313, 333, 353 К и мольной доле н-бутанола в системе от 0,1 до 0,9. Работа выполнена на экспериментальной установке, включающей сверхкритический экстрактор MV-10ASFE производства Waters (Milford, USA) и встроенную проточную термостатируемую ячейку со стеклами из искусственного сапфира. Появление и исчезновение границы раздела фаз наблюдали визуально, варьируя давление в системе.

На рисунке показаны зависимости давления гомогенизации бинарных смесей от мольной доли сорастворителя при различных температурах.

Из рисунка видно, что, чем выше температура, тем более высокое давление необходимо для переведения системы в гомогенное состояние. При мольной доле сорастворителя 0,7–0,9 зависимость от температуры практически исчезает, и при таком составе для гомогенизации смеси необходимо приложить давление 54 ± 2 атм. В области малого содержания н-бутанола в смеси давление гомогенизации также мало зависит от мольной доли сорастворителя, однако температура оказывает существенное влияние.

Список литературы

1. *Gupta R. B., Shim J. J. Solubility in supercritical carbon dioxide. Taylor&Francis Group: USA, New York, 2007. – 910 p.*
2. *Secuianu C., Feoroiu V., Geana D. // Journal of Supercritical Fluids, 2008. – V. 47. – P.109–116.*

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР CdSe – ОПТИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ

Н. В. Саутина, А. И. Рыбакова, Р. Р. Шамилов, Ю. Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет

420015, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, alenarybakova1994@mail.ru

Наночастицы находят применение в качестве биомаркеров для визуализации внутренней структуры биологических объектов, в том числе при доставке и высвобождении лекарств в клетках-мишенях [1]. Такими наночастицами являются полупроводниковые квантовые точки (КТ), обладающих высокой селективностью к связыванию с необходимыми мишенями. Одним из перспективных методов получения квантовых точек является микроэмульсионный синтез, при этом микроэмульсии могут выступать и в качестве нанореактора, и переносчиком для доставки КТ к клеткам-мишеням [2].

Целью данной работы был синтез квантовых точек CdSe в обратных микроэмульсиях АОТ и оценка влияния растворителя на их размер.

Для проведения синтеза выбраны образцы микроэмульсий состава вода / АОТ / изопропилмиристат и вода / АОТ / н-октан [3]. Размер наночастиц определен спектрофотометрически. Получены квантовые точки CdSe меньшего размера (1,6–1,8 нм) по сравнению с обычным коллоидным синтезом (2 нм). Выявлено влияние на размеры получаемых КТ степени гидратации, и, соответственно, размера водного пула микроэмульсий. С ростом объема свободной воды в ядре микроэмульсионной капли, увеличивается размер наночастиц CdSe. Методом динамического рассеяния света (ДРС) установлено мономодальное распределение капель микроэмульсии до и после получения квантовых точек. При этом, в результате синтеза КТ, капли микроэмульсий увеличиваются в пределах 2 нм.

Эффективность люминесценции квантовых точек зависит от размеров (квантово-размерный эффект), на которые в свою очередь оказывает влияние дисперсионная среда микроэмульсии-темплата. Исследовано влияние природы дисперсионной среды на свойства квантовых точек CdSe (табл. 1).

Таблица 1. Состав микроэмульсий и размеры квантовых точек

Состав МЭ	$d_{КТ}$, нм
АОТ/вода/изопропилмиристат	1,62
АОТ/вода/октан	1,61
АОТ/вода/декан	1,83
АОТ/вода/додекан	1,83

С ростом длины углеводородной цепи растворителя увеличивается диаметр квантовых точек. По данным ДРС, размер микроэмульсии с деканом больше, чем с октаном. Однако, с увеличением длины цепи молекулы растворителя возрастает скорость роста КТ и нестабильность раствора. При переходе к додекану происходит флокуляция наночастиц CdSe (d микроэмульсии по данным ДРС сильно увеличен, порядка 5 нм), это сказывается на отсутствии пика люминесценции от квантовых точек при использовании додекана (рис. 1).

Полученные результаты можно будет использовать в дальнейшем для разработки люминесцентных маркеров на основе квантовых точек, позволяющих контролировать процессы адресной доставки лекарственных и биологически активных веществ.

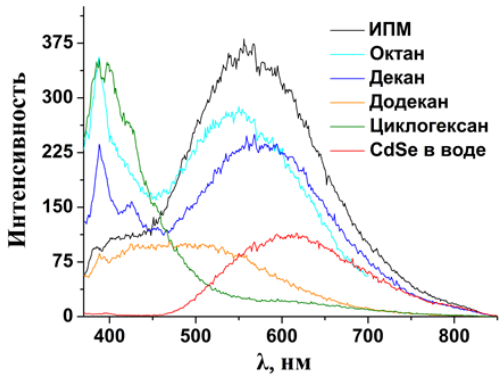


Рис. 1. *Спектры люминесценции (ex. 350) CdSe в системах вода / AOT / растворитель*

Список литературы

1. *Liang Z., Khawar M. B., Liang J., Sun H. // Zdobnova T. A., Lebedenko E. N., Deyev S. M. // Front. Oncol, 2021. – V. 11. – P. 1–14.*
2. *Саутина Н. В., Каримова А. Р., Сагдеев Д. О., Шамилов Р. Р., Галяметдинов Ю. Г. // Вестник технологического университета, 2020. – Т. 23. – № 5. – С. 22–26.*
3. *Саутина Н. В., Галяметдинов Ю. Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 83–89.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ЭТАНОЛ – ЭТИЛФОРМИАТ – DES НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА И ГЛИЦЕРИНА

А. А. Смирнов, А. Д. Голикова
Научный руководитель – к.х.н., доцент М. А. Тойкка

Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии
198504, Университетский пр., д. 26, a.a.smirnov97@yandex.ru

Развитие зеленой химии является важной актуальной задачей, направленной на снижение негативного воздействия на окружающую среду. В частности, большое внимание уделяется поиску новых растворителей. Их представителями являются ионные жидкости, но их «зеленые» свойства из-за низкой биоразлагаемости и биосовместимости в последнее время вызывают сомнения [1]. В то же время глубокие эвтектические растворители (Deep eutectic solvents – DESs) считаются одной из наиболее перспективных экологически чистых и экономически выгодных альтернатив традиционным летучим органическим растворителям и ионным жидкостям [2]. DES представляет собой жидкую при комнатной температуре систему, состоящую из донора водородной связи (HBD) и акцептора водородной связи (HBA), которые имеют более высокую температуру плавления, чем DES, образованные ими.

Эффективное использование более экологичных растворителей имеет большую важность в оптимизации процессов синтеза и очистки различных видах химической технологии. Так, для того чтобы, сделать производство сложных эфиров экологичнее и менее затратным, необходимы данные о фазовом равновесии в соответствующих системах.

В текущей работе было исследовано фазовое равновесие жидкость-жидкость в расслаивающейся системе этанол – этилформиат – DES при 20 и 40 °C и атмосферном давлении. При приготовлении DES в качестве донора водородной связи был взят хлорид холина, а акцептора водородной связи – глицерин. Соотношение компонентов DES, при котором у смеси наблюдается

наибольшая эвтектика – 1 : 2 соответственно [3]. Далее были приготовлены смеси различного количественного состава этанол – этилформиат – DES. Затем было исследовано равновесие жидкость-жидкость в приготовленных системах при двух температурах (20 и 40 °C). Исследование проб каждой из фаз было проведено с помощью метода ^{1}H ЯМР-спектроскопии. По полученным в результате анализа данным была построена фазовая диаграмма, на которой изображены ноды, соединяющие составы сосуществующих равновесных фаз (Рис. 1).

Помимо экспериментальных данных в работе было проведено моделирование фазового равновесия по уравнению NRTL [4]. Данные расчетов показали хорошую корреляцию с экспериментом.

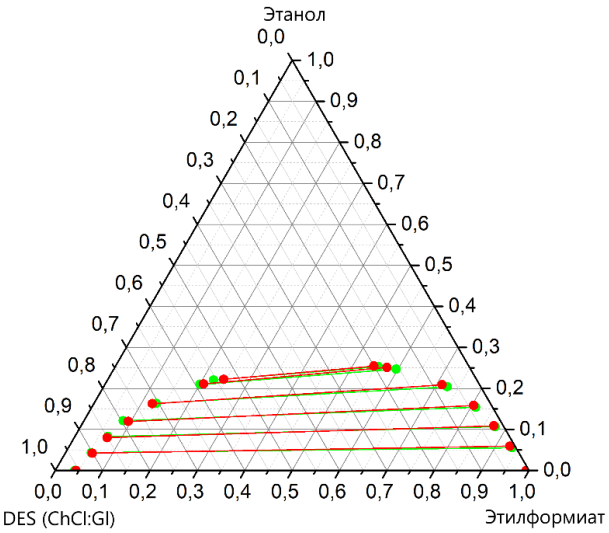


Рис. 1. *Равновесие жидкость-жидкость в системе этанол – этилформиат – DES (ChCl : Gl) при 20 (●) и 40 (●) °C*

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-3520.2022.1.3), а также при поддержке Российского научного фонда (грант 20-73-10007).

Список литературы

1. *Oliveira M. V. S., Vidal B. T., Melo C. M., de Miranda R. d. C. M., Soares C. M. F., Coutinho J. A. P., Ventura S. P. M., Mattedi S., Lima Á. S. // Chemosphere, 2016. – V. 147. – P. 460−466.*
2. *Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R., Choi, Y. H. // Anal. Chim. Acta, 2013. – V. 766. – P. 61−68.*
3. *Abbott A. P., Harris R. C., Ryder K. S., D'Agostino C., Gladden L. F., Mantle M. D. // Green Chem., 2011. – V. 13. – № 1. – P. 82–90.*
4. *Renon H., Prausnitz J. M. // AIChE J., 1968. – V. 14. – P. 135−144.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОФУРАНА В ПОЧВЕ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ ЭЛЕКТРОДАХ

А. Н. Соломоненко
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ans51@tpu.ru

Своевременное выявление неблагоприятных свойств почв при различных видах их использования и развития естественных почвообразовательных процессов вызывает необходимость проведения мониторинга почв. Вследствие этого важнейшей задачей почвенного мониторинга является контроль загрязнения почв органическими загрязнителями и тяжелыми металлами.

Пестициды являются органическими загрязнителями окружающей среды, часто содержащимися в почве, воде, атмосфере и сельскохозяйственной продукции, и могут создавать экологическую угрозу. Так, карбофуран (КБФ, $C_{12}H_{15}NO_3$) является самым токсичным карбаматным пестицидом, который применяется как действующее вещество гранулированных препаратов для борьбы с почвенными вредите-

лями [1]. Вещества на его основе относятся к I классу опасности для человека.

Основным источником загрязнения окружающей среды карбофураном является либо прямое применение в сельскохозяйственных полях и отраслях промышленности, либо косвенное – дрейф и испарение с обработанных полей, загрязняющих воздух, почву, водные объекты, нецелевые растения и животных. Точное количество пестицида, который наносится на посевы, никогда полностью не достигает целевого организма, и большая часть его количества рассеивается в окружающей среде, загрязняя, таким образом, воздух, почву и водные экосистемы.

Таким образом, крайне необходимо задействовать современные аналитические методы обнаружения и количественного определения КБФ для контроля экологической безопасности.

Электрохимические методы представляются интересными методами анализа для количественного определения КБФ, благодаря своим характеристикам, таким как экспрессность, дешевизна и портативность. В связи с этим целью нашей работы является вольтамперометрическое определение КБФ на модифицированных углеродсодержащих электродах.

Модифицирующая смесь состояла из углеродных чернил с включением хроматографического сорбента (ХС) на основе хроматона, полиэтиленгликоля (ПЭГ) и ацетилацетоната железа ($Fe(AA)_3$). Использование нами модифицирующей смеси увеличивало чувствительность прямого вольтамперометрического определение КБФ в реальных объектах за счет добавления ХС, поскольку структура сорбента пористая и возникает сорбция вещества на электроде. Включение ХС в качестве электродных модификаторов открывает возможности безотходного использования сорбента колонки в рамках утилизации материалов.

Электрохимическое поведение КБФ на модифицированных электродах изучали методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от –1 до 1,2 В и спектроскопии электрохимического импеданса в фосфатном буферном растворе pH 6,86.

Аналитический сигнал КБФ после гидролиза регистрировали методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в фоновом электролите 0,1 М фосфатного буферного раствора, при следующих условиях: потенциал накопления +0,3 В, время накопления 100 с, скорость сканирования 100 мВ/с, хлоридсеребряные электроды – вспомогательный и электрод сравнения. При оптимальных условиях для модельных растворов КБФ предел обнаружения составлял 0,08 мкмоль/дм^3 с линейной зависимостью концентрации в диапазоне от 0,25 до 10 мкмоль/дм^3.

Поскольку КБФ применяется для обработки семян сахарной и кормовой свекл, рапса и горчицы, т.е. основное место его накопления является почва, предложенный модифицированный электрод был успешно применен для определения КБФ в образцах почв Мурманской области.

Таким образом, предлагаемая методика определения пестицида в почве на модифицированных электродах методом вольтамперометрии может быть использована для эффективного экологического мониторинга различных природных объектов. Она отличается высокой мобильностью (можно работать в полевых условиях), экспрессностью и чувствительностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022 и РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

Список литературы

1. *Mishra S., Zhang W., Lin Z., Pang S., et al. // Chemosphere, 2020. – V. 259. – 127419.*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. Х. Тактаева, А. Ф. Саттарова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Ю. Н. Биглова
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»
450076, Россия, Уфа, ул. Заки Валиди, 32, Azaliya0106@yandex.ru

Изучение электрохимии новых соединений полезно для объяснения свойств химической связи и перераспределения электронной плотности между взаимодействующими атомами. Соединения (12-R)-12-метил-2,4,8,10-тетраокситрицикло[4.4.4.01,6]тетрадекан и 2,3-диметокси-5,8a,9,12a,12b-гексагидро-9,12-метаноизоиндоло[1,2-a]изохинолин-8(6H)-он (**1** и **2**, соответственно) (таблица 1) нашли свое применение в качестве универсальных прекурсоров для метатезисной полимеризации.

Основные электрохимические показатели рассчитаны с использованием гибридного функционала B3LYP [1, 2] и валентно-расщепленного базисного набора Попла 6-31G с добавлением одной поляризационной функции (d). Все расчеты выполнены с использованием программы Gaussian 09 [4], а пограничные орбитали построены в пакете Gauss-View [4].

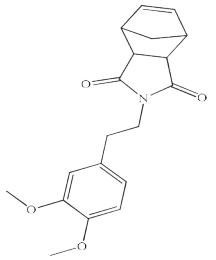
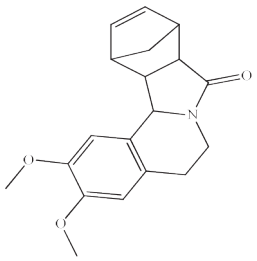
Электрохимические параметры соединений **1** и **2**, сведены в таблицу 1.

Рассчитанные значения HOMO и LUMO, образующие внешние границы электронной системы и их графическое изображение представлено на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что HOMO и LUMO соединения **1** локализованы над фталемидным фрагментом структуры, тогда как в соединении **2** уровень HOMO и LUMO делокализованы по всей π-системе молекулы. Ширина запрещённой зоны обоих соединений свидетельствует о полупроводниковых свойствах, а электронодонорные свойства возрастают в ряду **2** → **1**.

В качестве количественной меры акцепторных свойств используют значение ELUMO, которое, в свою очередь, приравнивают величине сродства к электрону. Однако на практике она не всегда совпадает с энергией молекулярной орбитали LUMO, поскольку в данном подходе не учитывается электронная корреляция и перестройка орбитали радикал-аниона по сравнению с орбиталями молекулы. Как видно из таблицы 1 и рисунка 1 значение энергии ELUMO в действительности не соответствует значению сродства к электрону.

Таблица 1.

Соединение	Структурная формула	E_{gap}, эВ	Сродство к электрону, эВ	Потенциал ионизации, эВ
1		1,855	2,311	0,114
2		3,788	0,150	0,649

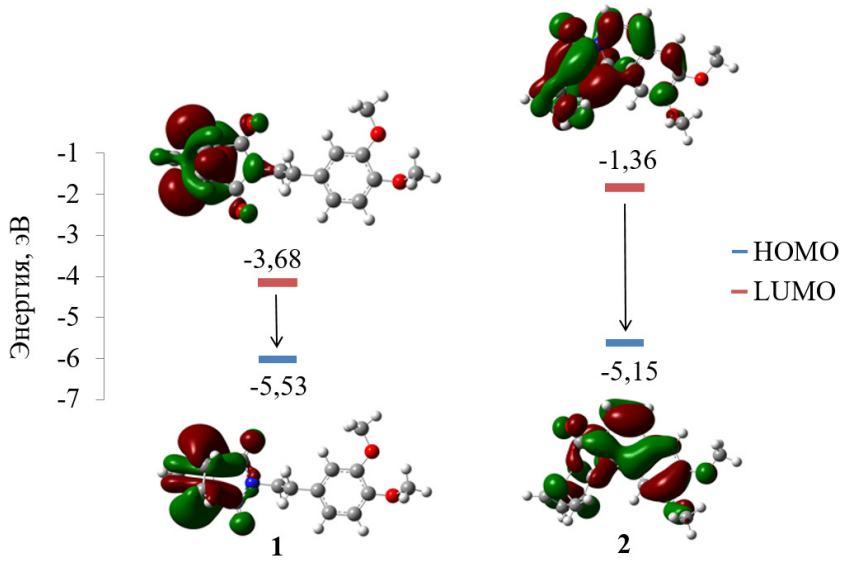


Рис. 1. *Проекции распределения плотности граничных молекулярных орбиталей и величин энергетических зазоров соединений **1** и **2** (приближение B3LYP/6-31G(d))*

Список литературы

1. *Becke A. D. // J. Chem. Phys., 1992. – V. 96. – № 3. – P. 2155–2160.*
2. *Lee C. et al. // Phys. Rev. B Condens. Matter, 1988. – V. 37. – № 2. – P. 785.*
3. *Frisch M. et al. Gaussian~ 09 Revision D. 1, 2014.*

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ДВОЙНЫХ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

А. А. Таразанов[1], С. О. Шорникова[1], Ю. И. Софронова[2]
Научный руководитель – к.х.н., заведующий кафедрой А. Н. Евдокимов

[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, eanchem@mail.ru

[2]Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33, djulia.sofronova@yandex.ru

Метод экстрактивной дистилляции с использованием в качестве разделяющих агентов солей, позволяющий разрушить азеотропные смеси, является распространенным способом получения чистых летучих веществ из их смесей [1, 2]. Солевая ректификация в настоящее время используется в промышленном и лабораторном масштабах, например, для разделения систем, состоящих из целевых и побочных продуктов тонкого и основного органического синтеза. Опубликованы многочисленные данные о влиянии неорганических солей на равновесие жидкость-пар в двойных азеотропных системах, в том числе для разрушения соответствующих азеотропов [1–3]. Последние 20 лет в лабораторной практике разделения азеотропных смесей экстрактивной дистилляцией наиболее часто используются имидазолиевые соли, относящиеся к так называемым «ионным жидкостям при комнатной температуре». Помимо имидазолиевых солей в качестве разделяющих агентов могут быть использованы соли с другими азотсодержащих гетероциклическими катионами, например, имидазолиниевые и хинолиниевые соли [4, 5]. В данной работе в качестве солей вышеуказанных типов для разделения азеотропных смесей метанол-бензол, метанол-толуол, этилацетат-этанол и метилацетат-метанол нами

были выбраны бромид N-бутилхинолиния и ацетат 2-метилимидазолиния. Влияние указанных солей на парожидкостное равновесие и разрушение азеотропов в рассматриваемых системах исследовано при 101,3 кПа в модифицированном приборе Отмера, использованном ранее при изучении равновесия жидкость-пар и при определении давления пара в двойных и тройных системах, содержащих нитрат тетрабутиламмония [6]. Мольные доли растворителей в газовой и жидкой фазах определяли с помощью газовой хроматографии методом анализа равновесного пара [7, 8] на хроматографе Agilent 7890A. Калибровку газового хроматографа проводили по приготовленным гравиметрически смесям растворителей. Установлены минимальные концентрации бромида N-бутилхинолиния и ацетата 2-метилимидазолиния для разделения азеотропных смесей, они составили от 0,55 до 2,05 моль•кг$^{-1}$. При этом применение ацетата 2-метилимидазолиния для разделения смесей этилацетат-этанол и метилацетат-метанол оказалось эффективнее опубликованных примеров использования неорганических и органических солей (в том числе ионных жидкостей). Различные модели растворов применяются для корреляции и моделирования фазовых равновесий в растворах [7], например, для трехкомпонентных смесей, содержащих смешанный растворитель и соль, используются различные электролитные версии моделей. Нами для описания парожидкостного равновесия в тройных системах были использованы электролитные модели NRTL [9] и UNIQUAC [10]. С учетом опубликованных и подобранных нами энергетических (на основании определения давления пара и температуры в соответствующих двойных системах «соль-растворитель») и геометрических параметров моделей для изученных тройных систем, установлено, что большую точность расчета мольного содержания компонентов растворителя в паровой фазе (y_i) обеспечивает модель UNIQUAC.

Список литературы

1. *Ципарис И. Н., Добросердов Л. Л., Коган В. Б. Солевая ректификация. – Л.: Химия, 1969. – 164 с.*
2. *Ципарис И. Н. Равновесие жидкость-пар. Тройные системы с одним нелетучим компонентом. Справочник. – Л.: Химия, 1973. – 256 с.*
3. *Ohe S. Vapor-Liquid Equilibrium Data – Salt Effect. Amsterdam: Elsevier, 1991. – 360 p.*
4. *Scriven E. F. V., Ramsden C. A. Advances in Heterocyclic Chemistry (V. 130). – London: Elsevier-Academic Press, 2020. – 380 p.*
5. *Chong A. L., Forsyth M., MacFarlane D. R. // Electrochim. Acta, 2015. – V. 159. – P. 219–226.*
6. *Kurzin A. V., Evdokimov A. N., Antipina V. B., Pavlova O. S., Gusev V. E. // J. Chem. Eng. Data, 2008. – V. 53. – № 1. – P. 207–210.*
7. *Термодинамика равновесия жидкость-пар / под ред. А. Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.*
8. *Takamatsu H., Ohe S. // J. Chem. Eng. Data, 2003. – V. 48. – № 2. – P. 277–279.*
9. *Mock B., Evans L. B., Chen C.-C. // AIChE J., 1986. – V. 32. – № 10. – P. 1655–1664.*
10. *Sander B., Fredenslund A., Rasmussen P. // Chem. Eng. Sci., 1986. – V. 41. – № 5. – P. 1171–1183.*

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С

А. А. Тимофеева, В. А. Турченко

Научный руководитель – к.х.н., доцент С. Л. Дидух-Шадрина

Сибирский федеральный университет

Институт цветных металлов и материаловедения

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, miss.anna-timofeeva2015@yandex.ru

Среди минеральных носителей, используемых в качестве основы сорбента, оксид алюминия занимает второе место после кремнезема. Его поверхность химически неоднородна: на ней присутствуют бренстодовские и льюисовские кислотные активные центры, что может обеспечивать различия в механизмах закрепления органических реагентов. Ализариновый

красный С (АлКрС) относится к синтетическим красителям антрахинонового ряда, используемым в производстве, и является распространенным аналитическим реагентом, применяемым для спектроскопического определения ионов металлов в различных объектах окружающей среды. В данной работе с целью получения сорбентов с функциональными группами АлКрС изучены условия нековалентного модифицирования чистого оксида алюминия и оксида алюминия, предварительно модифицированного полиаминами (Al_2O_3-ПА). В качестве модификаторов выбраны полиамины с гуанидиновыми группами и группами четвертичного аммониевого основания.

Модифицирование оксида алюминия полиаминами проводили в водной среде при pH 7–8 постоянным перемешиванием в течение 1,5 часов. Немодифицированный оксид алюминия подготавливали седиментацией из 0,1 М HCl с временем осаждения 20 мин.

Al_2O_3-ПА количественно извлекает (98–99,9 %) АлКрС в широком диапазоне pH 1,5–7,2. В то же время, Al_2O_3 также извлекает АлКрС со степенью извлечения 98–99 % из водных растворов при pH 1,5–5,5. Время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин.

Изотермы сорбции АлКрС на Al_2O_3-ПА и Al_2O_3 представляют собой L-образные кривые. Сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, по отношению к АлКрС на Al_2O_3 составляет 31 мкмоль/г, а на Al_2O_3-ПА – 55 мкмоль/г. Экспериментально полученные изотермы удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха, что свидетельствует, о взаимодействии АлКрС с поверхностью сорбента через активные центры различной природы. Данное предположение подтверждается анализом спектроскопических характеристик поверхности. В водных растворах окраска АлКрС изменяется от желтой (H_2R^-, $\lambda_{мах}$=420 нм 1<pH<5) через красную (HR^{2-}, $\lambda_{мах}$=520 нм при 5,5<pH<12,5) в сиреневую (R^{3-}, $\lambda_{мах}$=550, 600 нм pH>12,5) [1]. Однако на поверхности Al_2O_3-ПА при извлечении АлКрС при pH <6 наблюдается образование кораллово-красной окраски. Спектры диффузного отражения (СДО) имеют два характерных максимума при 490 и 510 нм. При pH >6 происходит переход окраски в сиреневый цвет с максимумом в СДО при 540 нм и плечами при 500 и 600 нм. Сопоставление спектральных характеристик АлКрС в водном растворе и на поверхности свидетельствует о том, что при pH >6 краситель находится в R^{3-} форме. СДО Al_2O_3 при извлечении АлКрС схожи со спектральными характеристиками Al_2O_3-ПА после извлечения АлКрС. Вероятнее всего, извлечение АлКрС на Al_2O_3 преимущественно происходит за счет комплексообразования на льюисовских кислотных центрах. Сорбент Al_2O_3-ПА извлекает АлКрС как за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных аминогрупп ПА и отрицательнозаряженной сульфогруппы АлКрС (pH >6), так и за счет комплексообразования (pH <6).

ИК-спектры свидетельствуют о наличии на поверхности Al_2O_3 и Al_2O_3-ПА ализаринового красного С. В ИК-Фурье-спектре Al_2O_3 видны слабые полосы в диапазоне 1800–2400 $см^{-1}$, которые можно отнести к межслоевым гидроксильным (OH^-) группам, связанным относительно сильными Н-связями. Интенсивные полосы в диапазоне 3100–3500 $см^{-1}$ можно отнести к ОН-группам на поверхности. В ИК-спектре Al_2O_3-АлКрС и Al_2O_3-ПА-АлКрС наблюдаются новые пики при 1420 $см^{-1}$ и 1350 $см^{-1}$ (деформационные колебания –CNH–), 1620 $см^{-1}$ (валентные колебания –NC=CO–), 2850 $см^{-1}$ и 2910 $см^{-1}$, что можно отнести к насыщенным –CH-группам [2].

Закрепление АлКрС при pH ≥ 6 за счет SO_3^--групп подтверждается сохранением функциональных гидроксогрупп реагента, за счет которых происходит извлечение ионов металлов из водных растворов сорбентом Al_2O_3-ПА-АлКрС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта №20-43-240006.

Список литературы

1. *Иванов В. М., Адамова Е. М., Фигуровская В. Н. // Журн. аналит. химии, 2010. – Т. 65. – № 5. – С. 488–496.*
2. *Dhanya A., Aparna K. // J. Procedia Technology, 2016. – V. 24. – P. 611–618.*

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРАМФЕНИКОЛА

В. С. Чайдонова[1,2]
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор О. Н. Чайковская[1,3]

[1]Лаборатория фотофизики и фотохимии молекул физического факультета Томского государственного университета 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

[2]Лаборатория физико-химических методов Гигиенико-эпидемиологического центра 655017, Россия, Республика Хакасия, г. Абакан, ул. Ленина, 66

[3]Лаборатория квантовой электроники, Институт электрофизики УрО РАН 620216, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

Существует несколько факторов, формирующих резистентность к антимикробным препаратам. Один из них – это бесконтрольное лечение антимикробными препаратами. Другой фактор – это употребление продуктов животного происхождения, где антибиотики используются для повышения эффективности при откорме животных, при их лечении, при консервации продуктов и др.

Для того чтобы сократить количество поступающих в организм с пищей антибиотиков, необходимо усовершенствовать имеющиеся ме-

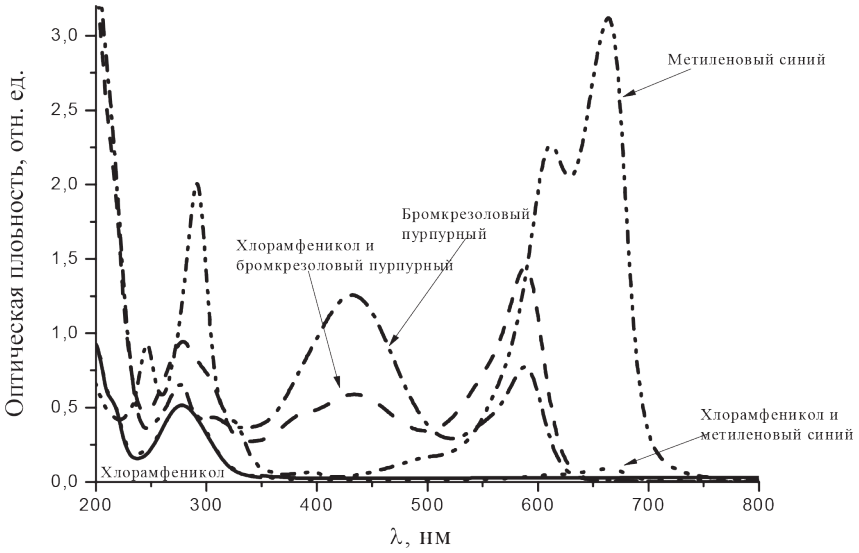


Рис. 1. *Спектры поглощения левомицетина метиленового синего и бромкрезолового пурпурного и их комплексов при концентрациях $5 \cdot 10^{-5}$ М*

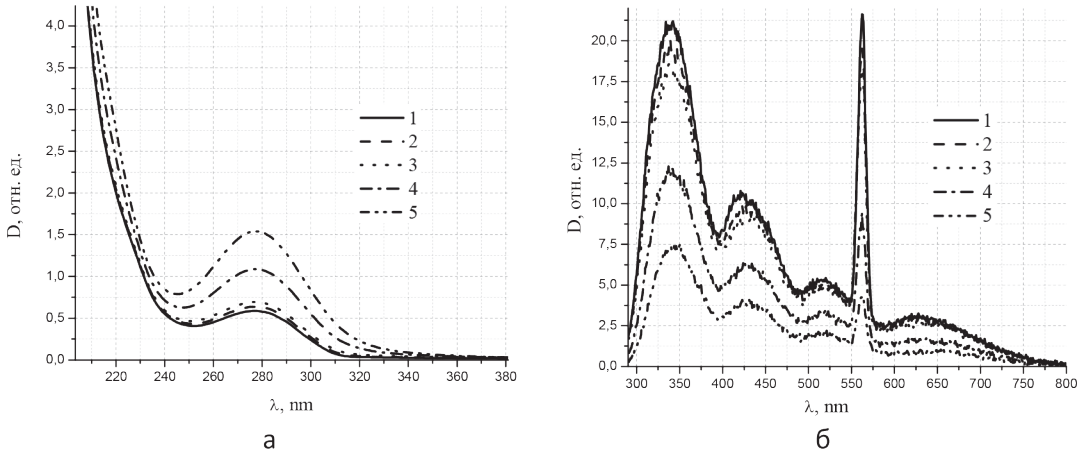


Рис. 2. *Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) сыворотки (1 – $5 \cdot 10^{-5}$ М) и хлорамфеникола в воде при различных концентрациях хлорамфеникола: 2 – $5 \cdot 10^{-6}$ М, 3 – 10^{-5} М, 4 – $5 \cdot 10^{-5}$ М, 5 – 10^{-4} М*

тодики определения, которые имеют ряд недостатков, а также более детально изучить фотохимию препаратов.

В рамках данной проблемы были поставлены следующие задачи: зарегистрировать спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции для хлорамфеникола в различных растворителях. Определить его наличие в молочной сыворотке. Проанализировать взаимодействие хлорамфеникола с такими флуоресцентными зондами, как метиленовый синий и бромкрезоловый пурпурный.

Молочная сыворотка готовилась путем кипячения молока в течении 10 минут. Для ускорения процесса свертывания молока, а точнее молочного белка – казеина, в исследуемые образцы перед кипячением был добавлен хлорид кальция $CaCl_2$, который не является токсичной и зарегистрирован в качестве пищевой добавки. После того как казеин свернулся, сыворотка отцеживалась сначала через марлевый, потом бумажный фильтры. Далее ее пропускали через мембранные фильтры с размерами пор 0,45 мкм и 0,22 мкм.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения хлорамфеникола в воде при концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М, а также его спектры с метиленовым синим и бромкрезоловым пурпурным.

Из рисунка 1 видно, что для комплекса хлорамфеникола и бромкрезолового пурпурного, для длинноволновых максимумов идет перераспределение энергий. Также была исследована концентрационная зависимость интенсивности поглощения хлорамфеникола, которая сохраняет свою линейность для концентраций от $5 \cdot 10^{-6}$ М до 10^{-4} М, что говорит о том что при данных концентрациях соблюдаются все законы светопоглощения и препарат находится в мономерной форме.

С помощью второй производной было проведено уточнение полос поглощения хлорамфеникола, и они соответственно находятся на 201, 219, 274 и 348 нм.

Хлорамфеникол в воде не флуоресцирует. Однако из рисунка 2 (б) видно его влияние на спектр флуоресценции молочной сыворотки.

На рисунке 2 (б) прослеживается линейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации хлорамфеникола.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-32-90116.

РАЗДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И НАТУРАЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИАМИНАМИ

Н. Н. Чаш-оол, О. В. Буйко, Д. В. Меркулова
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Лосев

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, nadezhda_1711@mail.ru

Синтетические пищевые красители – органические смеси красящих веществ, полученные методами химического синтеза и не имеющие природных аналогов. В отличие от натуральных, синтетические красители имеют ряд достоинств: более яркая и интенсивная окраска, менее восприимчивы к условиям хранения и технологическим переработкам, следовательно, они более широко используются в пищевой промышленности. В настоящее время для идентификации и определения красителей в различных пищевых продуктах разработано множество методик. Однако, большинство из них требуют длительной предварительной пробоподготовки. Поэтому разработка экспрессных методик определения пищевых красителей в продуктах питания является актуальной.

Целью настоящего исследования является разработка сорбционно-фотометрических и тест-методик определения красителя желтый «солнечный закат» и его отделения от натуральных красителей β-каротина и куркумина с использованием неорганических оксидов, модифицированных полиаминами.

Для определения и разделения красителя были предложены сорбционные материалы на основе дисперсного кремнезема – Силохром С-120 (SiO_2) и кремнеземной ткани (SiO_2(Т)), γ-Al_2O_3, модифицированные полигексаметигенгуанидином (SiO_2-ПГМГ, SiO_2(Т)-ПГМГ, γ-Al_2O_3-ПГМГ).

При взаимодействии неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ, с раствором, содержащим синтетический краситель, поверхность сорбента окрашивается в цвет красителя, что подтверждается сопоставлением спектров поглощения в растворе и диффузного отражения поверхности сорбента (λ_{max}=480 нм). Время установления сорбционного равновесия при извлечении синтетического красителя исследуемыми сорбентами не превышает 10 мин. Сорбенты SiO_2-ПГМГ, γ-Al_2O_3-ПГМГ и SiO_2(Т)-ПГМГ количественно (степень извлечения ≥ 95 %) извлекают краситель желтый «солнечный закат» из растворов с pH 1,0–6,5; 1,0–7,2 и 1,5–6,0 соответственно. В диапазоне pH 2,5–3,0 наблюдается снижение степени извлечения, что вероятно связано с изменением механизма закрепления ПГМГ на поверхности неорганического оксида. Область кислотности раствора, в котором наблюдается максимальная интенсивность окраски сорбентов, совпадает с диапазоном pH количественного извлечения красителя.

Изотермы сорбции красителя желтый «солнечный закат» исследуемыми сорбентами имеют L-образный вид, а сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет ~22–23 мкмоль/г для SiO_2-ПГМГ и SiO_2(Т)-ПГМГ и 91 мкмоль/г для γ-Al_2O_3-ПГМГ.

В качестве натуральных пищевых красителей желтого и оранжевого цвета также используются природные красители: β-каротин и корень куркумы (краситель куркумин), которые не содержат в своем составе отрицательно заряженных карбоксильных или сульфо-групп и предложенными сорбентами не извлекаются. Поскольку природные красители не являются водорастворимыми, то в пищевой промышленности их используют в смеси с эмульгаторами или солюбилизаторами. Образующиеся в водном растворе мицеллы извлекаются предложенными сорбентами при pH >5, но при обработке водно-этанольным растворами десорбируются с их поверхности в отличие от синтетического красителя желтый «солнечный закат». Поэтому с использованием данных сорбентов можно проводить эффективное отделение синтетического красителя «желтый солнечный закат» от натуральных пищевых красителей β-каротина и куркумина за счет варьирования кислотности среды и дополнительной обработки водно-этанольными растворами.

На основе полученных результатов разработаны методики сорбционно-фотометрического и тест-определения красителя «желтый солнечный закат» с использованием оксида алюминия, оксида кремния и кремнеземной ткани, модифицированных полигексаметиленгуанидином. Предел обнаружения красителя желтый «солнечный закат» сорбционно-фотометрическим методом с использованием 0,1 г сорбента γ-Al_2O_3-ПГМГ составляет 0,07 мг/л, а минимально определяемая концентрация – 0,2 мг/л, при условии сорбции из 10 мл раствора. Для тест-методик визуально минимально определяемая концентрация красителя желтый «солнечный закат» составляет 0,3 мг/л при сорбции из 10 мл раствора с использованием 0,1 г сорбента SiO_2-ПГМГ. Разработанные сорбционно-фотометрические и тест-методики опробованы при анализе желе, безалкогольных и алкогольных напитков, правильность разработанных методик подтверждена методом добавок.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИНДИГОКАРМИНА НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОКСИДАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИАМИНАМИ

Н. Н. Чаш-оол, О. В. Буйко
Научный руководитель –д.х.н., профессор В. Н. Лосев
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, nadezhda_1711@mail.ru

Синтетические пищевые красители широко используют в пищевой и фармацевтической промышленности. Поскольку данные красители обладают различной степенью токсичности необходим контроль за их содержанием в продуктах питания и фармацевтических препаратах. Существующие методы определения синтетических пищевых красителей в большинстве случаев требуют использования дорогостоящего оборудования и трудоемкой пробоподготовки.

Индигокармин (Е132) является единственным представителем пищевых красителей класса индигоидных красителей. Во многих странах индигокармин применяется как краситель в безалкогольных и алкогольных напитках, кондитерских и мучных изделиях, в соусах, приправах, мясных продуктах, в парфюмерных и косметических товарах, а также для окрашивания фармацевтических препаратов.

Целью работы явилось изучение условий сорбционного концентрирования синтетического пищевого красителя индигокармина с использованием неорганических оксидов, модифицированных полиаминами.

Сорбционное концентрирование является одним из основных методов выделения красителей из сложных матричных компонентов растворов. Индигокармин имеет в своем составе отрицательно заряженные сульфо-группы и, соответственно, может извлекаться сорбентами, на поверхности которых имеются анионообменные группы, такие как амино, гуанидиновые и т. д. Для сорбционного концентрирования индигокармина были использованы дисперсные кремнеземы Силохром С-120 (SC), диаметр пор 50 нм, фракция 160–350 мкм, удельная поверхность 120 $м^2/г$, Silica gel 60 (SG), диаметр пор 6 нм, фракция 63–200 мкм, удельная поверхность 270 $м^2/г$, Davisil (SD), диаметр пор 6 нм, фракция 150–250 мкм, удельная поверхность 480 $м^2/г$, Silasorb 300 (SS), диаметр пор 10 нм, фракция 30 мкм, удельная поверхность 300 $м^2/г$ и γ-Al_2O_3 диаметр пор 15 нм, фракция 63–200 мкм, удельная поверхность 256 $м^2/г$, модифицированные полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и полидиаллилдиметиламмонием (ПДДА). В результате получены сорбенты, имеющие в своем составе группы четвертичных аммониевых оснований и гуанидиновые. Полученные сорбенты γ-Al_2O_3, γ-Al_2O_3-ПГМГ, SC-ПГМГ, SG-ПГМГ, SD-ПГМГ, SS-ПГМГ, SC-ПДДА извлекают индигокармин в широком диапазоне pH. Время установления сорбционного равновесия для всех предложенных сорбентов по отношению к индигокармину не превышает 5 мин. Количественное извлечение ($\geq$95 %) индигокармина сорбентом SC-ПГМГ наблюдается в диапазоне 0,5 М HCl – pH 1,0 и pH 5,0–6,5. Сорбент SC-ПДДА количественно извлекает индигокармин при pH 1,2–3,3 и pH 4,4–6,0.

Кремнезем, модифицированный ПГМГ, извлекает индигокармин из более кислых растворов, чем модифицированный ПДДА. Индигокармин в кислой области полностью протонирован и не способен извлекаться за счет электростатического механизма, однако аминогруппы в составе SC-ПГМГ, способны взаимодействовать с красителем за счет образование водородных связей, что невозможно реализовать для SC-ПДДА.

Изотермы сорбции красителя индигокармин на всех исследованных сорбентах имеют L-образный вид. Сорбционная емкость исследованных сорбентов по отношению к индигокармину в оптимальных условиях составляет 31 мкмоль/г (SS-ПГМГ) > 30 мкмоль/г (D-ПГМГ) > 20 мкмоль/г (SC-ПГМГ) > 12 мкмоль/г (γ-Al_2O_3-ПГМГ) > 10 мкмоль/г (SG-ПГМГ). Значительное влияние на сорбционную емкость оказывает кислотность растворов, так при pH 1,0 сорбционная емкость для SG-ПГМГ по индигокармину достигает 60 мкмоль/г, что связано с протонизацией красителя и возможностью образования водородных связей. Сорбционная емкость сорбента SC-ПДДА по индигокармину составляет 80 мкмоль/г и значительно превышает емкость SC-ПГМГ в аналогичных условиях. В молекуле ПДДА активные центры разделены более короткой углеводородной цепью по сравнению с ПГМГ и как следствие имеют большее количество положительно заряженных центров.

Отмечено, что наименьшая сорбционная емкость наблюдается для модифицированных неорганических оксидов с невысокой удельной поверхностью и малым диаметром пор, а наибольшая емкость – для неорганических оксидов с большой удельной поверхностью и/или большим средним диаметром пор.

Полученные закономерности могут быть использованы при выборе сорбционных материалов для концентрирования индигокармина и разработке методик его сорбционно-фотометрического и тест-определения.

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА

Е. М. Чиркова
Научный руководитель – к.х.н, доцент Н. А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050 Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, tchir1998@yandex.ru

В настоящее время большое внимание уделено созданию методов контроля содержания антибиотиков тетрациклиновой группы (ТЦ), получивших широкое распространение в животноводстве благодаря своей низкой стоимости и широкому спектру действия. Однако высокий уровень содержания антибиотиков в продуктах питания несет негативные последствия для здоровья и жизни человека. В связи с этим задача обнаружения и определения этих соединений в продуктах питания является весьма актуальной.

Необходимым этапом анализа продуктов питания на содержание антибиотиков является их выделение из пищевой матрицы, обычно с использованием метода твердофазной экстракции. Одним из перспективных методов аналитической химии является сочетание твердофазной экстракции аналита с его последующим определением в твердой фазе.

Целью данной работы являлось исследование твердофазной экстракции тетрациклина полиметакрилатной матрицей (ПММ) из водных растворов с последующим спектрофотометрическим определением в твердой фазе.

ПММ в виде прозрачной тонкой пластины получена радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров в присутствии полиэтиленгликоля 400 (ПЭГ 400), таким образом, реализуя гидрофобный каркас в виде полиметакрилатной основы, обеспечивающий жесткость структуры и накопление аналита, и гидрофильную основу в виде ПЭГ400, обеспечивающую диффузию аналита в объем матрицы.

В работе была исследована твердофазная экстракция тетрациклина ПММ путем изучения сорбции в зависимости от pH раствора, времени контакта фаз и температуры. Тетрациклин в растворе может существовать в трех формах: катионной, цвиттер-ионной и анионной. На рис. 1. представлены спектры поглощения тетрациклина в ПММ и в растворе до и после контакта с ней при значениях pH 0,5 и pH 8,2. Максимумы поглощения ТЦ в ПММ наблюдаются на длине волны λ=429 нм (катионная форма) и λ=386 нм (анионная форма) при его извлечении из растворов с pH 0,5 и pH 8,2, соответственно. Из

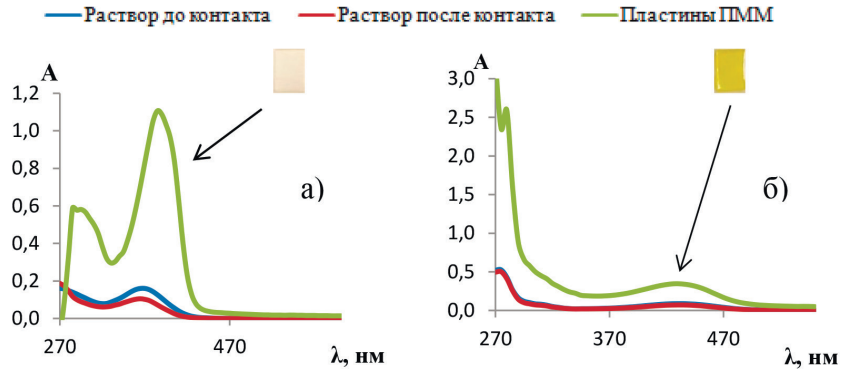


Рис. 1. *Спектры поглощения тетрациклина в ПММ и в растворе до и после контакта с ней при разных значениях pH: 8,2 (а); pH 0,5 (б)*

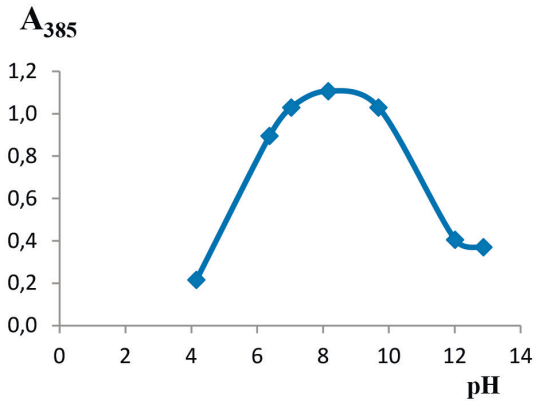


Рис. 2. *Влияние pH раствора тетрациклина концентрацией 5 мг/дм³ на величину аналитического сигнала*

спектров растворов видно, что сорбционная способность полиметакрилатной матрицы по отношению к тетрациклину значительно возрастает в щелочной среде (рис. 1, а). На рис. 2 показано влияние кислотности раствора на извлечение анионной формы ТЦ полиметакрилатной матрицей. Из зависимости, представленной на рис. 2, видно, что максимальная сорбция тетрациклина наблюдается при pH от 8 до 9.

Разработана твердофазно-спектрофотометрическая методика определения тетрациклина и оценено качество результатов анализа мёда на содержание тетрациклина, полученных по предлагаемой методике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-23-00590).

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ Е 310 И Е 319

Ю. О. Шишко, А. К. Маношкина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. А. Воронова
ФГАОУ ВО НИ ТПУ
634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, oaa@tpu.ru

Пропилгаллат (Е 310) и трет-бутилгидрохинон (Е 319) – относятся к фенольным антиокислителям синтетического происхождения, которые используются в технологических целях для производства пищевых продуктов.

Как пищевые добавки Е 310 и Е 319 применяются при изготовлении майонеза и соусов на его основе, масла, маргарина, жевательной резинки, сухих кулинарных смесей, пюре и супов быстрого приготовления, сушеного мяса.

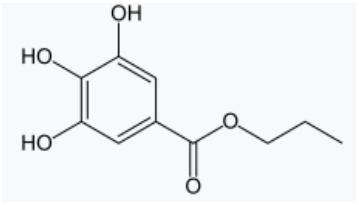
В настоящее время пропилгаллат является общепризнанным безопасным антиокислителем для защиты масел, жиров и жиросодержащих продуктов от прогорклости, возникающей в результате образования пероксидов. Его используют в качестве антиоксиданта в максимальных концентрациях 0,1 %.

Трет-бутилгидрохинон является высокоэффективным антиокислителем для ненасыщенных растительных масел и многих пищевых животных жиров, даже в присутствии железа не вызывает обесцвечивания. Его добавляют в широкий ассортимент продуктов с максимальным пределом 0,1 %.

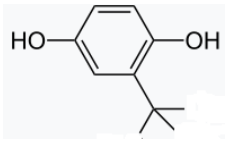
Цель данной работы – исследование вольтамперометрическим методом антиокислительной активности пищевых добавок Е 310 и Е 319.

В работе антиокислительную активность пищевых добавок определяли используя процесс катодного электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) с записью вольтамперограмм. Эксперимент проводился на анализаторе «ТА-2», электрохимическая ячейка была заполнена раствором фонового электролита (0,1 Н $NaClO_4$ водно-этанольный раствор различной концентрации) с применением ртутно-пленочного индикаторного электрода, хлорид-серебряного электрода сравнения и вспомогательного хлорид-серебряного электрода. Вещества исследовались в нескольких концентрациях.

Очевидно, что антиокислительная активность может зависеть как от концентрации исследуемого вещества, так и от соотношения вода-этанол в фоновом электролите. Поэтому, для оценки наиболее эффективной концентрации пропилгаллата и концентрации этанола в фоновом электролите в данной работе использовался метод планирования эксперимента: полный фак-



пропилгаллат



трет-бутилгидрохинон

Схема 1.

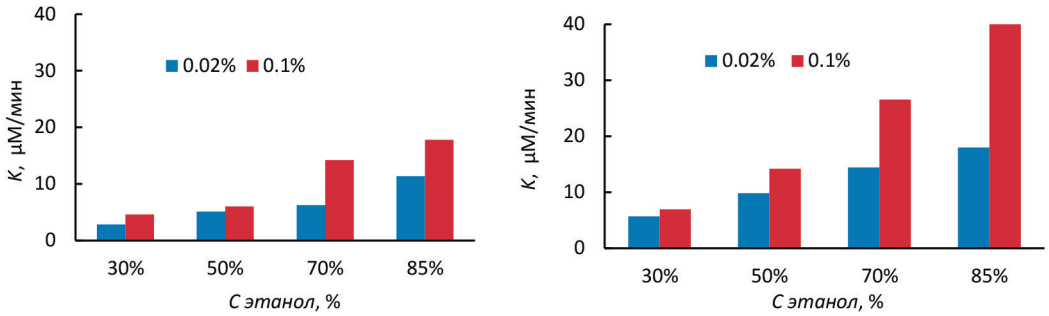


Рис. 1. *Коэффициенты антиокислительной активности Е 310 и Е 319 от их концентрации и концентрации этанола в фоновом электролите*

Таблица 1. Основные характеристики плана

Характеристика	X_1, ($C_{консервант}$, %)	X_2, ($C_{этанол}$, %)
Основной уровень (центр плана)	0,06	50
Интервал варьирования	0,04	20
Верхний уровень	0,1	70
Нижний уровень	0,02	30

торный эксперимент и метод крутого восхождения. Основные характеристики плана представлены на слайде в таблице 1.

После обработки данных получено, что модель адекватно описывает процесс для всех исследуемых веществ. Эффект взаимодействия факторов не важен, а все коэффициенты линейной модели значимы и имеют знак плюс, что означает увеличение критериев оптимизации с увеличением значений обоих факторов.

Следует отметить, что критерием антиокислительной активности использовано относительное изменение тока ЭВ O_2, с учетом различной концентрация кислорода в фоновых растворах с разным содержанием этанола (K, μM/мин).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ШИРОКОГО КРУГА ЗАДАЧ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. Ю. Шишов

Санкт Петербургский Государственный университет
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, a.y.shishov@spbu.ru

В представляемой работе обобщаются результаты экспериментальных исследований возможностей применения глубоких эвтектических растворителей для решения широкого круга задач аналитической химии.

В работе описывается новый способ выделения аналитов, основанный на принципах образования эвтектических растворителей. Для демонстрации возможностей данного подхода были разработаны аналитические методики выделения нестероидных противовоспалительных препаратов из биологических жидкостей (моча) и пищевых продуктов (молоко, печень) и фенольных соединений из твердофазных копченых продуктов и пищевых масел в фазу образующегося глубокого эвтектического растворителя.

В направлении дисперсионной жидкостной микроэкстракции предложена идея применения глубоких эвтектических растворителей в качестве эффективных диспергаторов. В качестве новых диспергаторов предложены глубокие эвтектические растворители на основе тетрабутиламмония бромида и органических кислот. Данные эвтектические соединения способны сами растворяться в водной пробе, но при этом они способны растворять в себе неполярные органи-

ческие соединения, такие как длинноцепочечные спирты и жирные кислоты, которые могут выступать в качестве эффективных и экологически безопасных экстрагентов при выделении неполярных и мало полярных соединений. Идея применения глубоких эвтектических растворителей в качестве эффективных диспергаторов реализована впервые и продемонстрирована в методике выделения бисфенола А из пищевых продуктов. В качестве диспергатора был синтезирован глубокий эвтектический растворитель на основе тетрабутиламмония бромида и муравьиной кислоты с последующим растворением в нем октанола, который использовался в качестве экстрагента. Расширение аналитических возможностей нового варианта дисперсионной жидкостной микроэкстракции было реализовано в автоматизации данного подхода на принципах проточных методов. Предложенный растворитель был использован в качестве эффективного диспергатора при выделении хрома (VI) из пищевых продуктов в условиях проточного анализа.

Другим направлением применения данных растворителей в аналитической химии является демонстрация возможности применения явления разрушения эвтектических растворителей в качестве нового метода дисперсионной жидкостной микроэкстркции. Показано, что растворение четвертичного аммонийного соединения приводят к эффективному диспергированию гидрофобной части глубокого эвтектического растворителя, и одновременной экстракция неполярных аналитов в данный растворитель. Кроме того, растворение четвертичного аммонийного соединения приводят к проявлению высаливающего эффекта, что повышает степень извлечения аналитов. Данный вариант жидкостной дисперсионной микроэкстракции отличается от предыдущего тем, что он не требует предварительного растворения подходящего экстрагента в эвтектическом растворителе. Данный метод дисперсионного жидкостной микроэкстракции использован при разработке методики определения стероидных гормонов в фармацевтических препаратах. Показаны преимущества данного метода перед традиционно используемыми диспергаторами, такими как полярные органические растворители.

Следующее направление в области применения глубоких эвтектических растворителей в химическом анализе было продемонстрировано путем одновременного использования данных растворителей и в качестве экстрагентов и в качестве агентов для дериватизации аналитов в процессе экстракции, когда один из компонентов эвтектического растворителя служит реагентом для перевода аналита в подходящую для анализа форму. Данный подход продемонстрирован в методиках определения мочевины и сульфаниламидов в биологических жидкостях и пищевых продуктах.

Для решения задач выделения и определения металлов в различных объектах анализа изучено большое число эвтектических растворителей и показаны закономерности эффективности выделения металлов от природы эвтектического растворителя.

Кроме непосредственного применения глубоких эвтектических растворителей для решения задач аналитической химии и применения их в качестве экстрагентов в ходе выполнения исследований были изучены механизмы образования и разрушения эвтектических растворителей и на основании данных результатов была предложена новая классификация эвтектических растворителей по критерию устойчивости их в одном растворе.

Таким образом, в работе представлено больше количество экспериментальных данных, которые обобщают возможности и ограничения применения глубоких эвтектических растворителей в химическом анализе.

Исследование выполнено за счет гранта Совета по грантам Президента Российской Федерации МК-806.2022.1.3.

КИСЛОТНАЯ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

М. Р. Шолидодов[1,2], В. В. Козлов[1,2]
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. К. Алтунина[1,2]

[1]ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4

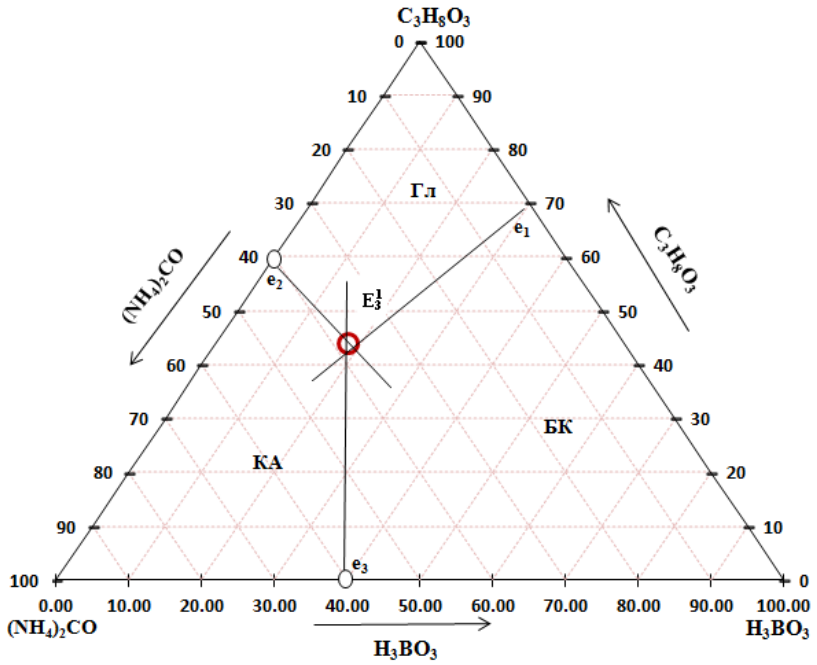
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, sholidodov93@inbox.ru

По оценкам экспертов запасы тяжелых и высоковязких нефтей составляют более 1 трлн. тонн [1]. Добыча таких ресурсов требует новых подходов и методов, разработанных и оптимизированных для конкретных залежей и условий. В последнее время в литературе сообщается о применение новых физико-химических технологиях для увеличения нефтеотдачи пластов на основе глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), являющиеся аналогами ионных жидкостей. ГЭР представляет собой жидкость, обычно состоящую из двух или более компонентов, способных к самоассоциации за счет образования водородных связей (в отличии от ионных жидкостей), с образованием эвтектической смеси с температурой плавления ниже, чем у каждого отдельного компонента. Как правило, один из компонентов ГЭР выступает в роли акцептора водородных связей, другой компонент ГЭР – донор водородных связей [2].

Совсем недавно в Институте химии нефти СО РАН разработана новая кислотная химическая нефтевытесняющая композиция ГБК на основе тройной системы ГЭР «борная кислота – карбамид – полиол», обладающая высокой нефтевытесняющей способностью и экологичной безопасностью [1].

В работе представлены результаты исследования бинарных систем ГЭР «борная кислота – карбамид», «борная кислота – глицерин» и «глицерин – карбамид» и тройной системы «глицерин – карбамид – борная кислота» лежащей в основе нефтевытесняющей композиции ГБК.

Для исследования фазового равновесия бинарных систем ГЭР готовили смеси компонентов в мольном отношении 1 : 10 ÷ 10 : 1, с последующим нагреванием и определением температуры плавления или кристаллизации. Установленные зависимости температуры плавления и кристаллизации бинарных систем «борная кисло-



КА – карбамид; Гл – глицерин; БК – борная кислота

Рис. 1. *Фазовая диаграмма трехкомпонентная системы «глицерин – карбамид – борная кислота»*

Таблица 1.

Система ГЭР	$T_{пл}$ в точке эвтектики	Соотношение компонентов в точке эвтектики, % мол.
Борная кислота : карбамид	67	60 : 40
Борная кислота : глицерин	минус 26,5	30 : 70
Глицерин : карбамид	минус 26,8	60 : 40

та – карбамид», «борная кислота – глицерин» и «глицерин – карбамид» от мольного соотношения их компонентов позволили построить фазовые диаграммы и определить точки эвтектики, характеризующиеся более низкой температурой кристаллизаций, чем у отдельных компонентов (таблица 1).

На основе фазовых диаграмм бинарных систем ГЭР была построена диаграмма фазового состояния тройной системы «глицерин – карбамид – борная кислота», в которой обнаружена эвтектическая точка, характеризующаяся значительно более низкой температурой кристаллизации, чем эвтектические точки в бинарных системах, и составляет минус 36,8 °С (рисунок 1).

Таким образом, исследования фазовых равновесий с определением точек эвтектики бинарных и тройных систем дают возможность регулирования свойств систем, путем изменения соотношения их компонентов. Управляемое изменение температуры плавления тройных систем ГЭР, вязкости и значений водородного показателя pH позволит разработать жидкие и твердые товарные формы нефтевытесняющих композиций на их основе.

Список литературы

1. *Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасева Л. А., Кувшинов И. В., Козлов В. В // Георесурсы, 2016. – Т. 18. – № 4. – Ч. 1. – С. 281–288.*
2. *Delgado-Mellado N., Larriba M., Navarro P., Rigual V., Ayuso M., García J., Rodríguez F. // Journal of Molecular Liquids, 2018. – V. 260. – P. 37.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПАРАФИНОВ В НЕФТЯХ И КОНДЕНСАТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ИМИТИРОВАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПО ГОСТ 54291

И. В. Эфтор, И. В. Гончаров, Н. В. Обласов
Научный руководитель – к.г.-м.н. Н. В. Обласов

АО «ТомскНИПИнефть»
634027, Россия, г. Томск пр. Мира 72, EftorIV@tomsknipi.ru

Содержание парафинов в нефти является одной из важных характеристик нефти, поскольку она характеризует не только её реологические и товарные свойства, но и склонность к возникновению осложнений при добыче и промысловой подготовке. Поэтому определение массовой доли парафинов является одной из важнейших процедур при определении товарных свойств нефтей и конденсатов.

В настоящее время для измерения концентрации парафинов в нефтях и конденсатах повсеместно используют ГОСТ 11851-2018 (метод А), воспроизводимость которого составляет 68 %. Кроме того, стоит принять во внимание, что для выполнения данного анализа требуется большое количество времени (порядка 3-х рабочих дней) и существенное количество оборудования. Отдельную сложность представляет обращение и хранение ацетона и толуола.

Ввиду вышеперечисленных сложностей при выполнении методики ГОСТ 11851-2018 возникает потребность в применении альтернативных методов измерения массовой доли парафинов поскольку при необходимости большого количества измерений выполнение указанной методики становится затруднительным. Наиболее приемлемой альтернативой «ручному» анализу может стать выполнение ГЖХ анализа на содержание парафинов с использованием хроматографического оборудования. В настоящее время в

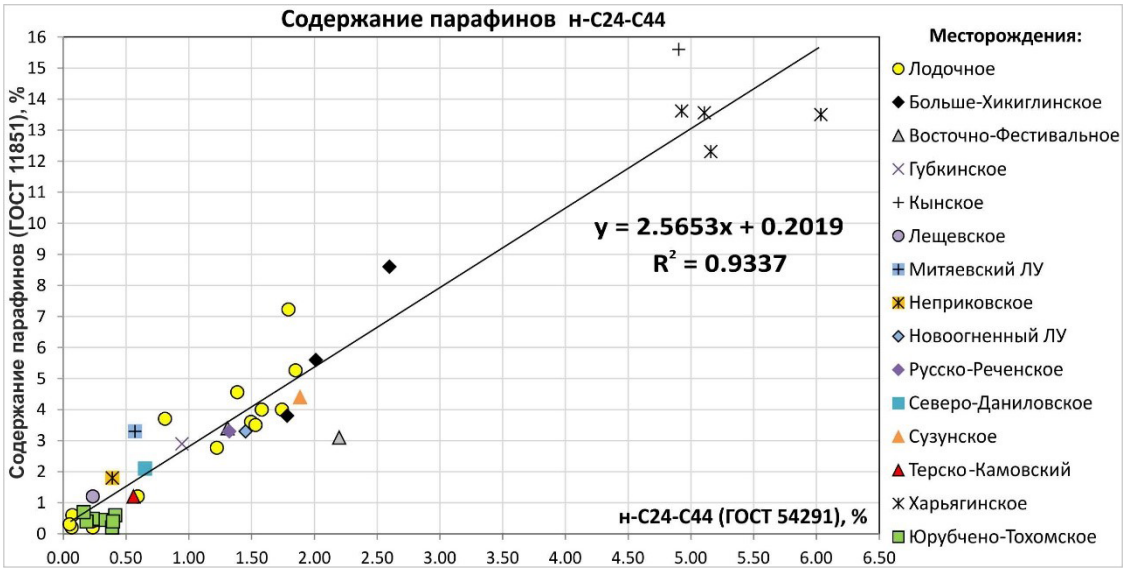


Рис. 1. *Связь значений суммы н-алканов C_{24}–C_{44} вычисленных из анализа ГОСТ 54291 с методикой ГОСТ 11851 (метод А) на нефтях и конденсатах различных НГБ на территории РФ*

зарубежной практике имеется стандарт ASTM D 5442, в котором указана процедура определения массовой доли отдельных н-алканов в нефтях с использованием внутреннего стандарта, однако аналогичный стандарт в отечественной практике отсутствует. Тем не менее, известны многочисленные попытки использовать газохроматографические методы для определения содержания парафина в нефтях, в том числе и в этой работе [1].

Нами же был использован несколько иной подход к решению данной проблеме. Для выполнения большого количества измерений была использована уже имеющаяся приборная и методичная база. В качестве такой альтернативы для определения содержания отдельных н-алканов в нефтях и конденсатах может быть взята за основу условия анализа из методики проведения имитированной дистилляции нефти ГОСТ 54291-2010. Несмотря на то, что указанная методика предназначена для определения фракционного состава, в случае интегрирования пиков отдельных н-алканов и использования значения теоретической общей площади, вычисленной из хроматограммы с добавкой – становится возможным получение массовых долей индивидуальных н-алканов в нефтях и конденсатах. Наилучшей корреляцией с содержанием парафина определенных по ГОСТ 11851-2018 характеризуется содержание н-алканов C_{24}–C_{44}, поскольку именно на это значение приходится пик концентрации н-алканов у образцов парафинов, выделенных при выполнении указанного выше ГОСТа. Также в ходе съемки различных нефтей и конденсатов было получено уравнение прямой (рисунок 1), которое связывает значения суммы твердых углеводородов, рассчитанных по условиям анализа ГОСТ 54291-2010 с содержанием н-алканов, выделенных в «классическом» ГОСТ 11851-2018.

Список литературы

1. *Суховерхов, С. В. и др. Определение парафинов в нефти и асфальтосмолопарафиновых отложениях методом газо-жидкостной хроматографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2013. – Т. 79. – № 9. – С. 10–14.*

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТНОЙ ПОРОДЫ ХЕЛАТНЫМИ РЕАГЕНТАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Т. И. Юнусов, В. А. Микулов
Научный руководитель – к.т.н., доцент Л. Ф. Давлетшина
ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина»
НОЦ «Промысловая химия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп.1, timyun96@gmail.com

На современном этапе развития нефтегазовой отрасли, характеризующимся ухудшением структуры запасов, все большее значение приобретает эффективная стимуляция работы скважин, позволяющая продлить срок их жизни. Кислотная обработка является одним из методов интенсификации добычи и при правильном подборе реагентов позволяет достичь высоких результатов при низких затратах. Однако, в скважинах, характеризующихся высокими пластовыми температурами, традиционные кислотные составы на основе HCl неприменимы в силу целого ряда причин.

Одним из возможных решений является применение хелатных реагентов – органических соединений, способных медленно растворять карбонатную породу за счет механизма поверхностного комплексообразования. Существующие работы предлагают использование различных реагентов (этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), глутаминдиуксусная кислота (ГЛДА)) в довольно высоких концентрациях (~20 % масс.). Для повышения эффективности обработок необходимо снижение концентрации действующего вещества, при этом не должно происходить снижения растворяющей способности. Для этого необходимо тщательное исследование механизма растворения породы в хелатных реагентах, что и было целью настоящей работы.

В работе экспериментальным путем исследовалось растворение модельной карбонатной породы – мрамора – в растворах ЭДТА с различными значениями pH (кислых, нейтральных и основных) при комнатной и повышенной температурах. Показано, что при кислых значениях pH значение растворяющей способности реагента выше ввиду возможности протекания кислотной атаки, тогда как при основных значениях pH растворение протекает в меньшей степени, по-видимому, за счет адсорбции ЭДТА. Воздействие комплексона на мраморную пластинку при различных pH также исследовалось с помощью электронной микроскопии (рисунок 1).

Видно, что раствор с низкими значениями pH действует равномерно по всей поверхности, тогда как раствор с высокими значениями pH действует точечно, по различным дефектам, что подтверждает предположения о механизме протонной атаки и адсорбционной атаки.

Было определено, что оптимальным составом, обладающим пролонгированной реакцией, высокой растворяющей способностью при всех температурах, потенциалом к улучшению, является раствор ЭДТА с pH 8,7 с концентрацией 0,4 М. В дальнейшем исследовалось изменение растворяющей способности этой композиции при добавлении к ней синергистов растворения (органических многоосновных кислот). Определено, что добавление синергистов в концентрации 0,05 М может увеличить растворяющую способность хелатных реагентов при высоких температурах.

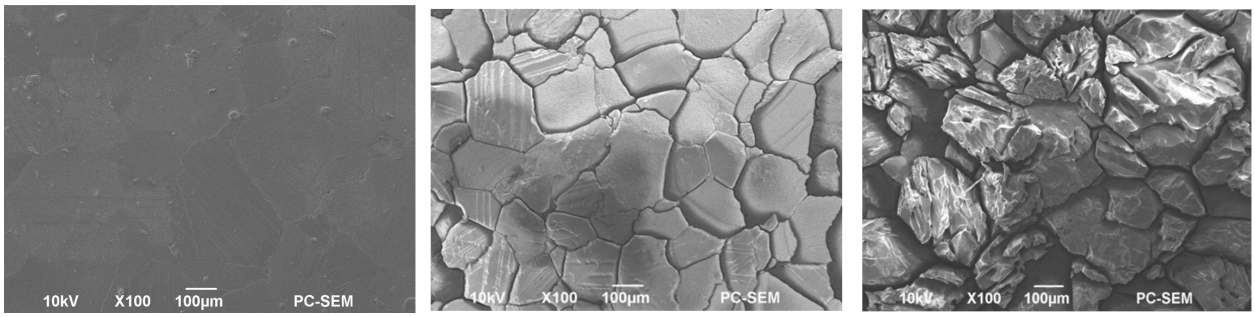


Рис. 1. *Слева направо: исходная мраморная пластинка, после воздействия раствором с кислым pH, после воздействия раствором с основным pH*

ТЕРМОДИНАМИКА РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ СЛОЖНОГО ОКСИДА $HoBaCo_2O_{6-\delta}$

Р. Е. Яговитин
Научный руководитель – д.х.н., доцент Д. С. Цветков
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, roman.iagovitin@urfu.ru

Сложные оксиды типа $LnBaCo_2O_{6-\delta}$, где Ln – редкоземельный металл, уже не одно десятилетие привлекают внимание исследователей со всего мира. Данные оксиды являются перспективными материалами для создания катодов твердооксидных топливных элементов. Характерной особенностью рассматриваемых оксидов является способность участвовать в кислородном обмене с атмосферой. Зависимость содержания кислорода в оксиде от температуры (T) и парциального давления кислорода в атмосфере (pO_2) служит главным источником информации о его дефектной структуре. Знание тонкостей процессов дефектообразования особенно важно при анализе функциональных свойств оксидных материалов. Настоящая работа посвящена изучению содержания кислорода в $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ от T и pO_2 и анализу его дефектной структуры.

Образец сложного оксида был синтезирован по стандартной керамической технологии. Аттестация полученного образца проводилась методом дифракции рентгеновского излучения. Было показано, что продукт синтеза является однофазным. На основании полученной рентгенограммы были определены параметры элементарной ячейки оксида. Профиль рентгенограммы был описан в рамках бесструктурного метода Ритвелда.

Равновесное содержание кислорода в оксиде, $6-\delta$, было определено методом термогравиметрического анализа с использованием термовесов DynTHERM LP-ST (Rubotherm, Германия). Измерения проводились в интервалах $T = 300–500$ °C и $\lg(pO_2/\text{atm}) = -0{,}68 – -2{,}15$. Теоретическое описание зависимости $\delta = \delta(T, pO_2)$ проводилось в рамках метода Крёгера – Винка. Предложенная модель дефектной структуры базировалась на реакции выделения кислорода из соответствующей подрешетки оксида, реакции диспропорционирования Co^{3+} и реакции образования кластеров между атомами гольмия и вакансиями атомов кислорода. Результаты верификации модели дефектной структуры представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

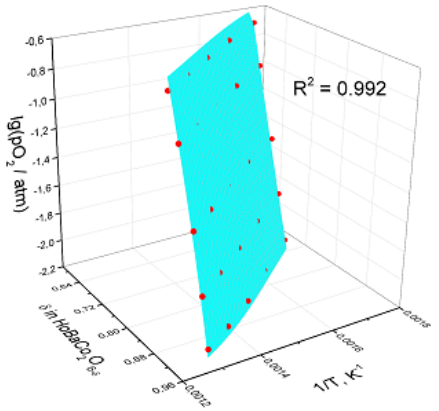


Рис. 1. *Экспериментальные данные и результаты моделирования*

В литературе приводятся результаты моделирования дефектной структуры $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ в температурном интервале $T = 900–1050$ °C [1]. Главным недостатком данных результатов являются большие погрешности определения термодинамических функций квазихимических реакций. Показано, что результаты моделирования настоящей работы можно использовать для описания данных работы [1]. Также интересно отметить близость значений термодинамических функций аналогичных квазихимических процессов для $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ [2]. Дан-

Таблица 1. Результаты верификации модели дефектной структуры

Квазихимическая реакция	ΔH^0_R, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔS^0_R, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$
$2Co^x_{Co} + O^x_O + Ho^x_{Ho} \rightleftarrows \rightleftarrows 2Co'_{Co} + (Ho^x_{Ho}V''_O)'' + \frac{1}{2}O_2$	67,3±1,7	70,8±2,1
$2Co^x_{Co} \rightleftarrows Co'_{Co} + Co^{\bullet}_{Co}$	22,7±1,7	0

ное явление может быть обусловлено близкими значениями ионных радиусов Y^{3+} и Ho^{3+}, близкими значениями электроотрицательности атомов металлов и, как следствие, схожим характером связи Ln–O.

Список литературы

1. *Седнев-Луговец А. Л. Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 2020. – 108 с.*
2. *Яговитин Р. Е. «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021» сборник трудов IX Международной молодежной научной конференции, 2021. – С. 935.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАРИНГИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Э. Н. Якупова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. К. Зиятдинова
Казанский (Приволжский) федеральный университет
Химический институт им. А. М. Бутлерова
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, elviraeakupova96@mail.ru

Нарингин (нарингенин 7-О-неогесперидозид) – это флавоноид, выделенный из растений семейства цитрусовых, являющийся основным флавоноидом грейпфрута и обусловливающий его горьковатый вкус [1].

Нарингин обладает рядом фармакологических и терапевтических свойств [2–5], а также оказывает ингибирующее влияние на работу ферментов цитохрома P450, что приводит к изменению фармакокинетики широкого круга лекарственных стредств *in vivo* [6, 7]. Поэтому контроль содержания нарингина в различных объектах представляет актуальную задачу.

Нарингин является электроактивным соединением, что позволяет использовать для его определения вольтамперометрию. Тем не менее, число работ в этой области невелико по сравнению с другими природными фенольными соединениями.

В работе разработан новый химически модифицированный электрод на основе карбоксилированных многостенных углеродных нанотрубок и поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы для вольтамперометрического определения нарингина. Модификацию электродной поверхности ПАВами проводили *in situ*.

Оценено влияние природы и концентрации ПАВ в качестве со-модификатора электродной поверхности на отклик нарингина в условиях циклической вольтамперометрии на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 7,0. Установлено, что потенциалы окисления нарингина практически не изменяются в присутствии ПАВ независимо от их природы и концентрации (ниже критических концентраций мицеллообразования) за исключение неионогенного Triton X100, для которог регистрируется анодное смещение потенциала окисления. Токи окисления статистически достоверно увеличиваются для катионного и анионного ПАВ, что позволяет предполагать гидрофобные взаимодействия ПАВ с молекулами нарингина, обеспечивающими концентрирование аналита на электродной поверхности, что подтверждается данными по электроактивной площади поверхности модифицированных электродов и параметрами электроокисления нарингина. Максимальные токи окисления нарингина получены на электроде с анионным 100 мкМ додецилсульфатом натрия, который использовали в дальнейших исследованиях.

Варьирование pH фонового электролита и скорости сканирования потенциала в условиях циклической вольтамперометрии позволило установить, что нарингина необратимо (коэффициент анодного переноса равен 0,52) окисляется с участием одного электрона и одного протона с

образованием феноксильного радикала в кольце В и контролируется поверхностными процессами (поверхностная концентрации составляет 133 ± 3 пмоль/см^2).

Предложенный электрод, функционирующий в условиях дифференциальной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в среде буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 8,0, дает линейный отклик на нарингин в интервалах 0,75–25 и 25–100 мкМ. Предел обнаружения и количественного определения составляют 0,14 и 0,46 мкМ соответственно. Показана селективность отклика нарингина на разработанном электроде в присутствии 1000-кратных избытков K^+, Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, $NO3^-$, Cl^-, и SO_4^{2-}, 100-кратных избытков сахаридов, так как они электрохимически неактивны в рассматриваемом диапазоне потенциалов. Аскорбиновая, галловая и п-кумаровая кислоты, катехин, рутин и кверцетин окисляются при меньших потенциалах и не оказывают мешающее влияние.

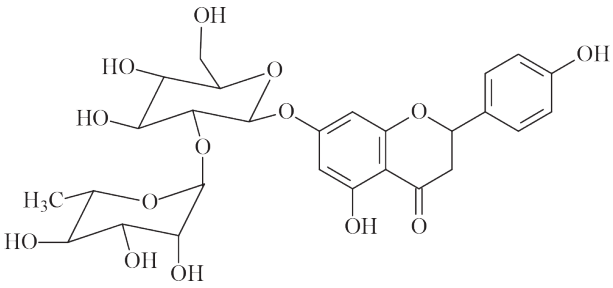


Рис. 1. *Структурная формула нарингина*

Разработанный способ апробирован на свежевыжатом и коммерческих грейпфрутовых соках. Полученные результаты хорошо согласуются с данными хроматографического определения.

Список литературы

1. *Guadagni D. G., Maier V. P., Turnbaugh J. G. // J. Sci. Food Agric., 1973. – V. 24. – № 10. – P. 1277–1288.*
2. *Chen R., Qi Q.-L., Wang M.-T., Li Q.-Y. // Pharm. Biol, 2016. – V. 54. – № 12. – P. 3203–3210.*
3. *Yi L., Ma S., Ren D. // Phytochem. Rev., 2017. – V. 16. – № 3. – P. 479–511.*
4. *Kim D. I., Lee S. J., Lee S. B., Park K., Kim W. J., Moon S. K. // Carcinogenesis, 2008. – V. 29. – № 9. – P. 1701–1709.*
5. *Singh D., Chander V., Chopra K. // Toxicology, 2004. – V. 201. – № 1–3. – P. 1–8.*
6. *Ueng Y. F., Chang Y. L., Oda Y., Park S. S., Liao J. F., Lin M. F., Chen C. F. // Life Sci., 1999. – V. 65. – № 24. – P. 2591–2602.*
7. *Kimura Y., Ito H., Ohnishi R., Hatano T. // Food Chem. Toxicol, 2010. – V. 48. – № 1. – P. 429–435.*

Подсекция 3.1 Теоретические и прикладные аспекты фармации и биотехнологии

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАБОЛИТОВ ЭНДОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ОРГАНИЗМА И КСЕНОБИОТИКОВ

К. А. Леонов[1,2], Д. А. Вишенкова[3], И. В. Золкина[1]

[1]ООО «ХромсистемсЛаб»
117246, Россия, г. Москва, Научный проезд 20, строение 2

[2]ООО «Инновационные фармакологические разработки»
634021, Россия, г. Томск, ул. Елизаровых 79/4

[3]ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30

В течение последних 10–12 лет в лабораториях чрезвычайно возросло использование масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Это связано с основными преимуществами методов: сверхвысокая чувствительность, точность количественного определения, уникальная специфичность, высокая скорость анализа. Основная доля ХМС в медицине приходится на определение биологически значимых соединений, отражающих физиологические состояния человека и наличие или возможности появления тех или иных заболеваний, характеризующих особенности их протекания. Современные клинические лаборатории решают с помощью ХМС не только рутинные задачи в диагностике, но и исследовательские, например, обнаружение новых биомаркеров.

Кровь, ее фракции (плазма, сыворотка) и моча выступают в роли основных биологических объектов в клиническом анализе.

Часто исследуют и другие физиологические жидкости – желчь, слюну, сперму. В определении микроэлементов используют волосы, ногти, фекалии.

В настоящей работе показано применение ВЭЖХ/МС для скрининга врождённых ошибок метаболизма у новорожденных путем анализа 48 аминокислот и ацилкарнитинов в крови, плазме и моче, позволяющего диагностировать более 30 различных заболеваний, включая ацидемии, аминоацидопатии, дефекты окисления жирных кислот.

Важнейшим медицинским показателем для людей обоих полов является стероидный профиль. Описаны современные приемы хромато-масс-спектрометрии и способы пробоподготовки, позволяющие достоверно определить более 20 стероидных гормонов и их метаболитов в сыворотке крови и слюне для ранней диагностики бесплодий, дисфункций коры надпочечников, задержек или ускорений полового развития, миом, эндометриоза, остеопороза и др. Анализ мочи и определение в ней эстрогенов и их метаболитов позволяет судить о бесплодии, гипогонадизме, некоторых онкозаболеваниях половых систем.

Для диагностики нейробластомы, ганглионевромы, феохромоцитомы и других опухолевых нейропатологий продемонстрирован высокочувствительный анализ плазмы крови и мочи на содержание катехоламинов и их метаболитов.

Представлен газохроматографический анализ с масс-спектрометрическим детектированием для определения более 40 органических кислот и их метаболитов в моче, с помощью которого оцениваются углеводный метаболизм, функции митохондрий и выявляются соответствующие заболевания – фибромиалгии, гипотонии, кардиомиопатии, нейтропении, анемии и др.

Детальный анализ (до 100 компонентов в одном анализе и до десятка диагностируемых заболеваний в одном образце) позволяет полностью избежать или снизить количество применяемых радиационных методов диагностики.

Невозможно обойтись без ХМС и в разработке новых лекарственных средств. На этапах доклинических и клинических испытаний она позволяет с высокой чувствительностью и специфичностью определять ксенобиотики и их метаболиты в сложных биоматрицах лабораторных животных и человека для решения вопросов фармакокинетики, фармакодинамики, биодоступности. На примере отражено ВЭЖХ/МС определение нового лекарственного средства для лечения болезни Паркинсона и нового препарата антиагреганта, а также идентификация и количественная оценка их метаболитов в плазме крови и моче.

Высокоспецифичный, точный и быстрый ХМС анализ большого количества образцов с высокой достоверностью и отсутствием помех от сопутствующих веществ делает метод незаменимым в ряде определений метаболитов эндогенных веществ организма и ксенобиотиков.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ГИБРИДНОГО БЕЛКА ГЛАРГИН-ИНСУЛИНА ИЗ КУЛЬТУРЫ *Escherichia coli*

В. Д. Аликова[1,2], Т. С. Герасимова[2], Д. А. Гусаров, А. П. Чернова[1]
Научные руководители – к.х.н. Д. А Гусаров; к.х.н., доцент А. П. Чернова

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, alikova@tpu.ru

[2]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, дом 9

Биосинтез рекомбинантного белка в культуре *Escherichia coli* часто связан с образованием белковых агрегатов *in vivo* в виде телец включения (ТВ) [1]. Образование телец включения внутри клетки защищает терапевтический белок от протеаз. Однако дальнейший процессинг, включающий солюбилизацию и рефолдинг белка из ТВ, может быть лимитирующей стадией эффективного производства биоактивного белка с использованием технологии рекомбинантных ДНК [2]. Как правило, тельца включения солюбилизируются при использовании высоких концентраций денатурантов, таких как мочевина или гидрохлорид гуанидина, вместе с восстановителем, таким как ДТТ или β-меркаптоэтанол [3]. Солюбилизация телец включения с использованием высоких концентраций хаотропов приводит к полному нарушению третичной структуры белка. Это в ряде случаев способствует мисфолдингу и агрегации целевых молекул. Потеря третичной структуры при солюбилизации и взаимодействие между денатурированными белковыми молекулами, приводящее к их агрегации, считаются основными причинами плохого извлечения биоактивных белков из телец включения [4].

Цель данной работы – исследование оптимальных условий солюбилизации гибридного белка гларгин-инсулина из культуры *Escherichia coli*.

Для работы был использован штамма инсулина на основе непатогенной *E. coli* BL21. В качестве хаотропного агента использовали мочевину в концентрации от 2 до 8 М, в качестве восстановителя дисульфидных связей – дитиотреитрол (ДТТ) с концентрацией от 0,1 до 10 mM.

Чтобы найти оптимальные для солюбилизации концентрацию хаотропного агента и диапазон pH, тельца включения суспендировали в водном буфере при различных значениях pH в присутствии возрастающих концентраций мочевины.

Тельца включения пасты гибридного белка (ГБ) с содержанием основного компонента 15 мг/мл суспендировали при значениях pH от 7 до 12 в воде очищенной. Растворимость (%) рассчитывали путем измерения концентрации солюбилизированного белка по методу Брэдфорда [5].

Для определения оптимального количества восстанавливающего агента тела включения растворяли в денатурирующем буфере с разным

количеством ДТТ. Поскольку максимальная солюбилизация была достигнута при pH 11,0 последующие исследования проводили при значении 11,0 ± 0,5. Анализ SDS-PAGE проводили на 15 % (масса/объем) акриламидном геле по методу Лэммли.

Заметное растворение гибридного белка было при увеличении pH с 9 до 12. Более высокая степень растворения наблюдалась при добавлении в раствор мочевины 4 М при pH 10–11. Дальнейшее возрастание концентрации мочевины не привело к увеличению солюбилизации. Резкое количественное уменьшение олигомеров наблюдалось с увеличением содержания ДТТ от 0,1 до 3 mM. Дальнейшее увеличение концентрации реагента не привело к видимым изменением, в связи с чем оптимальным для солюбилизации телец было принято значение 3,0 ± 0,5 мМ.

Список литературы

1. *Williams D. C., Van Frank R. M., Muth W. L., Burnett J. P. Cytoplasmic inclusion bodies in Escherichia coli producing biosynthetic human insulin proteins. Science, 1982; 215 : 687–9.*
2. *Sadana A. Review: Protein refolding and inactivation during bioseparation: Bioprocessing implications. Biotechnol Bioeng, 1995; 48 (5) : 481–9.*
3. *Marston F. A., Hartley D. L. Solubilization of protein aggregates. Methods Enzymol, 1990; 182 : 264–76.*
4. *Dill K. A., Shortle D. Denatured states of proteins. Annu Rev Biochem, 1991; 60 : 795–825.*
5. *Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Analytical biochemistry, 1976. – V. 72. – № 1–2. – С. 248–254.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БАКТЕРИЙ *Micrococcus luteus 1-и* НА ЁМКОСТЬ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ «ЭЛЕКТРОД-ЭЛЕКТРОЛИТ» МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Д. Ю. Амшеев, И. А. Топчий
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. В. Кашевский

Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1; rector@isu.ru

Изучение процессов адсорбции различных микроорганизмов играет большую роль в биотехнологии, и, в частности, при разработке и производстве биотопливных элементов – одной из наиболее перспективных областей альтернативной энергетики [1].

Для исследований подобных систем в последнее время часто используют спектроскопию электрохимического импеданса, большими преимуществами которой являются недеструктивность по отношению к адсорбированным микроорганизмам и возможность анализа при стационарном состоянии биотопливного элемента.

Таким образом, всё вышеперечисленное делает тему настоящей работы перспективной и актуальной задачей.

В качестве объектов исследования использовались стеклоуглеродный электрод (СУ) марки СУ-2000 и угольно-пастовый электрод (УПЭ) на основе графитового порошка и силиконовой жидкости в качестве связующего вещества. Рабочими растворами являлись модельная сточная вода (МСВ) с pH ≈ 7,7 и содержанием субстрата CH_3COONa равным 50 мг/дм^3, а также бактериальные суспензии *M. luteus 1-и* на основе МСВ с pH ≈ 8,8.

Полученные экспериментальные данные анализировались с помощью эквивалентных схем – последовательности идеализированных электрических элементов, которые обеспечивают такие же параметры выходного тока, как и исследуемая система.

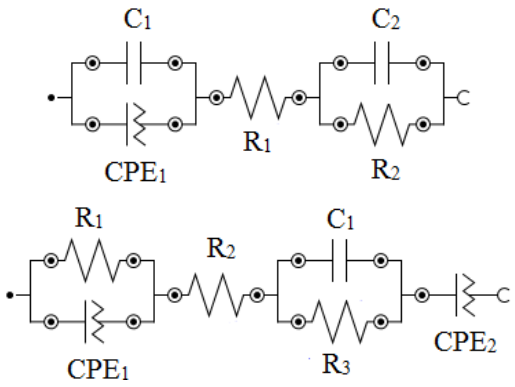


Рис. 1. *Эквивалентные схемы для СУ и УПЭ, в которой R –резисторы (сопротивления электролита и переноса заряда), C – конденсаторы (ёмкость ДЭС), CPE – элементы постоянной фазы*

Таблица 1.

	ΔE, мВ	C_1, нФ	C_2, нФ
СУ (МСВ + 5 мл суспензии *M. Luteus 1-и*)	0	136	355
	250	93,8	290
	500	92,7	364
	750	93,7	465
	1000	94,9	1660
	ΔE, мВ	C_1, нФ	
УПЭ (МСВ + 5 мл суспензии *M. luteus 1-и*)	0	11400	
	250	15800	
	500	13900	
	750	15600	
	1000	25400	

В работе были получены новые эквивалентные схемы, базирующиеся на уже использованных в литературных данных [2]:

Исследования показали, что ёмкость двойного электрического слоя (ДЭС) увеличивается при добавлении суспензии *M. luteus 1-и* для обоих электродных материалов, причем более значителен этот рост для УПЭ ввиду его более развитой пористой поверхности. Также прослеживается зависимость ёмкости от потенциала поляризации ΔE.

Известно, что при адсорбции бактерий ёмкость ДЭС пропорциональна толщине слоя клеток в биоплёнке [2], что подтверждается в этой работе.

Таким образом, было изучено влияние состава электрода и заряда его поверхности на межфазную границу при процессе адсорбции бактерий *M. luteus 1-и*.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-54-12022.

Список литературы

1. *Grieshaber D., MacKenzie R., Vörös J., Reimhult, E. // Sensors, 2008. – V. 8. – № 3. – P. 1400–1458.*
2. *Тарасов С. Е. Дисс. ... канд. хим. наук. – Пущино: ИБФМ РАН, 2018. – 150 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УРСОЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ ВОДЯНИКИ ЧЕРНОЙ, НА СОКРАТИТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ГЛАДКОМЫШЕЧНЫХ КЛЕТОК

Е. А. Безверхняя[1,2], С. В. Гусакова[2], В. С. Гусакова[2], М. В. Белоусов[1,2]
Научный руководитель – д.ф.н., профессор ИШХБМТ НИ ТПУ М. В. Белоусов

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

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2, yekaterinabezv@mail.ru

Введение

Шикша (лат. *Empetrum nigrum L.*) известна в традиционной медицине в качестве средства для терапии параличей, эпилепсии и нейродегенеративных патологий. Ряд экспериментальных данных подтверждает наличие противоэпилептической активности липофильных фракций, выделенных из водяники черной на моделях патологии. Углубленный фитохимический анализ установил, что пентациклические тритерпено-

иды являются основной составляющей фармакологически активной фракции. Урсоловая кислота является доминирующим компонентом фракции. Согласно литературным данным урсоловая кислота обладает противосудорожным и нейропротективным действием, и является потенциальными лекарственными кандидатом для лечения эпилепсии и нейродегенеративных заболеваний [1]. На сегодняшний день механизмы противосудорожного и нейропротективного действия урсоловой кислоты экспериментально не установлены, что и являлось целью данного исследования.

Методика эксперимента

Дизайн исследования включал биоинформационный анализ, выявивший аффинность урсоловой кислоты к потенциалзависимым Na^+– каналам. Для экспериментального подтверждения данной гипотезы было проведено исследование влияния урсоловой кислоты, выделенной из водяники черной, на сократительную активность гладкомышечных клеток аорты крысы на модели гиперкалиевой деполяризации мембраны по методике, описанной Смаглий Л. В. и соавт. [2].

Результаты и обсуждение

При добавлении урсоловой кислоты в концентрациях 0,001–100 мкМ на фоне сокращения, вызванного аппликацией гиперкалиевого раствора, наблюдалось снижение амплитуды гиперкалиевого сокращения сосудистых гладкомышечных сегментов. Установлено, что урсоловая кислота оказывает более выраженный вазорелаксирующий эффект на сокращение, вызванное гиперкалиевой деполяризацией мембраны гладкомышечных клеток аорты, чем карбамазепин.

Уменьшение механического напряжения свидетельствует о том, что из-за инактивации натриевых каналов прекращается активный транспорт ионов кальция, нарушается работа натрий-калиевой АТФазы, необходимых для повторного сокращения гладкомышечных клеток.

Список литературы

1. *Bezverkhniaia E. A., Ermilova E. V., Kadyrova T. V., Krasnov E. A., Brazovskii K. S., Ponkratova A. O., Luzhanin V. G., Belousov M. V. Phytochemistry, ethnopharmacology and pharmacology of the genus Empetrum: A review // Advances in Traditional Medicine, 2021. – P. 1–14. – DOI: 10.1007/s13596-021-00612-4.*
2. *Смаглий Л. В., Рыдченко В. С., Гусакова С. В., Голованов Е. А., Чибисов Е. Е., Горяинова А. М., Носарев А. В. Роль хлорной проводимости мембраны в действии АТФ на сосуды большого и малого круга кровообращения // Крымский журнал экспериментальной и клинической медицины, 2018. – Т. 8. – № 4. – С. 34–41.*

ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧНОСТИ ПРОИЗВОДНОГО ВЕРДАЗИЛЬНОГО РАДИКАЛА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ РАЗНЫМИ ДЛИНАМИ ВОЛН

Е. С. Бердинская
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Плотников
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, liza_567@mail.ru

Онкологические заболевания одна из лидирующих причин смертности в мире [1]. Применение фотосенсибилизаторов в рамках фотодинамической терапии является распространенным методом борьбы с раком. Создание новых фотосенсибилизаторов – актуальная задача, для решения которой требуются новые перспективные соединения. Алкилвердазилы [2], разрабатываемые на базе Томского политехнического университета, имеют перспективы для применения в борьбе с раком. Цель работы – оценка цитотоксичности алкилвердазила на раковой клеточной культуре при облучении с разными длинами волн.

В данной работе оценивалась цитотоксичность алкилвердазила (Рис. 1) в следующих концентрациях, мкг/см^3: 100, 50, 25, 12, 6 и 3. Перед внесением в клеточную культуру MCF-7 частицы растворялись в ДМСО. Линия клеток MCF-7 получается из инвазивной аденокарциномы про-

Таблица 1. Оценка жизнеспособности клеток MCF-7 под воздействием частиц алкилвердазила

С, мкг/см³	Жизнеспособность, %		
	Без облучения	При облучении (λ=365 нм)	При облучении (λ=405 нм)
100	94	91	55
50	87	87	51
25	87	83	44
12	80	82	40
6	80	81	49
3	80	81	57
0 (контроль)	100	94	84

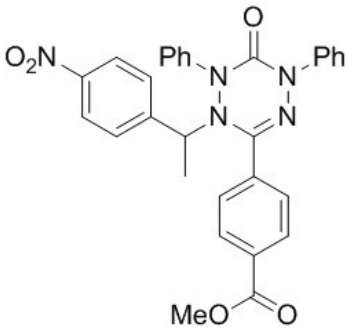


Рис. 1. *Структурная формула алкилвердазила*

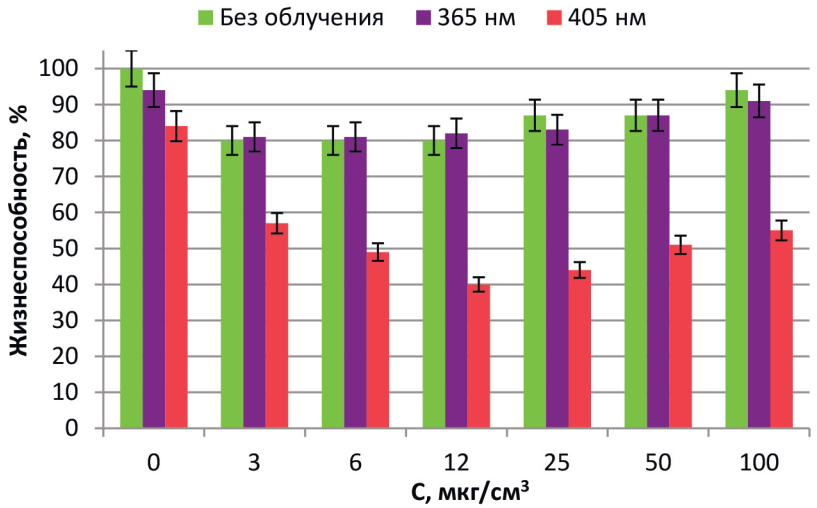


Рис. 2. *Результаты жизнеспособности культуры клеток MCF-7 под воздействием частиц алкилвердазила при облучении*

токов молочной железы человека и широко применяется для исследований *in vitro*.

Исследуемые частицы подвергались излучению в течение 40 мин с целью распада алкилвердазила на радикалы. Для исследования были выбраны две длины волны: 365 нм, соответствующая УФ-излучению, и 405 нм, близкая к нижней границе видимого излучения.

Для оценки цитотоксичности алкилвердазила в данной работе применялся резазуриновый (аламаровый) метод. Питательная среда ДМЕМ с клетками MCF-7 служила положительным контролем. Оптическая плотность растворов оценивалась при 570 нм и 620 нм. Рассчитывалась жизнеспособность культуры клеток по усредненному значению оптической плотности нескольких параллелей.

На представленных материалах (Табл. 1, Рис. 2) присутствует значительное отличие между показателями жизнеспособности клеток MCF-7, подвергшихся воздействию алкилвердазила, облученного при 365 и 405 нм, что подтверждает фотосенсибилизирующее действие изученного вещества.

Аламаровый тест показал, что исследуемое производное алкилвердазила не оказывает токсического действия на культуру MCF-7 без облучения и при облучении с длиной волны 365 нм. Уменьшение жизнеспособности клеток до 40 % наблюдается при воздействии излучения с длиной волны 405 нм, что свидетельствует об активации соединения.

Список литературы

1. *Roser M., Ritchie H. // Our World in Data, 2018. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ourworldindata.org/causes-of-death (Дата обращения: 21.02.2022).*
2. *VotkinaaDarya E. Kinetic investigation of thermal and photoinduced homolysis of alkylatedeverdazyls / Darya E. Votkina and etc. // Physical Chemistry Chemical Physics, 2020.*

КОНТРОЛЬ СПЕЦИФИЧНОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ КОНЪЮГАТА АФФИБОДИ ZHER2-$(G_3S)_3$-ABD-DM1 С HER-2 ЭКСПРЕССИРУЮЩЕЙ КЛЕТОЧНОЙ ЛИНИЕЙ SCOV3 *in vitro*

В. В. Боденко

Научный руководитель – д.фарм.н., профессор М. В. Белоусов

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, bodenkovitalina@gmail.com

Лечение HER2-экспрессирующих опухолей остается неудовлетворенной клинической потребностью. Таргетные фармацевтические лекарственные препараты повышают избирательность и эффективность лечения. Мишенью для данного таргетного препарата является HER2. В качестве нацеливающего агента использовались «альтернативные каркасные белки» (АКБ) или «скаффолды», являющееся белковым каркасом, состоящим из видоизмененных аминокислотных остатков или их последовательностей. Мы исследовали потенциал представителя скаффолдов, молекулы аффибоди (*Affibody, Inc.*), нацеленной на HER2 – ZHER2: 2891, конъюгированный с цитотоксическим агентом, производным майтанзина MC-DM1, антимитотическим агентом, активным только в быстроделящихся опухолевых клетках [1]. Альбумин связывающий домен (ABD) использовался для увеличения периода полувыведения препарата и снижения накопления токсичности в почках [2]. Использование разрабатываемого конъюгата может позволить получить широкое терапевтическое окно за счет резкого снижения системной токсичности по сравнению с классической химиотерапией [1].

Целью работы является оценка специфичности связывания конъюгата с HER-2 экспрессирующей клеточной линией рака яичника SCOV3 *in vitro*. В качестве объекта исследования использовали конъюгат ZHER2-$(G_3S)_3$-ABD-DM1.

Материалы и методы. Клеточная линия SKOV3 культивировалась во влажном инкубаторе с 5 % CO_2 при 37 °C в среде RPMI (*Biochrom*, Берлин, Германия), содержащей 10% фетальной бычьей сыворотки (FBS) (Merck, Дармштадт, Германия), 2 мМ L-глутамина, 100 МЕ/мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина (*Biochrom*, Берлин, Германия). Для измерения активности использовался автоматизированный гамма-спектрометр с NaI(TI) детектором (1480 Wizard, Wallac, Финляндия). За сутки до эксперимента клетки высевали в чашки Петри диаметром 3 см ($1 \cdot 10^6$ клеток на чашку) в количестве 3 чашек Петри на группу. Для насыщения HER-2 рецепторов к одной группе клеток добавляли 100-кратный избыток немеченого ZHER2-$(G_3S)_3$-ABD-DM1 (200 нМ) в культуральной среде, а ко второй группе добавляли равный объем среды. После 30 минут инкубации при комнатной температуре добавляли радиоактивно меченый раствор ^{99m}Tc-ZHER2-$(G_3S)_3$-ABD-DM1 в конечной концентрации 2 нМ. Через 6 ч инкубации при комнатной температуре среду собирали, клетки промывали раствором фосфатно-солевого буфера и добавляли трипсин для открепления клеток. Суспензию клеток собирали, измеряли радиоактивность клеток и среды для расчета процента радиоактивности, связанной с клетками [1].

Результаты исследования показали, что связывание меченых радиоактивным изото-

Рис. 1. *Специфичность связывания ZHER2-$(G_3S)_3$-ABD-DM1 с клеточной линией SCOV3 in vitro*

пом конъюгатов с клетками было значительно снижено ($p<0,05$) в группах, где после предварительной инкубации доступные рецепторы HER2 были заблокированы (рис. 1). Таким образом, конъюгат аффибоди ZHER2-$(G_3S)_3$-ABD-DM1 связывается с высокой специфичностью с HER-2 экспрессирующими клеточной линией SCOV3 *in vitro*.

Работа выполнена по гранту «Разработка таргетных молекул на основе каркасных белков для диагностики и терапии злокачественных новообразований: тераностический подход» в рамках реализации соглашения между Министерством науки и высшего образования РФ и ТПУ №075-15-2019-1925 на базе Университета Уппсалы, г. Уппсала, Швеция.

Список литературы

1. *Haozhong Ding. Affibody-Derived Drug Conjugates Targeting HER2: Effect of Drug Load on Cytotoxicity and Biodistribution // Pharmaceutics, 2021. – V. 13. – № 430. – P. 1–17.*
2. *Yin W. The Influence of Domain Permutations of an Albumin-Binding Domain-Fused HER2-Targeting Affibody-Based Drug Conjugate on Tumor Cell Proliferation and Therapy Efficacy // Pharmaceutics, 2021. – V. 3. – № 11. – P. 1974.*

ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РЯДА ГОМЕОПАТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В ОТНОШЕНИИ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА

О. Ю. Боткина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Плотников
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ol.botkina@yandex.ru

Гомеопатия была открыта С. Ганеманом более 200 лет назад и до сих пор популярна во многих странах мира как альтернативный (комплементарный) метод лечения широкого спектра заболеваний, включая рак [1]. Однако данные об эффективности гомеопатии и возможных механизмах ее действия вызывают много научных споров.

В первичных исследованиях клеточные модели *in vitro* широко используются для оценки прямого цитотоксического действия различных веществ. Публикаций, посвященных изучению цитотоксичности гомеопатических препаратов в отношении культур раковых клеток, на сегодняшний день немного [2, 3]. Так, в работе [3] показано цитотоксическое действие гомеопатического препарата *Hydrastis* на клетки MCF-7 гормонозависимого рака молочной железы.

Целью настоящей работы явилась сравнительная оценка цитотоксического действия гомеопатических лекарственных средств (ГЛС) на культуры опухолевых клеток.

Изучались следующие препараты: Желтокорень (*Hydrastis canadensis*), Болиголов (*Conium maculatum*) и Карцинозинум (*Carcinosinum*) – нозод, полученный из клеток рака молочной железы. Данные ГЛС были приготовлены в соответствии со стандартами фармакопеи РФ. Они представляют собой лактозные шарики с нанесенным на них лекарственным веществом в различных разведениях: 3С (12С в случае Карцинозинума) и 1000С.

В качестве модельной системы *in vitro* использовались клеточные линии рака молочной железы человека (MDA-MB-231), рака простаты (PC-3), а также иммортализованную линию Т-лимфоцитов человека (*Jurkat*).

Оценка жизнеспособности клеток после воздействия исследуемых препаратов проводилась с помощью стандартного МТТ-теста. Оптическую плотность образцов измеряли при длине волны 570 нм (контрольные значения измеряли при длине 620 нм) на спектрофотометре Multiscan FS (ThermoFisher). Жизнеспособность клеток рассчитывали как процент значения поглощения образца по сравнению с нормализованным значением поглощения контроля без воздействия препарата.

Для исследования влияния гомеопатических препаратов на индукцию апоптоза и оценки варианта клеточной гибели использовали лимфобластную клеточную линию *Jurkat*. Состояние клеток учитывали методом проточной цитофлуориметрии, подсчитывая количество

жизнеспособных клеток. Сравнительная оценка цитотоксического и апоптоз-индуцирующего действия не выявила существенных различий в жизнеспособности опухолевых клеток в группах, подвергавшихся воздействию гомеопатических препаратов, между собой и в сравнении с контрольной группой (Рис. 1).

Таким образом, результаты, полученные *in vitro*, свидетельствуют об отсутствии прямого цитотоксического действия у исследуемых ГЛС в отношении выбранных нами клеточных культур. Однако это не позволяет сделать окончательный вывод об отсутствии эффектов этих препаратов in vivo, так как они могут зависеть от параметров целостного живого организма, учесть которые в полной мере не представляется возможным.

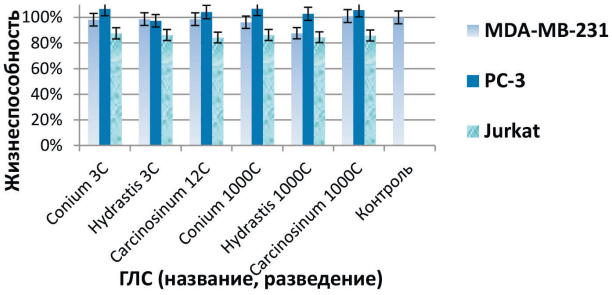


Рис. 1. *Влияние гомеопатических препаратов на жизнеспособность опухолевых клеток человека*

Список литературы

1. *Frass M., Lechleitner P., Gründling C., Pirker C., Grasmuk-Siegl E., Domayer J., Hochmair M., Gaertner K., Duscheck C., Muchitsch I., Marosi C., Schumacher M., Zöchbauer-Müller S., Manchanda R. K., Schrott A., Burghuber O. // Oncologist, 2020. – 25. – 12. – e1930–e1955.*
2. *MacLaughlin B. W., Gutsmuths B., Pretner E., Jonas W. B., Ives J., Kulawardane D. V., Amri H. // Integr. Cancer Ther, 2006. – 5. – 4. – 362–72.*
3. *Khan S., Nayak D., Khurana A., Manchanda R. K., Tandon C., Tandon S. // Homeopathy, 2020. – 109. – 4. – 198–206.*

АМОРФНАЯ ФАЗА ПОМОГАЕТ НАХОДИТЬ НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ ФОРМЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Н. А. Васильев
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лаборатории «Физическая химия лекарственных соединений» Г. Л. Перлович

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН
153045, nikitavasilev1995@mail.ru

Более 40 % лекарств, представленных на рынке, обладают плохой растворимостью в водных средах организма и плохой проницаемостью через биологические мембраны. Соответственно, необходимо принимать большие дозы препарата, для достижения терапевтического эффекта, что негативно сказывается на ослабленном организме и приводит к избыточным побочным эффектам. Одним из перспективных путей решения данной проблемы является аморфизация. В качестве объекта исследования был выбран антигельминтный препарат флюбендазол. Как и все бензимидазолы он является плохо растворимым антигельминтным препаратом.

С помощью методов лиофилизации и механоактивации нами была получена аморфная форма флюбендазола. Однако, при исследовании процессов растворения аморфной формы и исследование стабильности при различной влажности было обнаружено, что аморфная форма кристаллизуется в новую полиморфную форму флюбендазола. Стоит отметить, что поиск полиморфов проводился нами ранее. Однако, большой набор экспериментальных методик, таких как кристаллизация из расплава, из раствора и суспензирование в большом количестве органических и водно-органических смесей не позволил обнаружить новую полиморфную модификацию. Новая форма была подтверждена с помощью дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной спектроскопией (ИК). Полученная нами новая полиморфная модификация флюбендазола показывает улучшенные характеристики растворения и проницаемости по сравнению и исходной формой. Таким обра-

зом, исследование аморфной формы антигельминтного препарата флюбендазола привело нас к новой полиморфной модификации, которая оказывается более предпочтительна, чем исходная коммерческая форма. Ссылки на литературу [1, 2].

Список литературы

1. *Thayer A. M. Finding solutions // Chemical & Engineering News, 2010. – V. 88. – № 22. – P. 13–18.*
2. *Voronin A. P., Vasilev N. A., Surov A. O., Churakov A. V., & Perlovich G. L. (2021). Exploring the solid form landscape of the antifungal drug isavuconazole: crystal structure analysis, phase transformation behavior and dissolution performance. CrystEngComm, 23 (48), 8513–8526.*

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ НАРУЖНОГО ПРИМЕНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГРАМИЦИДИН С

И. С. Ватлин[1,2], А. А. Дранников[2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор, директор ИШХБМТ М. Е. Трусова

[1]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Vatlin.i@mail.ru

[2]АО «Производственная фармацевтическая компания Обновление»
630096, Россия, г. Новосибирск, ул. Станционная 80

Одно из часто встречаемых заболеваний кожи с основным симптом нагноение – это пиодермия, бактериальное заболевание возбудителем которой являются *Staphylococcus spp.*, *Streptococcus spp.* и др. С каждым годом устойчивость патогенов к антибиотикам возрастает. Антимикробные пептиды – привлекательные кандидаты для разработки лекарственных средств. Одним из пептидов с сильными антибактериальными свойствами, а также специфическим механизмом действия является Грамицидин С [1].

В качестве одного из препаратов для лечения пиодермии зарегистрирован лекарственный препарат Грамицидин С, концентрат для приготовления раствора для местного и наружного применения спиртовой 2 %. Концентрат, раз-

Таблица 1. Составы исследуемых композиций

№ Образца / Наименование	Количество компонентов, масс. %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Грамицидин С	0,02							
гипромеллоза Е6	12,0	12,0	–	–	–	–	–	–
гипромеллоза Е50	–	–	12,0	12,0	–	–	–	–
гипромеллоза К15М	–	–	–	–	2,0	2,0	–	–
гипромеллоза К100М	–	–	–	–	–	–	2,0	2,0
полиэтиленгликоль 400	3,5	–	3,5	–	1,0	–	1,0	–
полиэтиленгликоль 4000	–	3,5	–	3,5	–	1,0	–	1,0
полисорбат 80	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Вода	до 100 %							
Характеристика: Показатель качества «Описание»								
Тонкая пластинка круглой формы, прозрачная, без посторонних включений	Соотв.	Не соотв. Непрозрачная	Не соотв. Включ.	Не соотв. Непрозрачная.	Не соотв. Непрозрачная	Не соотв. Шерохов	Не соотв. Шерохов	Не соотв. шерох.

бавленный 70 % спиртом этиловым в сто раз, затем наносится на кожу по 2–3 раза в сутки для лечения [2]. Альтернативной для создания лекарственной формой для местного применения являются пленки [3].

Целью данной работы являлся подбор вспомогательных веществ для получения пленок на основе грамицидина С для лечения заболеваний кожи при пиодермии.

В качестве объекта исследования использовали грамицидина С дигидрохлорид (ТУ 9348-023-47509455-2012, АО «ПФК Обновление», Россия), вспомогательные вещества – гипромеллоза, EP/USP (Ashland Inc, США), полисорбат-80, EP/NF (Croda International plc, Великобритания), полиэтиленгликоль EP/USP (Clariant Produkte GmbH, Германия) и вода очищенная (ГФ РФ XIV, ФС.2.2.0020.18). По литературным данным и экспериментально полученным, определены составы для отработки технологии, которые отражены в таблице 1. Получение пленок проводили по методу литья, после высушивали до постоянной массы под вакуумом в течение 24 часов при температуре 50±2 °С в сушильном шкафу (VAC-24, Китай). Поверхности образцов были исследованы на наличие неровностей с использованием оптического микроскопа (Phenix XSP-36, Россия).

В результате проведенной работы был подобран оптимальный состав вспомогательных веществ. Наиболее перспективным пленкообразователем на основе гидроксипропилметилцеллюлозы является гипромеллоза Е6. Полученный результат позволяет проводить дальнейшую разработку новой лекарственной формы Грамицидина С для местного применения.

Список литературы

1. *Lei J. et al. // American journal of translational research, 2019. – V. 11. – № 7. – P. 3919.*
2. *Государственный реестр лекарственных средств. Грамицидин С. Доступно по ссылке: https://grls.rosminzdrav.ru/grls.aspx-?s=%D0%B3%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%B8%D1%86%D0%B8%D0%B4%D0%B8%D0%BD&m=mnn. Ссылка активна на 12.12.2021.*
3. *Di Martino A. et al. // International journal of biological macromolecules, 2019. – V. 140. – P. 1183–1193.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ И ОБЩЕЙ ЗОЛЬНОСТИ В ПЛОДАХ РАСТЕНИЙ РОДА *Rubus L.*

А. В. Головин
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИЖС Я. В. Веремейчик

Институт живых систем
ФГАОУ ВО Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта
г. Калининград, ул. Университетская, 2, abisls@kantiana.ru

Плоды многих ягодных культур, используемые в народной медицине, содержат широкий спектр биологически активных веществ, которые обуславливают фармакологическую ценность. Так, минеральные вещества, в их числе макроэлементы, играют важную роль в питании: оказывают влияние на коллоидные свойства белковых молекул, поддерживают нормальное протекание физиологических процессов и постоянное осмотическое давление в клетках.

Целью настоящей работы является определение ряда макроэлементов и общей зольности в замороженных плодах малины и ежевики, находящихся в розничной продаже в торговых сетях г. Калининграда: 1) плоды малины быстрозамороженные «Всегда пожалуйста!»; 2) плоды малины быстрозамороженные «SPAR»; 3) малины замороженные «Экстра класс»; 4) плоды ежевики быстрозамороженные «1 класс»; 5) плоды ежевики быстрозамороженные «Hortex»; 6) плоды ежевики замороженные, произраставшие на приусадебном участке на территории пос. Долгоруково Калининградской области.

Определение ряда макроэлементов проводили методом капиллярного электрофореза при помощи системы «Капель-105/105М» («Люмэкс», СПб, Россия) с использованием капилляра L=60 см, ID=75 мкм при напряжении +25 кВ, температуре 20 °С (ввод пробы при 150 мбар·с, детектирование при 267 нм). В качестве ведущего электролита выступала смесь бензимидазола, винной кислоты и 18-краун-6. Опре-

Таблица 1. Общая зольность и содержание макроэлементов

	Образец	K, %	Na, %	Mg, %	Ca, %	Зольность, %
Плоды малины	1	1,01±0,20	0,06±0,01	0,18±0,04	0,31±0,06	2,98±0,27
	2	0,76±0,15	0,06±0,01	0,13±0,03	0,74±0,15	2,26±0,18
	3	0,92±0,18	0,05±0,01	0,14±0,03	0,57±0,11	2,54±0,11
Плоды ежевики	4	0,72±0,14	0,04±0,01	0,16±0,03	0,45±0,09	2,55±0,16
	5	0,92±0,18	0,05±0,01	0,38±0,08	0,78±0,16	2,83±0,07
	6	0,84±0,17	0,10±0,02	0,10±0,02	0,47±0,09	2,48±0,08

Таблица 2. Сравнительная характеристика содержания макроэлементов с суточными нормами

Средние значения содержания макроэлементов в исследованных образцах, мг/100 г воздушно-сухого продукта				
	K	Na	Mg	Ca
Плоды малины	900	60	150	540
Плоды ежевики	830	60	210	570
Рекомендуемые суточные нормы, мг [1]	4500–4700	1000–1500	300–450	1000–1200

деление и статистическую обработку данных производили согласно ГОСТ Р 56374-2015.

Определение общей зольности проводили согласно ОФС.1.2.2.2.0013.15 в трехкратной повторности. Обработка данных проводилась по критерию Стьюдента при p=0,95. Результаты проведенных анализов приведены в Таблице 1, а их сравнительная характеристика со среднесуточными нормами в Таблице 2.

На основании представленных результатов необходимо сделать вывод о том, что общая зольность плодов малины и ежевики варьируется в пределах 2,20–3,00 %. Важно отметить, что для плодов малины регламентируется показатель «общая зольность», который не должен превышать 3,5 % согласно ГОСТ 3525-75. Для плодов ежевики государственного стандарта не было обнаружено.

На основании Таблицы 2 можно полагать, что замороженные плоды малины и ежевики являются богатыми источниками макроэлементов, необходимых для поддержания нормальной жизнедеятельности человеческого организма.

Список литературы

1. *http://cgon.rospotrebnadzor.ru/.*

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОНОВЫХ КИСЛОТ И ОБЩИХ УГЛЕВОДОВ В ПОЛИСАХАРИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ *Saussurea salicifolia L.*

Е. И. Гулина[1], Ю. В. Шабанова[1,2], А. Н. Савельева[1]
Научный руководитель – д.фарм.н., заведующий кафедрой фармацевтического анализа М. В. Белоусов

[1]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.7

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

Введение. Одним из ключевых моментов в получении биологически активных веществ является процесс экстракции. Подбор оптимальных условий экстракции позволит получить целевой продукт с высокими выходом, чистой и степенью биологической активности. Установлено, что полисахаридные комплексы (ПСК), выделенные из растений рода *Saussurea* при раз-

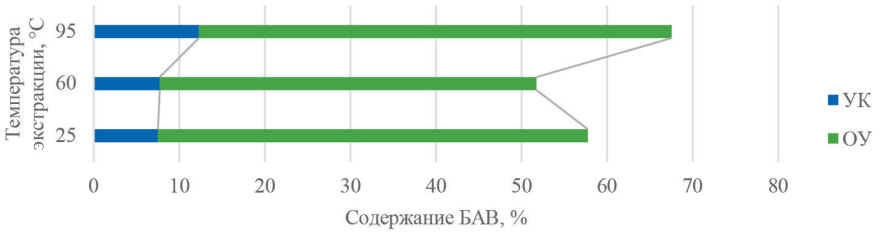


Рис. 1. *Количественное содержание УК и ОУ в ПСК, полученных из Saussurea salicifolia L.*

ных pH обладают иммунотропной активностью, значительно усиливают продукцию оксида азота, однако в разной степени содержат примесь эндотоксина [1]. Это может быть обусловлено разными физико-химическими параметрами извлекаемых ПСК. Кроме того, имеются данные, что иммунотропная активность может быть обусловлена наличием кислых полисахаридов (полиуронидов) [2].

Цель исследования. Изучение количественного содержания уроновых кислот (УК) и общих углеводов (ОУ) в полисахаридных комплексах, выделенных из *Saussurea salicifolia L.*

Материалы и методы. Объект исследования – воздушно-сухая надземная часть *Saussurea salicifolia L.* (сырье предоставлено доцентом кафедры ботаники ТГУ Шуруповой М. Н. (место сбора – Ширинский район, Иткуль, 2020 год).

Методика выделения ПСК. Навеску измельченного и просеянного сырья однократно экстрагировали водой очищенной, подкисленной хлороводородной кислотой до pH=2 при температуре 25, 60 и 95 °С (гидромодуль – 1:50, время экстракции 3 часа). Экстракт фильтровали через бумажный фильтр под вакуумом. Полученный фильтрат концентрировали на ротационном испарителе, концентрат приливали к спирту этиловому 96 % (1:4). Осадок отстаивали при 4 °С 12 часов, центрифугировали, осадки растворяли в воде очищенной, снова центрифугировали, диализировали в течение 48 часов против воды очищенной. Диализаты замораживали и лиофилизировали.

Определение содержания УК в ПСК

Количественное содержание УК определяли фенол-серным методом в модификации на спектрофотометре (СФ-2000, Россия) с использованием калибровочного графика, построенного для галактуроновой кислоты. Для этого проводили кислотный гидролиз ПСК, к гидролизату прибавляли 3,5-диметилфенол и определяли оптическую плотность растворов при длинах волн 400 и 450 нм.

Определение содержания ОУ в ПСК

Количественное содержание ОУ определяли фенол-сернокислым методом при длине волны 480 нм на спектрофотометре (СФ-2000, Россия) с использованием калибровочного графика, построенного для глюкозы.

Результаты. Установлено, что наибольшее количество УК содержится в ПСК, полученных при температуре 95 °С, разница в количестве УК в ПСК, полученных при температурах 25 и 60 °С, статистически не значима.

Содержание ОУ можно выразить следующей зависимостью: ПСК 95 °С > ПСК 25 °С > ПСК 60 °С.

Выводы. ПСК, полученные из *Saussurea salicifolia L.* экстракцией водой очищенной с pH=2 различаются по содержанию УК и ОУ, что свидетельствует о наличии влияния температуры экстракции на состав и структуру целевых комплексов.

Список литературы

1. *Лигачёва А. А., Гулина Е. И., Шабанова Ю. В., Трофимова Е. С., Кривощеков С. В., Гуркин Н. В., Шерстобоев Е. Ю., Данилец М. Г., Белоусов М. В. // Разработка лекарственных средств – традиции и перспективы, 2021. – С. 222–224.*
2. *Моисеева Г. Ф. // Фармация, 1992. – № 2. – С. 4–8.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БАВ ГИДРОФИЛЬНОГО ХАРАКТЕРА В КОРЕ И ПОБЕГАХ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ

А. А. Гуренкова, А. П. Чернова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, aag122@tpu.ru

Нерациональное использование сырья, а именно переработка лишь плодов облепихи крушиновидной становятся давлением для биосферы – ведет к загрязнению отходами и снижению продуктивности использования ресурсов. В работе [1] показано, что кора и побеги растения богаты БАВ и также как и плоды могут быть использованы в фармацевтической промышленности.

Целью работы является качественное и количественное определение содержания комплекса БАВ гидрофильного характера.

Для исследования была взята смесь коры и побегов облепихи крушиновидной, выращенной на территории Алтайского края. В качестве биологически активных веществ были выбраны вещества гидрофильной природы, а именно флавоноиды и дубильные вещества, которые обладают гастрозащитным действием и представляют интерес для медицины.

Исследование проводили используя водный и 70 %-спиртовой экстракты. Для приготовления экстрактов взвешивали 1,0 г растительного сырья, помещали в колбу со шлифом и добавляли 20 мл экстрагента. Нагревали при слабом кипении в течение 3-х часов с обратным холодильником. Затем производили фильтрацию.

Обнаружение флавоноидов в растительном сырье проводили с помощью качественных реакций: с 2 % спиртовым раствором хлорида алюминия, с реактивом Вильсона, с 1 % раствором ванилина в концентрированной соляной кислоте [2]. Качественное содержание флавоноидов оценивали по изменению окраски, полученные результаты приведены в таблице 1.

Идентификацию флавоноидов проводили на хроматографических пластинках типа «Сорбфил» с УФ-детектированием методом нормально-фазной тонкослойной хроматографии в двух- и трехкомпонентных подвижных фазах: н-бутанол – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 5) и ледяная уксусная кислота – вода (15 : 85). В качестве стандартного образца флавоноидов был использован катехин. После хроматографирования и высушивания пластинку обрабатывали хромогенными реактивами и наблюдали свечение и окраску пятен в УФ-свете.

Количественное определение суммы окисляемых веществ было произведено методом титрования с предварительным окислением перманганатом калия. В качестве индикатора была выбрана индигосульфокислота [1].

Таким образом, в водном и спиртовом экстрактах коры и побегов облепихи крушиновидной были обнаружены ценные биологически активные липофильные вещества в широком диапазоне концентраций, которые могут найти применение в косметической и фармацевтической промышленности.

Таблица 1. Качественное содержание флавоноидов в водном и спиртовом экстракте из смеси коры и побегов облепихи крушиновидной

Реактив	Водный экстракт	Спиртовой экстракт	Заключение о наличии флавоноидов
2 % $AlCl_3$ в спирте	желтое окрашивание, желто-зеленая флюоресценция	желтое окрашивание, желто-зеленая флюоресценция	Присутствуют
Реактив Вильсона	желтое окрашивание	желтое окрашивание	
1 % ванилин в HCl (конц.)	ярко-малиновое окрашивание	малиновое окрашивание	

Список литературы

1. *Азарова О. В. Дисс. Кора и побеги облепихи крушиновидной – новый сырьевой источник биологически активных веществ канд. биологич. наук. – Барнаул: 1998. – 145 с.*
2. *Федосеева Г. М., Мирович В. М., Горячкова Е. Г. Фитохимический анализ растительного сырья, содержащего флавоноиды. – Иркутск: 2009. – 67 с.*

ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КАРОТИНОИДОВ ГАЛОБАКТЕРИЙ *Halobacterium salinarium*

М. Ю. Егоренко[1,2], М. А. Киселева[2], Г. Ф. Байгужин[2]
Научный руководитель – д.т.н., директор по науке Е. П. Гребенников[2]

[1]РГУ им. А. Н. Косыгина
119071, г. Москва, ул. Малая Калужская д. 1 om@rguk.ru

[2]АО «ЦНИТИ Техномаш»
121108, Россия, г. Москва, ул. Ивана Франко, д. 4 cnititm@cnititm.ru

Галобактерии *Halobacterium salinarum* – экстремальные галофилы, обитающие в средах с повышенным содержанием соли [1]. Основными каротиноидами галобактерий являются бактериоруберин и его производные. Наличие в молекуле бактериоруберина 13 сопряженных двойных связей способствует более эффективному, например, по сравнению с β-каротином (11 двойных связей), устранению гидроксильных радикалов и обеспечивает высокую антиоксидантную активность бактериоруберина [2].

Антиоксидантная активность – свойство каротиноидов ингибировать или предотвращать окислительные реакции в живых системах, которые могут являться причиной старения и участвовать в зарождении болезней. Антиоксидантную способность можно проанализировать спектроскопическими, хроматографическими, титриметрическими и другими методами.

Галофильные бактерии *Halobacterium salinarum* (штамм ЕТ 1001) выращивали на твердой питательной среде (ПС) следующего состава: дистилированная вода, хлорид натрия (25 %), сульфат магния (2 %), хлорид калия (0,2 %), цитрат натрия (0, 3 %), пептон (0,5 %), дрожжевой экстракт (0,1 %). Спустя 10 дней бактерии переносили в плоскодонную колбу на 0,5 л с жидкой ПС аналогичного состава, помещали колбу в шейкер-инкубатор Multitron и культивировали при 38 °С, 80 об/мин и постоянном освещении. При росте клеток происходило изменение цвета раствора с прозрачного на оранжево-красный. Рост галобактерий контролировали с помощью измерения оптической плотности. Полученную суспензию разделяли центрифугированием, после чего клеточную массу (КМ) сушили в термостате при 40 °С до постоянной массы.

Для определения содержания каротиноидов взвешивали 1 г измельченной в порошок КМ, помещали в плоскодонную колбу на 50 мл и добавляли 30 мл ацетона. Далее раствор перемешивали в течение 24 ч в темноте при комнатной температуре и отфильтровывали. Далее, по методике из Р 4.1.1672-03 спектрофотометрически определяли содержание каротиноидов в полученном экстракте. Спектр поглощения экстракта КМ представлен на рисунке 1. Общее содержание каротиноидов составило 17,0 мг %.

Для оценки антиокислительной активности (АО) каротиноидов галобактерий перманганат калия до обесцвечивания титровали поочередно кверцетином и экстрактом КМ, а также растворами β-каротина и токоферола. Значение АО определяли по формуле:

$$B = \frac{C_k V_k V_0}{V_x m}, \qquad (3)$$

где C_k – концентрация израсходованного кверцетина, V_k – объем кверцетина, V_0 – объем исследованного раствора, V_x – объем раствора, израсходованного на титрование, m – масса навески исследуемого объекта. Значения АО каротиноидов КМ, β-каротина и токоферола в пересчете на 1 мг каротиноидов составили 768,82 мг/г, 203,16 мг/г и 0,08 мг/г, соответственно.

Таким образом, каротиноиды галобактерий *Halobacterium salinarum* обладают большой антиоксидантной активностью, чем β-каротин и токоферол, что делает их перспективными для использования в косметике и БАД.

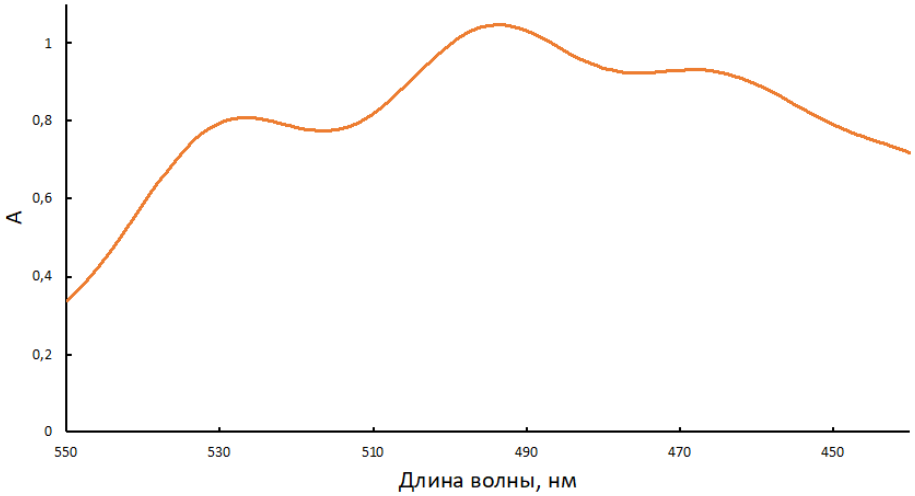


Рис. 1. *Спектр поглощения экстракта КМ в ацетоне*

Список литературы

1. *Mohammad Faezi Ghasemi, Abolfath Shodjai-Arani, Nasrin Moazami Optimization of bacteriorhodopsin production by Halobacterium salinarium PTCC 1685 // Process Biochemistry, 2008. – № 43. – P. 1077–1082.*
2. *Кошкарева К. А., Каленов С. В. Характеристика основного компонента экстремального галофильного сообщества из кристаллов соли озера Аликес –113 перспективного продуцента каротиноидов // Успехи в химии и химической технологии, 2016. – № 9. – С. 23–24.*
3. *Максимова Т. В., Никулина И. Н., Пахомов В. П., Шкарина Е. И., Чумакова З. В., Арзамасцев А. П.; Московская медицинская академия им. И. М. Сеченова. Способ определения антиоксидантной активности. Патент RU 2170930 C1, Заявл. 05.05.2000; Опубл. 20.07.2001.*

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К ПОЛУЧЕНИЮ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ В ВИДЕ ТРИАЗИНИЛАМИДОФОСФАТНЫХ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Т. Д. Жарков
Научный руководитель — к.х.н., с.н.с., зав. Лаборатории химии нуклеиновых кислот ИХБФМ СО РАН М. С. Купрюшкин

ФГБУН Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 8, timazharkov74@gmail.com

На сегодняшний день синтетические олигонуклеотиды являются востребованным и широко распространенным инструментом в различных областях молекулярной биологии. Они могут применятся как праймеры для ПЦР, молекулярные зонды для селективного детектирования последовательностей нуклеиновых кислот (НК) [1], и в частности в качестве терапевтических препаратов. Последнее направление сейчас активно развивается – организацией FDA (Food & Drug Administration) уже одобрено более 10 препаратов на основе олигонуклеотидов для лечения различных заболеваний, и более 40 находятся на различных стадиях клинических испытаний [2]. Следует отметить, что все одобренные препараты представляют собой модифицированные олигонуклеотиды. Модификации в их составе призваны решать ряд задач, возникающих при использовании природных молекул олигонуклеотидов в качестве лекарственных препаратов. К таким задачам относятся увеличение селективности биораспределения в организме, повышение химической и ферментативной стабильности препарата, снижение токсичности

для клеток, а также, что немаловажно, улучшение проникновения препарата через мембраны клеток и биологические барьеры. Совокупность перечисленных свойств формирует терапевтический потенциал модифицированных олигонуклеотидов. Несмотря на все возрастающее число новых типов модификаций НК, универсального решения для достижения терапевтического потенциала нет, и разработка новых вариантов модификаций олигонуклеотидов является актуальной задачей для современной медицины и биотехнологии.

В представленной работе был разработан и исследован новый класс модифицированных НК – триазиниламидофосфатные олигонуклеотиды. Методология их получения заключается в реакции Штаудингера между реакционноспособным 2-азидо-4,6-дихлоро-1,3,5-триазином и фосфит-триэфирным производным, образующимся в ходе автоматического синтеза олигонуклеотидов. Путем оптимизации условий реакции было показано, что модификация может протекать с эффективностью до 95 % за 15 минут при комнатной температуре и концентрации реагента азида равной 0,1 М. После проведения реакции Штаудингера, акцепторные атомы хлора в составе триазинового остова замещались на остатки аминов. Преимущество данного подхода заключается в возможности быстрого и эффективного введения различных заместителей (остатков аминов) в состав олигонуклеотида вследствие наличия общего реакционноспособного прекурсора, что обеспечивает значительную гибкость синтеза. В частности, на основе разработанного подхода была показана возможность введения в состав олигонуклеотида различных гидрофобных заместителей. По результатам экспериментов, подобные конструкции обладают сниженной цитотоксичностью, устойчивы в кислых и щелочных условиях, а также при обработке ферментами расщепления олигонуклеотидов. Также полученные олигонуклеотиды обеспечивают значительное увеличение эффективности проникновения в клетки. Таким образом, разработанный подход позволяет создавать олигонуклеотиды с высоким терапевтическим потенциалом, а также является достаточно гибким, чтобы синтезировать олигонуклеотиды с необходимыми заместителями для поставленных целей.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-14-00204.

Список литературы

1. *Juskowiak B. // Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011. – V. 399. – № 9. – P. 3157–3176.*
2. *Roberts T. C., Langer R., Wood M. J. A. // Nature Reviews Drug Discovery, 2020. – V. 19. – P. 673–694.*

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ С-18 ПО ОТНОШЕНИЮ К ГРОССГЕМИНУ

З. В. Зыкова[1], В. Э. Мамедова[1], Е. А. Безверхняя[1,2]
Научный руководитель – к.х.н. С. В. Кривощеков

[1]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр. 18, lab.cni@ssmu.ru

[2]Национальный исследовательский томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина д. 30, tpu@tpu.ru

Актуальность. Одной из важнейших проблем современной медицины является распространенное в сибирском регионе заболевание – описторхоз. Описторхоз – гельминтозное заболевание с фекально-оральным механизмом передачи, поражающее печень и протоки поджелудочной железы. Продукты метаболизма паразитов обладают мутагенными свойствами, что оказывает иммуносупрессивное воздействие на организм, может привести к токсическому поражению органов и развитию раковых опухолей [1]. Вследствие этого, разработка и исследование химических веществ, обладающих противоописторхозной активностью, имеет важное значение в области медицины и фармации.

Гроссгемин – сесквитерпеновый лактон, продуцируемый васильком шероховатым (*Centaurea scabiosa L.*), обладает выраженной противоописторхозной и гиполипидемической активностью, и его изучение является перспек-

тивным направлением, однако выделение и концентрирование лактонов для целей анализа лекарственного растительного сырья остается малоизученным.

Цель работы. Изучение сорбционной активности сорбента на основе С-18 по отношению к гроссгемину для разработки алгоритма подготовки водных и органических извлечений из растительного сырья.

Материалы и методы. Для определения сорбционной активности использовали стандартный образец предприятия – СОП СО ЦВТ – 002-01-21 гроссгемина, из которого были приготовлены растворы с концентрацией 0,25 мг/мл в 20 %, 30 % и 50 % ацетонитриле. В качестве концентрирующих материалов использовали патроны, заполненные 500 ± 70 мг сорбента на основе С-18 (Chromabond REF 730611, Германия, Северный Рейн-Вестфалия). Подготовку собранных патронов осуществляли в 2 стадии: 1. кондиционирование патронов 5 см^3 100 % ацетонитрила; 2. уравновешивание 10 см3 ацетонитрила с такой же концентрацией, как и в растворе гроссгемина для анализа.

Адсорбцию гроссгемина в динамическом режиме измеряли путём пропускания стандартных растворов в диапазоне концентрации 0,035–0,25 мг/см^3, определяли содержание аналита в каждой порции элюата (1 см^3) методом спектроскопии (СФ-2000) при длине волны 205 ± 2 нм.

Результаты. На основе полученных данных построены динамические кривые сорбции и графически определены следующие величины: V_B – «объём до проскока», V_R – объём удерживания,

Таблица 1. Сорбционные характеристики гроссгемина (n = 3)

Показатель	MeCN 20 %	MeCN 30 %	MeCN 50 %
V_B,см^3	6,3 ± 1,4	3,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2
V_R, см^3	9,8 ± 1,4	3,4 ± 0,2	2,1 ± 0,5
V_E, см^3	12,3 ± 1,4	5,0 ± 2,5	3,3 ± 1,4
ДЕ, мг/г	4,8 ± 0,6	1,7 ± 0,2	1,0 ± 0,2

V_E – равновесный объём. Рассчитана динамическая ёмкость (ДЕ) сорбента мг/г. (таблица.1).

Сорбент С-18 при элюировании 20 % раствором ацетонитрила обладает наиболее высокими характеристиками удержания гроссгемина, что подтверждается значениями ДЕ, которая в 2,74 и 4,61 раза больше при элюировании 30 % и 50 % ацетонитрилом, соответственно. Видно, что 20 % ацетонитрил оказался наиболее эффективным растворителем для дальнейшего концентрирования гроссгемина и других сесквитерпеновых лактонов.

Вывод. Установлено, что варьирование концентрации растворителя на стадии определения сорбционных свойств влияет на «объём до проскока», объём удержания, равновесный объём и динамическую ёмкость. Из изученного диапазона концентраций лучшей способностью концентрирования гроссгемина обладает 20 % ацетонитрил. Изученная сорбционная активность сорбента на основе С-18 по отношению к гроссгемину дает возможность для дальнейшей разработки алгоритма подготовки водных и органических извлечений из растительного сырья перед хроматографическим анализом.

Список литературы

1. *Беэр С. А. Биология возбудителя описторхоза / С. А. Беэр. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2005. – 326 с.*

СИНТЕЗ НОВЫХ АНАЛОГОВ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДНК

В. И. Калинин, А. И. Хадиева
Научный руководитель – д.х.н., профессор И. И. Стойков
Казанский (Приволжский) федеральный университет
г. Казань, ул. Кремлёвская, д.18, 420008, valerargentum@gmail.com

По данным Всемирной организации здравоохранения, рак является одной из наиболее распространённых причин человеческой смертности после заболеваний сердечнососудистой системы. Всё чаще исследователи рассматривают соединения на платформе фенотиазина, в частности, производные метиленового синего, в качестве препаратов против заболеваний онкологической этиологии [1].

Метиленовый синий (МС) – хорошо изученный краситель, применяющийся в фотодинамической терапии рака. Механизм терапевтического действия представляет собой комплексное взаимодействие молекулы красителя с ДНК по трём направлениям. Во-первых, это электростатическое связывание вследствие положительного заряда молекулы метиленового синего, во-вторых, это связывание в малой бороздке ДНК и, наконец, интеркаляция между парами азотистых оснований [2–4]. Однако МС не лишён существенных недостатков. Например, его молекулы в физиологических условиях образуют агрегаты Н-типа, снижающие эффективность красителя в качестве фотодинамического агента [5].

Имеются данные о получении производных метиленового синего [6], однако в литературе наблюдается недостаточная проработанность темы 3,7-бис(N-ариламин)фенотиазиновых производных, в частности, существует всего несколько статей, в которых описано их получение и отсутствуют данные об их взаимодействии с ДНК.

Нами были получены производные метиленового синего 4 и 5, содержащие как аминоарильные, так и сульфоарильные фрагменты, а также нами были исследованы их агрегационная способность и взаимодействие с ДНК. В качестве исходного соединения был взят тетраиодид фенотиазин-5-ия 1, реакционноспособный по отношению к нуклеофильным агентам, в роли которых выступали производные анилина, содержащие амидные и сульфокислотные фрагменты, а именно: 4-аминосульфоновая кислота, а также *n*-аминоацетанилид.

Была выдвинута гипотеза, что за счёт варьирования заместителей в ариламинных фрагментах в положениях 3 и 7 фенотиазин-5-ия возможен контроль агрегационного поведения и

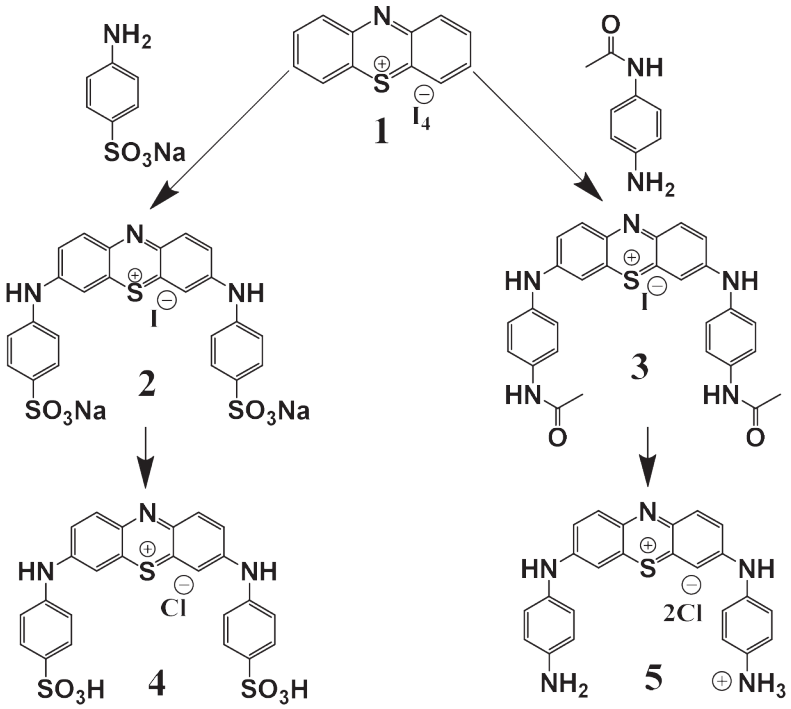


Схема 1. *Синтез новых производных метиленового синего*

взаимодействия с ДНК. Методом фотометрического титрования было установлено взаимодействие соединения 5 и отсутствие взаимодействия 4 с молекулами ДНК. Была рассчитана константа связывания соединения 5 с ДНК по модели Бенеши-Гильдебранда ($K_a = 1{,}59 \cdot 10^4$ M^{-1}). Также были проведены исследования на спектрофлуориметре, что позволило доказать интеркаляцию соединения 5 в двойную спираль ДНК.

Список литературы

1. *Silva G., Carvalho N., Paterno L., Moura L., Filomeno C., Paula E., Bao S. // Cancer Nanotechnology, 2021. – V. 12. – № 1. – P. 1–21.*
2. *Tuite E., Kelly J. M. // Biopolymers, 1995. – V. 35. – № 5. – P. 419–433.*
3. *Nafisi S., Saboury A., Keramat N., Neault F., Tajmir-Riahi A. // J. Mol. Struct., 2007. – V. 827. – № 1–3. – P. 35–43.*
4. *Biebricher A. S., Heller I., Roijmans R. F. H., Hoekstra T. P., Peterman E. J. G., Wuite G. J. L. // Nat. Commun., 2015. – V. 6. – № 1. – P. 1–12.*
5. *Ganeev A., Zvyagin A, Ovchinnikov O., Smirnov M. // Dyes Pigments, 2018. – V. 149. – P. 236–241.*
6. *Wainwright M. // Photodiagn. Photodyn. Ther, 2005. – V. 2. – № 4. – P. 263–272.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ В ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

Е. С. Королюк, А. В. Конев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия г. Томск, пр. Ленина 30, esk13@tpu.ru

В фармации и биотехнологии, давно известно о возможности исследований с помощью импеданса. Измерение импеданса происходит с помощью переменного электрического тока частотой от нескольких кГц.

В настоящее время, проводится работа по созданию прототипа для оценки состояния биологических материалов, использующий принцип электрической импедансной томографии [1].

Проверка и тестирование заключалась в тестировании биологического объекта – легкие кролика в частотном диапазоне от 10 кГц до 100 кГц при обычном и жидкостном дыхании. Измерения проводились неинвазивно. Полученные результаты, показаны на рисунке 1.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-38-90276.

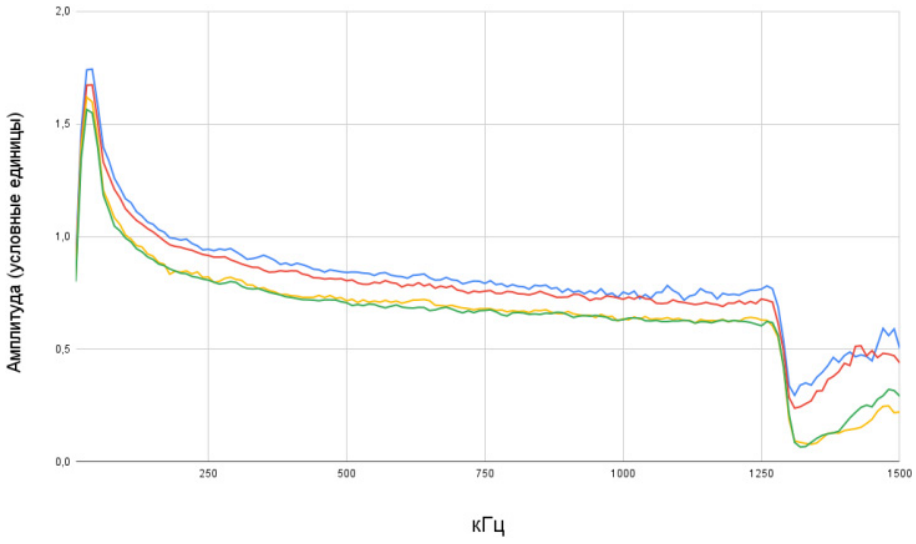


Рис. 1. *биоимпедансный спектр легочной ткани кролика. Зеленый и желтый спектр (два нижних) – жидкостное дыхание. Верхние – воздушное*

Список литературы

1. *Королюк Е. С. Разработка и тестирование экспериментальной криохирургической установки // Наука. Технологии. Инновации, 2020. – С. 145–149.*

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ БУФЕРНОГО РАСТВОРА НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ В МЕТОДЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

А. Д. Кучерявый, Е. И. Сметанина

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ Е. И. Сметанина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050,Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, adk24@tpu.ru

Альгинат натрия имеет широкое применение в косметологии, пищевой, текстильной промышленности и в медицине как вспомогательное лекарственное средство. Альгинаты извлекаются методом экстракции этиловым спиртом из бурых и зеленых водорослей. Их содержание в водорослях разнообразно и зависит от сезона сбора, глубины, места прорастания и возраста растения [1].

Данное вещество имеет сложную полимерную структуру и состоит из мономерных звеньев β-(1,4)-связанной D-маннуроновой (блок M) и α-(1,4)-связанной L-гулуроновой кислоты (блок G). Комбинация из этих звеньев будет определять молекулярную массу полимера, физические свойства, свойства производных веществ альгиновой кислоты, и, как следствие, выбор метода определения альгината натрия в различных объектах, что является актуальным в настоящее время [1].

Существует два основных метода определения альгината натрия: ВЭЖХ и метод капиллярного электрофореза [2]. Капиллярный электрофорез имеет высокую эффективность разделения, незначительное время и низкую себестоимость единичного анализа.

Содержание альгината натрия определялось на системе капиллярного электрофореза «Капель-105М» с немодифицированным капилляром внутренним диаметром 75 мкм, эффективной длинной 50 см при отрицательной полярности и температуре 30 . Ввод пробы производился гидродинамическим способом под давлением 30 мбар в течение 5 с.

В работе проведено исследование влияния свойств фосфатного буферного раствора на величину аналитического сигнала альгината натрия, подобраны значения pH буферного раствора и его концентрация.

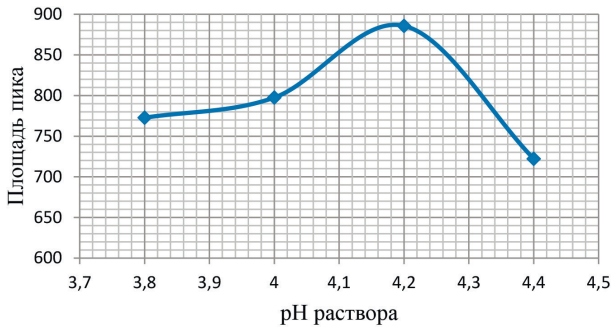


Рис. 1. *Зависимость площади пика от pH буферного раствора*

Таблица 1. Влияние концентрации фосфатного буферного раствора на показатели аналитического сигнала альгината натрия. Условия детектирования: t = 30 , pH = 4,2, длина волны 190 нм, ввод пробы τ = 5 с при p = 30 мбар

C, ммоль/дм^3	Площадь пика	Высота	ШПВ	As (0,1)
15	1153	6,135	0,285	0,2
25	1148	6,324	0,260	0,9
35	1285	7,382	0,262	1,0
40	1189	7,756	0,217	1,1

В таблице 1 приведены данные, полученные при исследовании влияния концентрации дигидрофосфата натрия на характеристики пика альгината натрия. Наибольшая величина площади пика наблюдается при концентрации 35 ммоль/дм^3. При этом аналитический сигнал имеет коэффициент асимметрии равный 1 и достаточно большую интенсивность. С увеличением концентрации буферного раствора ширина полупика уменьшается.

На рисунке 1 представлены данные, полученные в ходе исследования влияния pH буферного раствора на аналитический сигнал альгината натрия. Наибольшая площадь пика наблюдается при pH раствора 4,2.

Таким образом, для дальнейших исследований выбраны следующие параметры фосфатного буферного раствора: концентрация 35 ммоль/дм^3 и pH = 4,2.

Список литературы

1. *Верещагин А. Л., Кукарина Е. А., Морозова Е. А., Бычин Н. В., Грешных Е. В. // Южно-Сибирский научный вестник, 2020. – № 3. – С. 9–17.*
2. *Hanan A., Hassan Y. A. // Journal of Chromatographic Science, 2013. – V. 51. – P. 208–214.*

ВЛИЯНИЕ НАТИВНЫХ И ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПЕКТИНОВ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ СЕМЯН ОГУРЦОВ *Cucumis sativus L.*

Э. И. Мамедов[1], А. А. Архипова[2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е. Н. Калмыкова

[1]Липецкий государственный технический университет

mailbox@stu.lipetsk.ru

[2]НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА

arkhipovaaa@bk.ru, veter1407@rambler.ru

Известно, что водные растворы некоторых пектиновых полисахаридов высших растений способны активизировать прорастание семян сельскохозяйственных культур [1]. В этой связи представляло интерес проведение исследований по оценке влияния нативных пектинов, выделенных из различных природных источников (яблочного, цитрусового и зостерана водорослей), а также их фосфорилированных производных на развитие проростков семян огурцов *Cucumis sativus L.* Модификацию пектинов осуществляли по методике [2].

В работе представлены результаты исследования влияния растворов полисахаридов различной природы и различных концентраций (3 % и 0,002 %-ные водные растворы исходных и модифицированных гликанов), контролем служили семена, обработанные только дистиллированной водой. Все семена инкубировали в чашках Петри при 25 °С в течение 12 суток. Измерение проростков осуществляли через каждые 3 дня.

При этом установлено, что фосфорилированные полисахариды (концентрация 3 %) характеризуются более высокой ростостимулирующей активностью по сравнению с нативными. Максимальное прорастание отмечено для семян, обработанных фосфорилированным яблочным пектином – 23 мм; фосфорилированным цитрусовым пектином – 21 мм, фосфорилированным зостераном – 19 мм.

Для оценки влияния концентрации пектинов в последующем эксперименте использовали более разбавленные растворы, с концентрацией 0,002 %, предложенной авторами в работе [1]. В данном случае при обработке семян водный раствор фосфорилированного яблочного пектина также оказался более эффективным и показал более высокую ростостимулирующую активность, которая составила 104 мм. Обработка остальными модифицированными пектинами не показала положительных результатов.

Более высокая активность фосфорилированных яблочных пектинов может быть связана с их химической структурой.

Карбоксильные группы в яблочном пектине располагаются блочно по длине цепи макромо-

лекулы, с равномерным чередованием нейтральных и кислотных участков, доступных для взаимодействия, оказывая наиболее выраженную ростостимулирующую активность.

В цитрусовом пектине многие карбоксильные группы этерифицированы, следовательно доступных кислотных сайтов макромолекулы значительно меньше, что проявляется в снижении ростостимулирующей активности.

Зостеран, в макромолекуле которого присутствуют боковые цепи нейтрального рамногалактуронана, также сравнительно слабо влияет на рост семян.

Для обнаружения оптимальной действующей концентрации фосфорилированных полисахаридов на развитие проростков семян необходимо проведение дальнейших исследований.

Список литературы

1. *Елькина Е. А., Шубаков А. А., Оводов Ю. С. // Химия растительного сырья, 2002. – № 2. – С. 105–109.*
2. *Мамедов Э. И., Дергунова Е. С., Калмыкова Е. Н. // Материалы I всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Тенденции развития современной науки ЛГТУ, 2020. – С. 34–38.*

АЭРОБНАЯ И АНАЭРОБНАЯ ФЕРМЕНТАЦИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО ШРОТА

А. Е. Мышова
Научный руководитель – к.м.н., доцент М. В. Чубик

Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина 30, aem26@tpu.ru

При приготовлении необходимых для жизни продуктов питания ежедневно расходуется огромное количество подсолнечного масла, отходом производства которого является шрот. В нём содержится множество полезных веществ, поэтому совершенно не целесообразно утилизировать его.

Шрот получил широкое применение в сельском хозяйстве. Он используется в качестве самостоятельного корма для животных или как компонент комбикорма. Везде, где применяют шрот, наблюдается значительное повышение продуктивности животных и, соответственно, качества сельскохозяйственной продукции. Это объясняется рядом его преимуществ перед другими кормами, например, высокое содержание белков и хорошая усвояемость, благодаря чему возможно использовать шрот для кормления практически любых животных.

Шрот употребляется в пищу животными, поэтому должен удовлетворять техническим условиям, предусмотренным ГОСТом [1]. Это означает, в первую очередь, отсутствие посторонних запахов (затхлости, плесени, бензина и др.), а также содержание определённого количества примесей, влаги и жира.

Существуют различные способы переработки шрота, в том числе аэробные и анаэробные. Для изучения и сравнения эффективности данных процессов в работе был рассмотрен способ очистки шрота методами аэробной и анаэробной твердофазной ферментации с использованием бактерий *Bacillus subtilis*. Опираясь на результаты исследования, можно модернизировать производство шротов и улучшить их качество.

Целью работы являлся анализ эффективности и сравнение аэробной и анаэробной ферментации подсолнечного шрота.

Экспериментальная часть

Анализ шрота до и после ферментации проводился по содержанию сырой клечатки [2] и растворимых углеводов [3].

Субстратом являлся шрот подсолнечника, стерилизованный сухим жаром при 120 °С в течение 2 часов, размеры частиц не более 0,5 мм. Содержание сырой клечатки 27 %, растворимых углеводов 8,3 %.

Для предварительного накопления биомассы проводилось аэробное глубинное культивирование на глюкозо-пептонной среде в течение 48 часов на термостатированном встряхивателе PST-60HL при 250 об/мин. Окончание процес-

са контролировалось отсутствием в мазке спор бактерий.

Полученная жидкая культура смешивалась с субстратом и проводилась аэробная и анаэробная ферментация в течение 3 дней. Аэробная ферментация проводилась в пробирках, закрытых ватно-марлевыми пробками со свободным доступом кислорода. Анаэробная ферментация проводилась в закрытых чашках Петри с перекрытым доступом кислорода при помощи парафина.

Результаты и обсуждения

По окончании ферментации наблюдалось помутнение жидкой культуры. Результаты анализа шрота после ферментации аэробным и анаэробным способами соответственно:

- растворимых углеводов 5,1 % и 4 %;
- сырой клечатки 20 % и 18 %.

Содержание растворимых углеводов при аэробном процессе изменилось на 3,2 %, а при анаэробном на 4,3 %. Содержание сырой клечатки при аэробном изменилось на 7 %, при анаэробном на 9 %. По полученным данным можно сделать вывод, что для ферментации подсолнечного шрота эффективнее применять способ анаэробной твердофазной ферментации. Следует также отметить, что организация анаэробного производства обойдётся дешевле по сравнению с аэробным из-за необходимости постоянной аэрации.

Список литературы

1. *ГОСТ 11246-96. Шрот подсолнечный. Технические условия: утв. постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 14 августа 1996 г. № 515.*
2. *ГОСТ 31675-2012. Корма. Методы определения содержания сырой клетчатки с применением промежуточной фильтрации: утв. приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. № 1752-ст.*
3. *ГОСТ 26176-2019. Корма, комбикорма. Методы определения растворимых и легкогидролизуемых углеводов: утв. Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 8 августа 2019 г. № 489-ст.*

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАРМАКОКИНЕТИКИ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО АГЕНТА, ОБЛАДАЮЩЕГО АКТИВНОСТЬЮ ПРОТИВ ВИРУСА ЖЕЛТОЙ ЛИХОРАДКИ

А. А. Охина[1,2], А. Д. Рогачев[1,2], И. В. Ильина[2], К. П. Волчо[2], А. Г. Покровский[1], Н. Ф. Салахутдинов[1,2]

Научный руководитель — к.х.н., с.н.с. НИОХ СО РАН А. Д. Рогачев

[1]Новосибирский государственный университет
630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 9, alina.okhina@mail.ru

Желтая лихорадка является опасным острым вирусным геморрагическим заболеванием с трансмиссивным механизмом заражения, которое вызывается вирусом желтой лихорадки из рода *Flavivirus*, семейство *Flaviviridae*, к которому также относятся вирус Западного Нила, вирус Денге, клещевой вирус трансмиссивного энцефалита, вирус Зика и вирус гепатита С (род *Hepacivirus*). Заболевание передается комарами и эндемично для тропических районов Африки и Южной Америки. На сегодняшний день эффективных противовирусных препаратов от желтой лихорадки не существует. Ежегодно во всем мире регистрируется около 80 000–200 000 случаев желтой лихорадки. Число погибших оценивается от 30 000 до 60 000 в год, а уровень смертности колеблется от 20 % до 60 %, что превышает уровень смертности от более распространенной лихорадки Денге [1]. Поскольку есть опасения, что вирус желтой лихорадки мо-

жет также распространиться на Азиатско-Тихоокеанский регион [2], разработка эффективных противовирусных препаратов является актуальной задачей.

Ранее в лаборатории ЛФАВ НИОХ СО РАН было получено производное монотерпеноида I7-20, проявившее активность против вируса желтой лихорадки в экспериментах *in vitro*.

Данная работа посвящена разработке методики количественного определения агента I7-20 в цельной крови мыши и предварительному исследованию его фармакокинетики при разных способах введения.

Нами была разработана методика анализа соединения I7-20 с помощью ВЭЖХ-МС/МС в режиме детекции MRM. Определение вещества проводилось с помощью сканирования переходов 515,3–167,1 и 515,3–181,1. Были подобраны условия обработки образцов цельной крови мыши, содержащих агент I7-20, и построена градуировочная зависимость в диапазоне 1–1000 нг/мл, а также изучена стабильность вещества в цельной крови мыши к действию ферментов крови *in vitro*.

С применением разработанной методики была изучена фармакокинетика вещества при разных способах его введения. Обнаружено, что при пероральном и внутримышечном введении агента мышам в виде суспензии с Tween-80 в физиологическом растворе в дозе 20 мг/кг наблюдается образование метаболита, имеющего аналогичную молекулярную массу и, предположительно, являющегося диастереомером соединения I7-20.

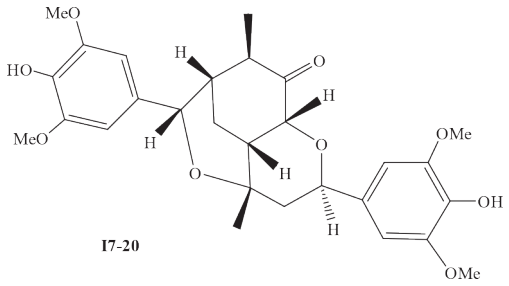


Схема 1.

Максимальная концентрация вещества достигается через 15–30 мин после перорального введения животным и составляет около 2000 нг/мл. Практически полное выведение достигается через 4–6 часов; в образцах, взятых через 24 часа, соединения были обнаружены в следовых количествах. При внутримышечном введении максимальная концентрация достигается через 15 минут и составляет 3700–4000 нг/мл для обоих животных. После 3 часов с момента введения лекарственной формы наблюдается накопление метаболита, а его концентрация в крови достигает 200–240 нг/мл. Через 6 часов концентрация целевого агента составляет 11 и 12 нг/мл для первой и второй мыши соответственно, концентрация метаболита составляет 32 и 16,5 нг/мл для первой и второй мыши соответственно.

Список литературы

1. *Monath T. P., Vasconcelos P. F. // Journal of Clinical Virology, 2015. – 64. – 160–173.*
2. *Cracknell Daniels B., Gaythorpe K., Imai N., Dorigatti I. // Journal of Travel Medicine, 2021. – 28. – 1–12.*

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗОЛИРОВАНИЕ 2-АМИНО-4,6-ДИНИТРОФЕНОЛА ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Н. Г. Погосян
Научный руководитель – д.фарм.н., профессор В. К. Шорманов
Курский государственный медицинский университет
305041, Россия, г. Курск, ул. К. Маркса 3, nulla1@ya.ru

2-Амино-4,6-динитрофенол (2-А-4,6-ДНФ, пикраминовая кислота) – это кристаллическое вещество вишнево-красного цвета, без запаха, с температурой плавления 169 °С [1]. Вещество плохо растворимо в воде, растворимо в эфире и хлороформе, а наилучшими растворителями являются ацетон и этанол [1].

Это соединение применяется в качестве красителя, в основном при изготовлении красок для волос [2]. В разрешенных концентрациях является безвредным [2], однако, при попадании в желудочно-кишечный тракт, дыхательные пути или иным путем во внутрь организма, вызывает развитие токсических эффектов [1]. Кроме того,

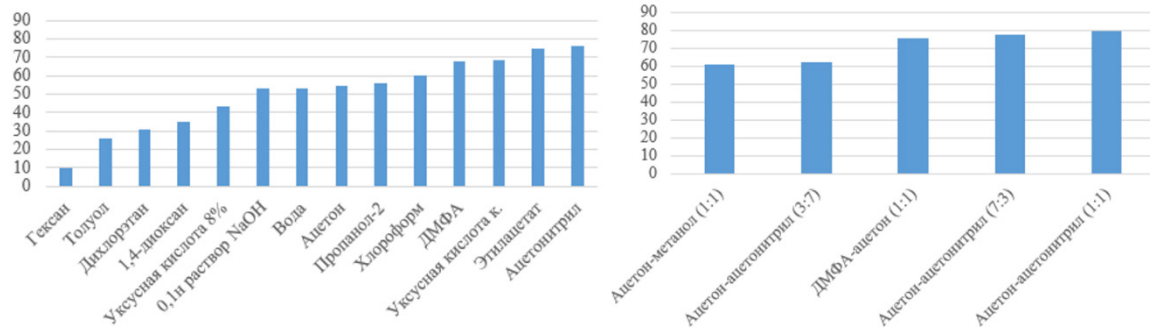


Рис. 1. *Результаты сравнения однокомпонентных (слева) и двухкомпонентных (справа) изолирующих агентов*

пикраминовая кислота является одним из основных метаболитов 2,4,6-тринитрофенола и N-метил-N-нитро-2,4,6-тринитроанилина.

Таким образом, при подозрении на отравление указанными соединениями, необходимо выделить 2-А-4,6-ДНФ из биологического материала для его дальнейшего химического анализа в рамках химико-токсикологического исследования. Однако, на момент начала исследования, отсутствуют достаточные данные о выделении пикраминовой кислоты для целей токсикологической химии.

Итак, целью данного исследования является поиск оптимального изолирующего агента для 2-А-4,6-ДНФ при выделении его из биологического материала. Необходимо найти растворитель, способный проникать через мембраны клеток и экстрагировать 2-А-4,6-ДНФ из межклеточной и цитоплазматической жидкостей. В качестве важного преимущества рассматривались такие свойства, как хорошая летучесть и способность к разрушению связей пикраминовой кислоты со структурами биологического материала.

Для проведения испытания готовили модельные смеси, состоящие из 5,0 г измельченной говяжьей печени и 5 мг 2-А-4,6-ДНФ. Далее к модельным смесям заливали по 10,0 г соответствующего растворителя и настаивали при периодическом помешивании. Процесс изолирования проводили двукратно, а полученные извлечения объединяли.

Объединенные извлечения очищали на ТСХ-пластинках «Sorbfil», а затем элюировали вещество из связей с сорбентом в пробирках с диметилформамидом (ДМФА). Полученные элюаты исследовались на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 491 нм.

При помощи уравнения градуировочного графика определяли количество 2-А-4,6-ДНФ, извлеченного из биологического материала. Степень извлечения пикраминовой кислоты определяли по процентным соотношениям извлеченных количеств вещества к навескам 2-А-4,6-ДНФ, которые использовали при подготовке модельных смесей. Результаты сравнения изолирующих агентов представлены на рисунке 1.

Как видно по результатам сравнительного изолирования, наименьшая степень извлечения характерна для гексана (9,8 %). При этом установлено, что среди рассматриваемых однокомпонентных изолирующих агентов ацетонитрил и этилацетат отличаются лучшей степенью изолирования: 76,3 % и 75,0 % соответственно.

После проведения сравнительного изолирования с использованием двухкомпонентных изолирующих агентов, установлено, что системы с ацетоном в качестве одного из компонентов характеризуются большей степенью извлечения, чем каждый из компонентов этих системы по отдельности. Возможно, это связано со способностью ацетона к ослаблению нековалентных связей пикраминовой кислоты со структурными элементами печеночной ткани. Таким образом, доступным для растворения в системе становится большее количество свободного вещества, что приводит к повышению степени извлечения. Наилучшее значение данного показателя характерно для системы ацетон-ацетонитрил в соотношении 1 : 1 (79,4 %).

Список литературы

1. *National Library of Medicine PubChem. – Bethesda. – Updated throughout the day URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ (дата обращения: 21.03.2020).*
2. *Opinion on picramic acid and sodium picramate // Scientific Committee on Consumer Safety: [site]. – 2010. – URL: https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_042.pdf (дата обращения 25.11.2021).*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СКРИНИНГОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАНАМИЦИНА В МОЛОКЕ МЕТОДОМ ИФА

А. Д. Прийма, И. С. Нестеренко, К. А. Бакай
Научный руководитель – к.х.н, заместитель заведующего отделом безопасности пищевой и кормовой продукции И. С. Нестеренко

ФГБУ Всероссийский Государственный Центр Качества и Стандартизации Лекарственных Средств для Животных и Кормов (ФГБУ «ВГНКИ»)
123022, Москва, Звенигородское шоссе, д. 5, vgnki@fsvps.gov.ru

Введение. Аминогликозиды являются антибиотиками с химической структурой на основе аминоолигосахаридов. Они широко используются как в медицине, так и в ветеринарии для лечения и профилактики бактериальных инфекций. Повсеместное использование антибиотиков несет в себе риск развития антибиотикорезистентности у бактерий и может ослабить эффективность этих препаратов в качестве лекарств для человека. В РФ установлены МДУ содержания остаточных количеств аминогликозидов (стрептомицина, канамицина, гентамицина и др.) в продукции животноводства [1]. Для определения их остатков существует ряд методов – ВЭЖХ-УФ, ВЭЖХ-МС и др. Однако эти методы обычно не используют для скрининга остаточных количеств данных соединений из-за относительно высокой стоимости и нехватки квалифицированного персонала в региональных ветеринарных лабораториях. Иммунохимические методы относительно недороги и позволяют исследовать большое количество образцов малого объёма, поэтому они могут быть использованы для скрининга потенциально несоответсвующих образцов. На данный момент на российском рынке представлены тест-системы ИФА только для определения стрептомицина. Целью данной работы являлась разработка методики определения канамицина в молоке методом иммуноферментного анализа.

Теоретическая часть. Метод прямого твердофазного конкурентного иммуноферментного анализа (ПТК ИФА) основан на конкуренции между канамицином из анализируемого образца и канамицином, меченным пероксидазой хрена, за центры связывания антител, сорбированных на поверхности полистирольного планшета. Не связавшиеся компоненты удаляются отмывкой, а концентрация канамицина определяется обратно пропорционально величине оптической плотности, полученной после реакции пероксидазы с тетраметилбензидином.

Методика эксперимента. Синтез конъюгата канамицина с БСА проводили методом активированных эфиров. Специфические поликлональные антисыворотки получали путем ежемесячной иммунизации синтезированным конъюгатом. Ферментный конъюгат синтезировали методом восстановительного аминирования. Для сорбции сывороток на планшете тестировались 2 режима: при температуре 4 °С в течение 16 часов и при температуре 37 °С в течение 2 часов, а также ацетатный и фосфатный буфер для разведения. Для исключения неспецифичных связываний проверяли различные блокировочные растворы: на основе бычьего сывороточного альбумина, гидролизата казеина и сахарозы. Для определения степени извлечения канамицина из проб молока использовали метод добавок: рассчитанную концентрацию антибиотика вводили в чистое сырье, тщательно перемешивали, выдерживали ночь при температуре 4 °С и анализировали согласно разработанной схеме. Было рассмотрено 5 вариантов пробоподготовки молока: прямой внос, осаждение белков сульфатом аммония с последующим центрифугированием, разбавление фосфатным буфером, осаждение метанолом или ацетонитрилом с

последующим разбавлением рабочим буфером аликвоты надосадочной жидкости после центрифугирования.

Результаты и обсуждение. После иммунизации кроликов было получено 45 сывороток, среди которых были отобраны наиболее специфичные. Так же были оптимизированы условия проведения анализа: выбран режим сорбции, блокировочный раствор, буфер для разведения, температурный режим и время инкубации. В подобранных условиях определена градуировочная зависимость оптической плотности от концентрации канамицина, выбран линейный диапазон (3,7–900 нг/мл), предел обнаружения составил 1,2 нг/мл. Разработанная методика оптимизирована для анализа молока. Степень извлечения составила 131,5–149,1 %. Время анализа – 1,5 часа с учетом подготовки проб. Таким образом, был разработана методика прямого твердофазного конкурентного иммуноферментного анализа для определения канамицина в молоке, которая может стать основой для производства отечественной тест-системы.

Список литературы

1. *Коллегия Экономической Евразийской Комиссии Решение № 28 от 13 февраля 2018 г. «О максимально допустимых уровнях остатков ветеринарных лекарственных средств (фармакологически активных веществ), которые могут содержаться в непереработанной пищевой продукции животного происхождения, в том числе в сырье, и методиках их определения», 2018. – 37 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ БАКТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРЫ *Escherichia coli*

Д. С. Пухнярская, А. П. Чернова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, dariapuh_99@mail.ru

Продолжительное время литий и его соединения применяются в различных сферах науки и производства. Ключевое место занимает медицина: используются препараты для лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы, дерматологических патологий и в терапии маниакальных состояний.

Известны несколько работ [1, 2], которые включают исследования по влиянию неорганической соли лития (LiCl) на культуру *Escherichia coli*. Результаты данного исследования показывают, что добавление неорганической соли отрицательно влияет на жизнеспособность бактерий. С другой стороны, есть данные о том, что органические соли лития положительно влияют на рост и жизнеспособность данной культуры при определенной концентрации [3]. Поэтому исследования по изучению влияния солей лития на ферментативную активность является актуальной задачей для биотехнологии.

Целью данного исследования является изучение влияния органических солей лития на биохимические процессы бактериальной культуры *Escherichia coli*.

Известно, что бактерии *Escherichia coli* имеют высокую биохимическую активность, так как они ферментируют глюкозу, лактозу, мальтозу, галактозу и сорбит с образованием кислоты и газа. Согласно нормативному документу [4] при этом должно наблюдаться изменение цвета культуральной жидкости.

Для изучения влияния был использован штамм АТСС25922 бактерий *Escherichia coli*. В качестве органических солей лития были выбраны сукцинат и пируват лития в концентрациях, ммоль/л: 5; 10; 20.

Изучение влияния солей лития на бактерии проводили с помощью биохимических тестов, в частности на определение интенсивности ферментации глюкозы, лактозы и сорбита. Исследование ферментации углеводов включало в себя посев чистой культуры *Escherichia coli* на стерильную питательную среду, внесение органических солей лития и инкубирование. Учет ферментации проводили визуально по изменению

цвета культуральной жидкости и водородного показателя.

Установлено, что добавление пирувата и сукцината лития приводит к уменьшению времени ферментации, изменению окраски культуральной жидкости и водородного показателя по сравнению с контрольным образцом, не содержащим органические соли лития. Добавление пирувата лития в питательную среду в концентрации 5–20 ммоль/л приводит к сокращению времени ферментации глюкозы до 40 с и к изменению водородного показателя культуральной среды до 2; к сокращению времени ферментации лактозы до 20 с при изменении водородного показателя культуральной среды до 5; к сокращению времени ферментации сорбита до 6 с при изменении водородного показателя культуральной среды до 5. Добавление литиевой соли янтарной кислоты в питательную среду в концентрации 5–20 ммоль/л приводит к уменьшению времени ферментации глюкозы до 49 с и к изменению водородного показателя культуральной среды до 4; к уменьшению времени ферментации лактозы до 39 с при изменении водородного показателя культуральной среды до 6; к уменьшению времени ферментации сорбита до 8 с при изменении водородного показателя культуральной среды до 6.

Список литературы

1. *Birch N. J. Lithium and the Cell: Pharmacology and Biochemistry. – London: Academic Press, 2015. – P. 349.*
2. *Hui Rong Li, Wei Ming Liu, Shi Jing Cheng, Yang Jiang // Advanced Materials Research. – 2014. – Vols. 955–959 – P. 445–449.*
3. *Chernova A., Pukhniarskaia D., Biryukov M., Plotnikov E. Influence of lithium salt on Escherichia coli growth and viability // Industrial Biotechnology. – 2022. – Vol. 18. № 1. – P. 32–37.*
4. *ГОСТ 30726–2001. Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий вида Escherichia coli. – М.: Стандартинформ, 2010. – 9 с.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЛАВОНОИДНОГО КОМПЛЕКСА ИЗ СЫРЬЯ *Laurus Nobilis*

В. И. Радюкова, Е. Т. Жилякова, Н. Н. Бойко, А. В. Таран

Причиной возникновения заболеваний пародонта, которые достаточно распространены в стоматологической практике и составляют около 98 % у взрослого населения, является формирование микробной бляшки. Микробная бляшка представляет собой скопление бактерий, вызывающих деминерализацию эмали и приводящих к воспалительным заболеваниям десны и разрушению структуры зубов [2]. Она образована аэробными и грамотрицательными микроорганизмами: *Streptococcus sanguinis*, *Streptococcus oralis*, *Streptococcus mitis*, *Fusobacterium*, виды *Neisseria*, *Actinomyces*, *Fusobacterium nucleatum*, *Prevotella intermedia* и *Capnocytophaga* [1].

Для лечения заболеваний пародонта применяются в основном синтетические лекарственные средства, которые наряду с лечебными свойствами вызывают побочные действия. В связи с этим в последние годы возрос интерес к лекарственным препаратам растительного происхождения, так как лекарственное растительное сырьё обладает низкой токсичностью и широким спектром действия, поэтому создание препаратов на его основе является актуальной задачей.

Целью данного фрагмента исследования является разработка технологии извлечения комплекса БАВ из лекарственного растительного сырья *Laurus nobilis*, для создания стоматологического геля.

Выбор объекта исследования объясняется тем, что извлечения из листьев лавра благородного обладают широким спектром действия, благодаря содержанию комплекса БАВ различной природы: сесквитерпеновые лактоны, флавоноиды и фенольные соединения. Преобладающей группой листьев лавра благородного является комплекс флавоноидов, оказывающих антибактериальное, противогрибковое, противовоспалительное и антиокислительное действие, которое с успехом используется в стоматологии.

Предварительно нами было установлено, что максимальный выход БАВ происходит при экстрагировании 80 % этанолом при гидромоду-

ле 1 : 30, в течении 18 ч. с обработкой системы ультразвуком при силе тока 22–23 Гц [3].

Методика эксперимента

20,0 листьев (точная навеска) измельчили в дисковой мельнице, 10 мин., просеивали через сито с размерами отверстий 0,1–0,45 мм.

Экстрагирование проводили перколяцией в течение 1 ч. 45 мин., предварительно обработав сырьё ультразвуком с помощью ультразвукового гомогенизатора (Bandelin SONOPULS HD 3200) при температуре 30°, частоте колебаний волн 22–23 Гц, времени воздействия 45 мин. Вытяжку сгущали в роторном испарителе в течении 2 часов. После охлаждения анализировали.

В качесве сравнения использовали вытяжку из листьев лавра благородного без использования ультразвука.

Определение количества флавоноидов проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре (СФ-104) в пересчёте на рутин, удельная оптическая плотность при длине волны 415 нм – 311. Расчёт концентрации суммы флавоноидов в пересчёте на рутин, проводился по формуле:

$$X = \frac{A \cdot 100 \cdot 50 \cdot G}{K \cdot a \cdot 2 \cdot 100}$$

Результаты исследования и их обсуждение

Количество флавоноидов по приведённой технологии составило 0,8 мл %, что в 2 раза выше, чем при перколяции без ультразвуковой обработки.

Вывод

По результатам исследования нами была разработана технология извлечения комплекса флавоноидов из лекарственного растительного сырья *Laurus nobilis*. Выявлено, что при обработке системы ультразвуком происходит более эффективное выделение комплексов флавоноидов, 0,8 мг %, по сравнению с технологией без обработки ультразвуком.

Список литературы

1. *Хабибуллина А. Р., Тимофеева А. В. Микробиом дентальной бляшки человека / Хабибуллина А. Р., Тимофеева А. В. // Современные проблемы науки и образования, 2017. – № 3.*
2. *Копецкий И. С. Взаимосвязь воспалительных заболеваний пародонта и общесоматических заболеваний / Копецкий И. С., Побожьева Л. В., Шевелюк Ю. В. // Пародонт и системные заболевания, 2019.*
3. *Жилякова Е. Т. и др. Итенсификацияпроцесса производства густого экстракта плодов расторопши пятнистой с использованием ультразвуковой обработки сырья / Жилякова Е. Т., Цветкова З. Е., Писарев Д. И., Бойко Н. Н., Тимошенко Е. Ю. // Фармация и фармаокология, 2018. – № 6. – С. 475–487.*

ПОИСК НОВЫХ АНТАГОНИСТОВ ХЕМОКИНОВОГО РЕЦЕПТОРА CXCR4

Н. К. Ратманова[1], И. А. Андреев[1], М. Д. Моллаев[1], О. А. Иванова[2]
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией И. В. Трушков[1,3]

[1]Национальный медицинский исследовательский центр детской гематологии, онкологии и иммунологии им. Д. Рогачева Минздрава РФ г. Москва, ул. Саморы Машела, 1, 117997, nina.ratmanova@fccho-moscow.ru

[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова химический факультет г. Москва, Ленинские горы, 1-3, 119991

[3]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН г. Москва, Ленинский проспект, 47, 119334

В последние годы в качестве одной из молекулярных мишеней для адресной терапии гематологических злокачественных опухолей и иммунодефицитов выступает хемокиновый рецептор CXCR4, регулирующий клеточную миграцию. CXCR4 участвует в метастазировании

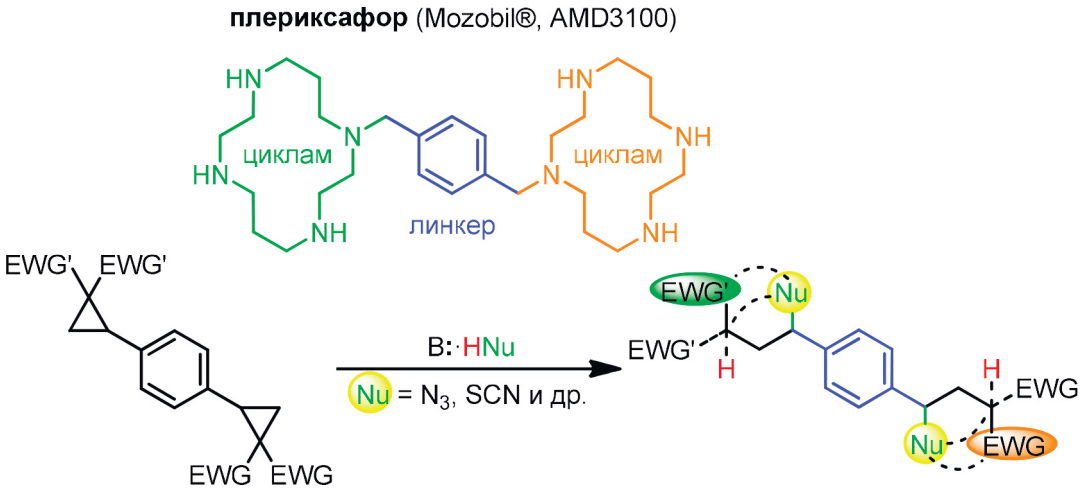


Схема 1.

опухолей и прогрессировании ВИЧ-инфекции, а также WHIM-синдрома [1, 2].

Первым вошедшим в медицинскую практику селективным антагонистом CXCR4 стал плериксафор (также известный как Mozobil®, AMD3100), разработанный компанией AnorMED и одобренный FDA в 2008 г. Механизм действия плериксафора основан на блокировании связывания CXCR4 с его специфическим лигандом SDF-1α, что приводит к увеличению количества гемопоэтических стволовых клеток, циркулирующих в системном кровотоке [3]. Высокая стоимость противоопухолевой терапии с применением плериксафора стимулирует дальнейшие исследования в области поиска новых низкомолекулярных антагонистов CXCR4.

Плериксафор (1,4-*бис*[(1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан-1-ил)метил]бензол) представляет собой *бис*-циклический полиамин, состоящий из двух молекул циклама, соединённых пара-ксилиленовым линкером [4]. В целях модификации плериксафора нами были получены его новые структурные аналоги, в которых фрагменты циклама заменены на другие азотсодержащие функциональные группы – ациклические и циклические. Синтетическая стратегия состояла в раскрытии донорно-акцепторных *бис*-циклопропанов нуклеофильными агентами (Схема 1), в том числе с применением протонных ионных жидкостей [5].

Синтезированные структурные аналоги плериксафора были подвергнуты биологическим испытаниям согласно протоколу, использованному ранее для оригинального препарата. Установлены наиболее перспективные соединения-хиты, которые могут быть использованы для проведения доклинических и клинических испытаний как потенциальные противоопухолевые агенты и выступать основой для создания новых низкомолекулярных лекарственных препаратов – антагонистов хемокинового рецептора CXCR4.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта №21-73-10212 Российского научного фонда.

Список литературы

1. *Grande F., Giancotti G., Ioele G., Occhiuzzi M. A., Garofalo A. // Eur. J. Med. Chem., 2017. – Vol. 139. – P. 519–530.*
2. *Barreca M., Spanò V., Raimondi M. V., Bivacqua R., Giuffrida S., Montalbano A., Cavalli A., Bertoni F., Barraja P. // ACS Med. Chem. Lett., 2022. – In press. DOI: 10.1021/acsmedchemlett.1c00600.*
3. *De Clercq E. // Antiviral Chem. Chemother, 2019. – Vol. 27. – P. 2040206619829382.*
4. *Ratmanova N. K., Andreev I. A., Trushkov I. V. // Chem. Heterocycl. Comp., 2020. – Vol. 56. – № 1. – P. 30–35.*
5. *Andreev I. A., Ratmanova N. K., Augustin A. U., Ivanova O. A., Levina I. I., Khrustalev V. N., Werz D. B., Trushkov I. V. // Angew. Chem. Int. Ed., 2021. – Vol. 60. – № 14. – P. 7927–7934.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭКСТРАКТОВ КАУЧУКОВ НА КЛЕТКИ *Escherichia coli*

Е. Н. Ригер[1,2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор Высшей школы биотехнологий и пищевых производств СПбПУ Л. М. Попова[1]

[1]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого 194021, Санкт-Петербург, ул. Новороссийская, 48

[2]ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева» 198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская,1, vsbtipt@spbstu.ru

Новые требования безопасности при использовании любого препарата или изделия предполагают всестороннего изучения их биологической активности. Не исключением являются и изделия из натурального каучука и его синтетического аналога СКИ-5 ПМ. Известно, что первое место среди заболеваний, встречающихся у работников резинотехнических предприятий, занимает онкология [1]. Диапазон использования каучуков в области медицины широк. Детские катетеры, изготовленные из СКИ-5 ПМ, содержат вредные примеси, например, поливинилхлорид, длительное воздействие высоких концентраций этого соединения может привести к летальному исходу. Латексные перчатки негативно влияют на кожные покровы человека, большое количество белков в составе латекса провоцирует развитие аллергии и даже экземы. Натуральный каучук содержит небольшое количество N-нитрозаминов [2].

Целью работы является изучение антибактериальной активности ацетоновых вытяжек из каучуков в отношении грамотрицательных микроорганизмов *E. coli*.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования использовали навески натурального и синтетического каучука марки СКИ-5 ПМ, полученного методом полимеризации изопрена на неодимовом катализаторе в соответствии с ТУ 2294-051-16810126-2004. Операцию экстрагирования проводили в течение 16 ч на аппарате Сокслета Вилитек АСВ–6М согласно ГОСТ ISO 1407-2013 [3]. В качестве растворителя использовали ацетон. После экстракции ацетон упаривали на роторном испарителе, а полученный остаток растворяли в этиловом спирте.

Микробиологическую активность экстракта исследовали с помощью диско-диффузионного метода [4]. В качестве позитивного контроля использовали фурацилин (2 мг/мл). На застывшую поверхность питательной среды вносили суспензию культуры. Затем в середину чашки Петри помещали стерильный диск, пропитанный 0,1 мл исследуемого экстракта. Чашки инкубировали 24 ч при 37 °С. Раствор диффундировал, образуя зону подавления роста клеток, наличие которой свидетельствует о токсичности соединения [5].

Таблица 1. Зона подавления роста *E.coli* ацетоновыми экстрактами каучуков

Шифр соединения	Зона подавления роста, мм	
	Концентрация вещества, мг/мл	
	31	5,5
СКИ-5 ПМ	9,0±0,2	6,2±0,1
Натуральный каучук	3,1±0,1	–

«–» – отсутствие зоны подавления роста.

Из полученных результатов видно, что клетки *E.coli* устойчивы к действию экстракта натурального каучука при концентрации 5,5 мг/мл, но при увеличении концентрации экстракта наблюдается их ингибирование роста (3,1 мм). Внесение исследуемых вытяжек синтетических каучуков (СКИ-5 ПМ) в иследуемых концентрациях подавляет рост тестерных штаммов *Escherichia coli*, о чем свидетельствуют зоны подавления роста.

Список литературы

1. *Камилов Р. Ф., Яппаров Р. Н., Самсонов В. М., Шакиров Д. Ф. Состояние здоровья работников производства резиновых и резинотехнических изделий нефтехимической промышленности // Медицинский вестник Башкортостана. Б, 2009. – С. 10–11.*

2. *Хесина А. Я., Кривошеева Л. В., Третьяков О. Б., Корнев В. А., Реутов С. Л., Ободовская Н. И. Исследование содержания химических канцерогенных веществ в шинных резинах. – Тезисы докладов V Российской научно-практической конференции резинщиков. – М., 1998. – С. 441–443.*
3. *ГОСТ ISO 1407-2013 Каучук и резина. Определение веществ, экстрагируемых растворителем. – М.: Стандартинформ, 2014. – 20 с.*
4. *Иванченко О. Б., Попова Л. М., Никитина А. М., Цырульникова А. С., Вершилов С. В. Биотестирование в системе экологического мониторинга: оценка безопасности производных канифоли // Экологическая химия, 2022. – Т. 31. – № 1. – С. 25–33.*
5. *Попова Л. М., Иванченко О. Б., Анисимова А. О., Вершилов С. В., Цырульникова А. С. Экологические аспекты перспективы использования 12-бром- и 12-сульфодегидроабиетиновой кислот и их калиевых солей // Экологическая химия, 2020. – Т. 29. – № 6. – С. 331–337.*

АНТИМИКРОБНЫЙ ЭФФЕКТ НОВОГО ПРОТИВОРАКОВОГО ТЕРАНОСТИЧЕСКОГО АГЕНТА НА БИФИДОБАКТЕРИИ

Т. В. Рожникова
Научный руководитель – к.м.н., доцент М. В. Чубик

Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина 30

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) рак входит в десятку ведущих причин смерти людей во всём мире. Рак молочной железы (РМЖ) является вторым по распространённости среди всех видов рака и является самым распространённым видом злокачественных опухолей у женщин. В 2012 г. в мире было зарегистрировано 1,67 млн новых случаев рака молочной железы, что составляет 25 % всех зафиксированных злокачественных новообразований [1]. На данный момент, чаще всего прибегают к лечению химиотерапией, в результате которой удаётся воспрепятствовать распространению злокачественных образований по организму гибнут, однако при этом неминуемо гибнут в том числе и здоровые клетки. Учёные стремятся уменьшить зону поражения с помощью систем адресной доставки лекарств, благодаря которым удаётся локализовать область воздействия препарата. Анализируемый препарат способен точечно действовать благодаря активным радикалам, активирующимся только после облучения светом с определённой длиной волны. Термин «тераностика» представляет собой сочетание двух слов – «терапия» и «диагностика». Так называется современный медицинский подход, заключающийся в одновременном решении задач диагностики и лечения заболеваний. Эволюционно сложившаяся связь человека с его микрофлорой имеет колоссальное влияние на функционирование организма. Позитивное значение нормальной микрофлоры связана с витаминизирующим, ферментативным и иными свойствами. Облигатная микрофлора обладает выраженными антагонистическими свойствами по отношению ко многим возбудителям инфекционных заболеваний, что связано с продуцированием ею антибиотиков, бактериоцинов, спиртов, молочной кислоты и других продуктов, угнетающих размножение патогенных микробных видов. Для сохранения нормофлоры человека необходимо подтвердить или опровергнуть наличие губительного действия нового противоракового тераностического препарата на бактерий нормофлоры, в первую очередь, бифидобактерий, которые присутствуют в кишечнике на протяжении всей жизни человека, а у детей и вовсе составляют от 90 до 95 % всех кишечных микроорганизмов [2].

Целью данной работы выступило определение антимикробного действия нового противоракового агента на бифидобактерии.

Экспериментальная часть

Для оценки подавления нормофлоры новым противораковым тераностическим агентом в работе использовалась питательная среда для выделения и культивирования бифидобактерий сухая (Бифидиум-среда).

Результаты исследований

Освоена методика определения чувствительности бифидобактерий к анализируемому тераностическому препарату, мерой которой является минимальная концентрация препарата, подавляющая рост культуры микроорганизмов на питательных средах.

Для оценки антимикробного эффекта нового тераностического агента оказался предпочтительным метод серийных разведений в жидкой питательной среде (бульоне). Рассмотрены вопросы определения антимикробной активности, а также сравнительной оценки in vitro лекарственных препаратов, применяемых для проведения антибактериальной терапии. Определение степени подавления роста бактериальной культуры производилось как путём высева на чашки Петри, а также подсчётом клеток при помощи камеры Горяева.

Определена концентрация препарата, при которой наблюдается подавление роста бифидобактерий, но она является достаточно низкой для того, чтобы считать новый противораковый агент абсолютно безвредным для нормофлоры кишечника.

Список литературы

1. *IARC GLOBOCAN 2012: Estimated Cancer Incidence, Mortality and Prevalence WorldWide in 2012, WHO 2015.*
2. *Бельмер С. В., Щиголева Н. Е., Хавкин А. И. Пробиотическая коррекция антибиотик-ассоциированного дисбактериоза кишечника у детей клинические наблюдения. / Клиническая микробиология антимикробной химиотерапии, 2010. – Т. 12. – № 4. – С. 347–352.*
3. *Alkylverdazyls as a Source of Alkyl Radicals for Light-Triggered Cancer Cell Death Darya E. Votkina, Evgenii V. Plotnikov, Pavel V. Petunin, Elizaveta S. Berdinskaya, Maria S. Tretyakova, Gérard Audran, Sylvain R.A. Marque, and Pavel S. Postnikov Molecular Pharmaceutics, 2022. – 19 (1). – 354–357.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМИНОКИСЛОТНЫХ ДОБАВОК НА СТИМУЛЯЦИЮ АКТИВНОСТИ ДРОЖЖЕЙ РОДА *Saccharomyces* В ПРОЦЕССЕ БРОЖЕНИЯ

Е. А. Рябова

Научный руководитель – к.х.н., доцент В. С. Берсенева

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, moontothesky@yandex.ru

Многочисленные исследования показали, что эффективность процесса брожения в большей степени зависят от метаболизма дрожжевой культуры. При этом биосинтетические реакции, протекающие в дрожжевой клетке, достаточно легко поддаются регуляции [1].

Скорость размножения и бродильная активность дрожжей зависят как от достаточного и качественного состава углеводов среды, так и наличия в сусле азотистого питания [1, 2]. Легко ассимилируемый аминный азот является важным фактором стимуляции спиртового брожения, особенно на начальной стадии, когда скорость процесса лимитируется приростом биомассы дрожжей. Интенсифицировать процесс брожения позволяет увеличение содержания α-аминного азота, что достигается содержанием в среде аминокислот, которые хорошо усваиваются дрожжами.

В последние годы в производстве спиртовых напитков используются ряд комплексных подкормок, влияющих на бродильную активность дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, в том числе, содержащих аминокислоты. В большинстве случаев производители добавок не раскрывают аминокислотный состав подкормок [3]. Поэтому определенный интерес представляет оценка роли отдельных аминокислот для активации процесса спиртового брожения с целью их дальнейшего практического применения в качестве стимулирующих добавок в производстве пива [2].

Таблица 1. Показатели спиртового брожения

Аминокислота	*FAN*, мг/л	Содержание этанола, %	Выход спирта, %	Выход спирта по сравнению с контролем, %
–	49,84	2,39	29,31	100,0
Arg	26,60	**2,98**	36,85	126,1
His	31,25	2,69	32,96	125,7
Met	**19,07**	**3,49**	**41,37**	**141,1**
Trp	30,29	**2,92**	35,51	121,2
Met + His	**10,44**	**2,91**	35,70	121,8
Met + Trp	**9,42**	2,75	33,73	115,1
Trp + Glu	34,65	2,76	33,56	114,5

В нашей работе мы исследовали влияние на бродильную активность дрожжей аминокислот, относящихся к разным типам: простые гетероатомные аминокислоты (аргинин и метионин) и гетероциклические аминокислоты (триптофан и гистидин), аминокислоты отличающиеся по степени усвояемости дрожжевой клеткой.

Для моделирования процесса брожения использовали солодовое темное сусло с начальной экстрактивностью 14 % и сухие английские элевые дрожжи *Safale S-04*. Аминокислоты вносили в количестве 0,04 г на 20 дм^3 сусла. Брожение проводили при 18–20 °С в течение 14 суток. Эффективность действия аминокислотных добавок оценивалось по содержанию остаточного аминного азота (*FAN*, %) и содержанию этанола в конце процесса брожения (таблица 1). Эффективность влияния действия аминокислот на скорость прироста биомассы и динамику изменения количества живых клеток определяли подсчетом клеток в камере Горяева с помощью микроскопа марки UNICO M280.

Анализ результатов исследования позволил сделать вывод, что все аминокислотные добавки стимулируют рост и метаболизм дрожжей рола *Saccharomyces cerevisiae*. На потребление аминного азота и продуцирование этанола наибольшее влияние оказывает метионин – аминокислота, содержащая в молекуле атом серы. На прирост биомассы наиболее сильно влияет аргинин, содержащий наибольшее число атомов азота. Таким образом, можно считать эти аминокислоты обязательным компонентом для создания комплексных добавок, активирующих спиртовое брожение.

Список литературы

1. *Меледина Т. В., Давыденко С. Г. Дрожжи Saccharomyces cerevisiae. Морфология, химический состав, метаболизм. Учебное пособие. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2015. – 88 с.*
2. *Д. В. Карпенко, Е. О. Чуланов. Пиво и напитки, 2008. – 5. – С. 26–27.*
3. *Л. В. Пермякова. Техника и технология пищевых производств, 2016. – 42 (3). – С. 46–55.*

АПРОБАЦИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИГЕПАРИНОВОЙ АКТИВНОСТИ ПРОТАМИНА СУЛЬФАТА

Ю. С. Самейщева
Научные руководители – к.б.н., доцент О. Б. Иванченко[1]; Т. Ю. Жулина[2]
[1]ФГАУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29;
[2]АО «Новосибхимфрам»
630028, Россия, г. Новосибирск, ул. Декабристов, д. 275, julivixisse@gmail.com

Протамин является низкомолекулярным пептидом с молекулярной массой около 4,5 кДа, большую часть аминокислотного состава которого составляет аргинин. Протамин имеет специфическое сродство к гепарину: за счет электростатического взаимодействия он связывает гепарин в соотношении 1 : 1 с образованием неактивного стабильного комплекса, лишенного антикоагулянтной активности. На сегодняшний день протамин является единственным одобренным антагонистом гепарина и используется в виде сульфата протамина чтобы нейтрализовать действие гепарина после операций искусственным кровообращением. Например, после катетеризации сердца, аортокоронарного и сердечно-легочного шунтирования [1].

Показатель «Антигепариновая активность» является чрезвычайно важным при контроле качества протамина сульфата.

Один из методов определения антигепариновой активности протамина сульфата является определение его способности нейтрализовать противосвертывающее действие гепарина на бычьей или бараньей плазме in vitro в присутствии избытка кальция хлорида.

Другим методом определения антигепариновой активности является турбидиметрическое титрование, описанное в фармакопее США и Европейской фармакопее. Этот метод заключается в титровании испытуемых растворов протамина сульфата разной концентрации (0,15 мг/мл, 0,10 мг/мл и 0,05 мг/мл) раствором гепарина натрия со спектрофотометрическим детектированием в видимом диапазоне. Титрование ведется до резкого увеличения оптической плотности. Для каждого раствора проводится три определения. Всего проводится 18 определений. Для результатов, полученных при титровании каждого испытуемого раствора, рассчитывается относительное стандартное отклонение. Анализ действителен, если каждое из шести относительных стандартных отклонений составляет не более 5 %. 1 мг протамина сульфата должен связывать не менее 100 МЕ гепарина [2, 3].

Методики испытаний должны быть валидированными. Методики контроля качества, приводимые в фармакопеях, являются валидированными. Согласно Правилам надлежащей производственной практики Евразийского экономического союза пригодность всех используемых методик испытаний следует проверять в реальных условиях применения. Таким образом, перед использованием фармакопейных методик для контроля качества лекарственных средств нужно проводить их апробацию и оценить их пригодность. При проведении апробации необходимо проверить пригодность условий определения, рассмотреть влияние вспомогательных веществ лекарственного препарата и реактивов на результат определения антигепариновой активности, а также оценить сходимость результатов измерений [4, 5].

В ходе исследований проведена апробация способа определения антигепариновой активности методом турбидиметрического титрования. В результате экспериментов было показано, что вспомогательные вещества и реактивы не влияют на результаты определения антигепариновой активности. Также результаты испытаний показывают, что предлагаемый метод дает «сходимые» результаты: относительное стандартное отклонение составило 0,3 %.

Таким образом, метод определения антигепариновой активности, описанный в фармакопее США и Европейской фармакопее, может быть использован при контроле качества лекарственного препарата протамина сульфат.

Список литературы

1. *Boer C., Meesters M. I., Veerhoek D., & Vonk A. B. A. // British Journal of Anaesthesia, 2018. – Vol. 120. – № 5. – P. 914–927.*
2. *The United States Pharmacopeia 43 – National Formulary 38. – Режим доступа: https://log-in.usp.org/cas/login.*
3. *European Pharmacopoeia 10.0. – Режим доступа: https://www.edqm.eu/en/europe-an-pharmacopoeia-ph-eur-10th-edition.*
4. *Решение Совета Евразийской экономической комиссии от 03.11.2016 N 77 (ред. от 14.07.2021) «Об утверждении Правил надлежащей производственной практики Евразийского экономического союза». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_207780/.*
5. *Фармакопея Евразийского экономического союза, Утверждена Решением Коллегии Евразийской экономической комиссии от 11 августа 2020 г. № 100. – Режим доступа https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/01226919/err_13082020_100.*

РАЗРАБОТКА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ-ЛИДЕРА НА ОСНОВЕ ПИРИДОКСИНА

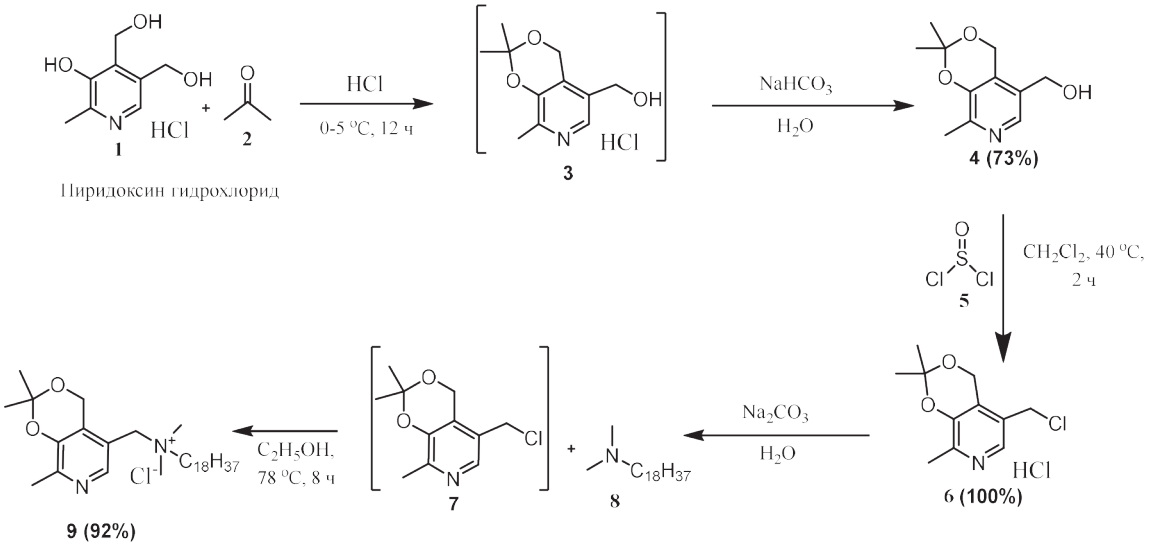
С. В. Сапожников

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. НОЦ фармацевтики Н. В. Штырлин

Научно-образовательный центр фармацевтики
Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская 18, E-mail: SVSapozhnikov@kpfu.ru

Смертность от инфекционных заболеваний входит в десятку ведущих причин смертности, выделяемых ВОЗ. Наибольшую опасность вызывают штаммы микроорганизмов, не чувствительные к современным лекарственным препаратам. Как следствие, важнейшей задачей, стоящей в настоящее время перед наукой, является разработка лекарственных средств эффективных в отношении резистентных штаммов микроорганизмов и обладающих низкой токсичностью.

Ранее нами была синтезирована библиотека производных пиридоксина, содержащих четвертичные аммониевые фрагменты. Исследование их антибактериальной активности и токсичности *in vitro* и *in vivo* позволяло выявить перспективное соединение-лидер (Схема 1, соединение **9**) [1, 2]. Данное соединение характеризовалось



Суммарный выход 67 %

Схема 1. *Опытно-промышленный способ получения соединения 9*

В квадратных скобках приведены вещества получаемые *in situ*

выраженной антибактериальной активностью в отношении грамположительных бактерий *in vitro* (МИК = 2–4 мкг/мл), отсутствием мутагенности (тест Эймса), ДНК-повреждающей активности (SOS-хромотест), а также низкой токсичностью *in vivo* при пероральном и накожном нанесении (ЛД50 > 2000 мг/кг, крысы).

Столь многообещающие данные, позволили рассматривать данное вещество в качестве перспективного доклинического кандидата. Для дальнейших углубленных исследований было необходимо наработать вещество в килограммовых количествах с высокой степенью чистоты (более 99 %), что невозможно без разработки масштабируемого способа синтеза.

Разработанная опытно-промышленная технология включала три стадии с использованием коммерчески доступных субстратов, реагентов и растворителей по нижеприведенной схеме 1. Первая стадия синтеза заключалась в получении шестичленного кеталя пиридоксина **3** в ацетоне с использованием газообразного хлористого водорода в качестве катализатора. Далее после нейтрализации продукт **4** подвергался хлорированию с использованием хлористого тионила **5**. На последней стадии синтеза производилось взаимодействие хлорида **7** и N,N-диметилоктадециламина **8** в этаноле. Очистка полученного соединения **9** осуществлялась с помощью перекристаллизации из ацетона.

Синтез производился в 15 л стеклянном реакторе и позволил получить целевой продукт с суммарным выходом 67 %, чистотой 99,6 % и содержанием каждой единичной примеси менее 0,1 % по данным ВЭЖХ. На всех стадиях не использовалась колоночная хроматография.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0053.

Список литературы

1. *Shtyrlin N. V., Sapozhnikov S. V., Koshkin S. A., Iksanova A. G., Sabirov A. H., Kayumov A. R., Nureeva A. A., Zeldi M. I. Shtyrlin Y. G. // Medicinal chemistry, 2015. – Vol. 11. – Iss. 7. – P. 656–665.*

2. *Штырлин Ю. Г., Штырлин Н. В., Сапожников С. В., Никитина Е. В., Иксанова А. Г., Каюмов А. Р. // Патент РФ № 2561281, 2015. – Бюл. № 24.*

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ МУЛЬТИКИНАЗНОГО ИНГИБИТОРА КАБОЗАНТИНИБА И МОЛЕКУЛ PROTACs НА ЕГО ОСНОВЕ

А. А. Сачкова[1], Е. С. Щегравина[1], Д. В. Андреева[2], А. С. Тихомиров[2], А. Е. Щекотихин[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН А. Ю. Федоров

[1]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, nastia.sachkova@yandex.ru

[2]ФГБНУ Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г. Ф. Гаузе
119021, г. Москва, ул. Большая Пироговская, д. 11, стр.1

Структура бифункциональных молекул PROTACs (PROteolysis TArgeting Chimeras) представлена двумя лигандами, связанными между собой линкером. Один лиганд направлен на взаимодействие с целевым патогенным белком, а другой обеспечивает связывание с убиквитинлигазой. Убиквитинлигаза отвечает связывание целевого белка с убиквитином с его дальнейшим расщепление в протеасоме (рис. 1).

В качестве лиганда для целевого патогенного белка нами было выбрано производное мультикиназного ингибитора кабозантиниба. Начальным этапом стал синтез гидроксилированного производного кабозантиниба (CabOH) по описанной в патенте методике [1]. В дальнейшем в структуру производного кабозантиниба была введена карбоксильная группа, необходимая для конъюгации с амином – лигандом для E3-лигазы (схема 1).

При введении карбоксильной группы было использовано два метода. Первый подход предполагает реакции алкилирования эфирами

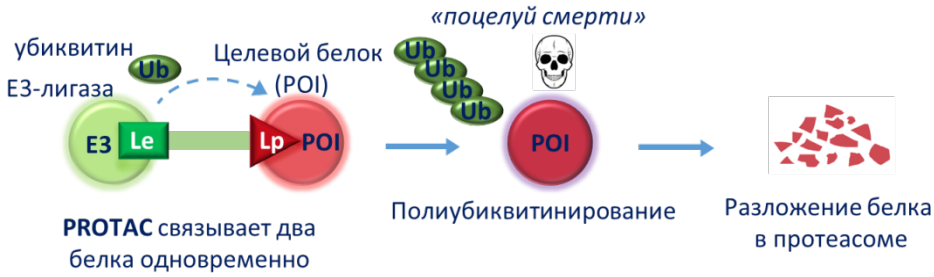


Рис. 1. *Принцип действия молекул PROTACs*

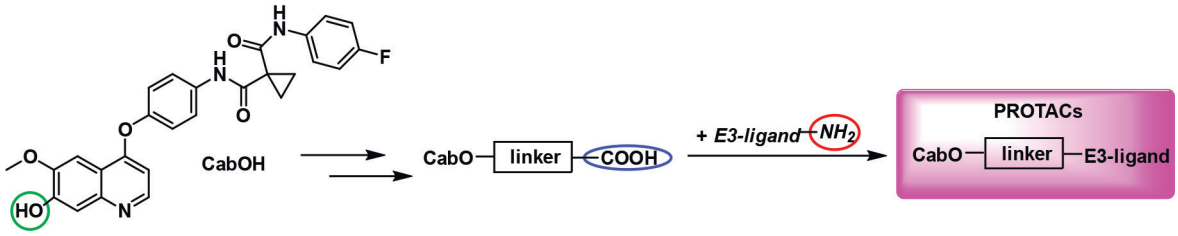


Схема 1. *Синтез молекул PROTACs на основе кабозантиниба*

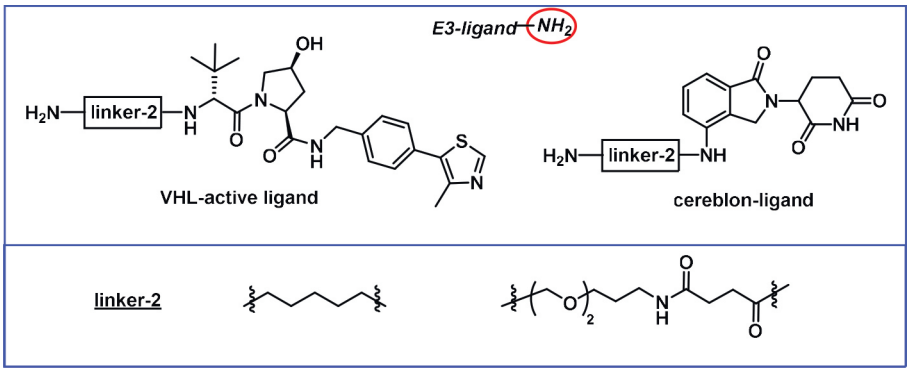


Схема 2. *Использованные лиганды для E3-лигаз*

галогенсодержащих кислот с последующим удалением сложноэфирной группы. В основе второго метода лежат реакции алкилирования галогенсодержащими субстратами с терминальной тройной связью с последующей клик-реакцией с азидом пропионовой кислоты. В качестве второго компонента, отвечающего за связывание с убиквитинлигазами, были задействованы ингибиторы белков фон Гиппеля-Линдау (VHL) [2] и цереблона (CRBN) [3] (схема 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №22-23-00736).

Список литературы

1. *US7579473B2.*
2. *Steinebach C., Kehm H., Lindner S., Vu L. P., Köpff S., Mármol A. L., Weiler C., Wagner K. G., Reichenzeller M., Krönke J., Gütschow M. // Chem. Commun., 2019. – V. 55. – P. 1821–1824.*
3. *Zhang F., Wu Z., Chen P., Zhang J., Wang T., Zhou J., Zhang H. // Bioorg Med Chem., 2020. – V. 28. – P. 115228.*

ОЦЕНКА СПЕЦИФИЧНОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ [^{177}Lu] Lu-BQ7876 С PSMA-ЭКСПРЕССИРУЮЩЕЙ КЛЕТОЧНОЙ ЛИНИЕЙ PC3-pip *in vitro*

К. Сейтова
Научный руководитель – д.фарм.н., профессор М. В. Белоусов
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, sagramina@gmail.com

Простатспецифический мембранный антиген (PSMA) был выбран в качестве мишени при терапии и диагностике РПЖ. PSMA является интегральным мембранным протеином, гиперэкспрессированным на поверхности опухолевых клеток при РПЖ. Экспрессия PSMA повышена в 90–100 % случаев РПЖ.

Целью работы является оценка специфичности связывания лиганда с PSMA-экспрессирующей клеточной линией рака предстательной железы PC3-pip *in vitro*. В качестве объекта исследования использовали [^{177}Lu] Lu-BQ7876.

Материалы и методы. Клеточная линия PC3-pip была получена из Американской коллекции типовых культур (ATCC). Культивирование осуществляли в стандартных условиях во влажном инкубаторе с 5 % CO_2 при 37 °C. Использовали среду RPMI (Biochrom, Берлин, Германия), в состав которой входит 10 % фетальной бычьей сыворотки (FBS) (Merck, Дармштадт, Германия), 2 мМ L-глутамина, 100 МЕ/мл смеси пенициллина и стрептомицина (Biochrom, Берлин, Германия). Измерение активности проводилось при помощи автоматизированного гамма-спектрометра NaI(Tl) детектором (1480 Wizard, Wallac, Финляндия). За сутки до эксперимента клетки высевали в чашки Петри диаметром 3 см ($5 \cdot 10^6$ клеток на чашку) в количестве 6 чашек Петри на группу. Для насыщения PSMA рецепторов к одной группе клеток добавляли раствор PSMA-11 (200 нМ на чашку) в культуральной среде, а ко второй группе добавляли равный объем среды. После 30 минут инкубации при комнатной температуре добавляли радиомеченый раствор ^{177}Lu-BQ7876 в конечной концентрации 1 нМ. Через 6 ч инкубации при комнатной температуре среду собирали, клетки промывали раствором фосфатно-солевого буфера и трипсинизировали. Суспензию клеток собирали, измеряли радиоактивность клеток и среды для расчета процента радиоактивности, связанной с клетками.

Результаты исследования показали, что связывание меченого радиоактивным изотопом соединения с клетками было значительно снижено ($p < 0{,}05$) в группах, где после предварительной инкубации доступные рецепторы PSMA были заблокированы (рис. 1). Таким образом, [^{177}Lu] Lu-BQ7876 связывается с высокой специфичностью с PSMA экспрессирующими клеточной линией PC3-pip *in vitro*.

Работа выполнена по гранту «Разработка таргетных молекул на основе каркасных белков для диагностики и терапии злокачественных новообразований: тераностический подход» в рамках реализации соглашения между Министерством науки и высшего образования РФ и ТПУ № 075-15-2019-1925 на базе Университета Уппсалы, г. Уппсала, Швеция.

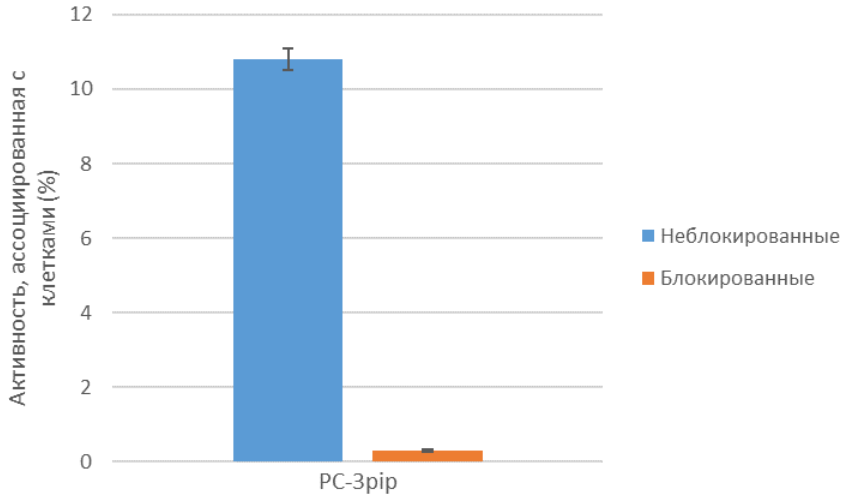


Рис. 1. *Специфичность связывания [^{177}Lu] Lu-BQ7876 с клеточной линией PC3-pip in vitro*

Список литературы

1. *Abouzayed A. Synthesis and Preclinical Evaluation of Radio-Iodinated GRPR/PSMA Bispecific Heterodimers for the Theranostics Application in Prostate Cancer // Pharmaceutics, 2019. – № 11. – P. 358.*
2. *Lundmark F. Heterodimeric Radiotracer Targeting PSMA and GRPR for Imaging of Prostate Cancer-Optimization of the Affinity towards PSMA by Linker Modification in Murine Model // Pharmaceutics, 2020. – V. 12. – № 7. – P. 1–15.*
3. *Mitran B. Bispecific GRPR-Antagonistic Anti-PSMA/GRPR Heterodimer for PET and SPECT Diagnostic Imaging of Prostate Cancer // Cancers, 2019. – № 11. – P. 1371.*

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСИНЫ МЕТОДОМ ГХ-МС И ОСОБЕННОСТИ МАСС-ФРАГМЕНТАЦИИ ФЕНОЛГЛИКОЗИДОВ

М. С. Тарасенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент НОЦ Н. М. Кижнера М. Л. Белянин

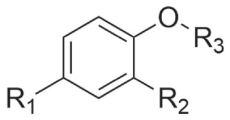
Инженерная школа новых производственных технологий
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, проспект Ленина, 30, mst16@tpu.ru

В народной медицине кора осины используется как лекарственное средство. Экстракт коры используется как жаропонижающее, болеутоляющее средство, применяется для лечения описторхоза [1–2].

В водно-спиртовом экстракте коры осины содержится ряд соединений: замещенные коричные кислоты, низкомолекулярные фенольные соединения, фенолгликозиды: салицин (1), трихокарпин (2), салирепозид (3), тремулоидин (4), тремулацин (5) [3].

Указывается о наличие в листьях четырёх гликозидов: салицина, тремулоидина, саликортина и тремулацина [4]. Нами были проанализирован гликозидный состав листьев осины в разные периоды вегетации растения (лето, осень). В вегетирующих и отмирающих листьях были обнаружены салицин и тремулоидин. В отличие от вегетирующих листьев, в отмирающих листьях были обнаружены кофейная кислота и агликон – салициловый спирт, свидетельствующий о распаде фенолгликозидов в процессе старения листа.

К сожалению, при масс-фрагментации триметилсилильные производные фенолгликозидов не дают молекулярного иона, что затрудняет их идентификацию. Нами было отмечено наличие фрагментарных ионов, соответствующих пол-



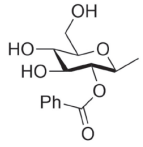
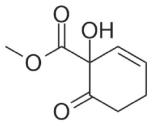
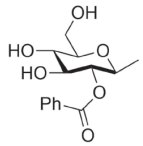
	R_1	R_2	R_3
1	H	CH_2OH	β-D-глюкоза
2	OH	$C(O)OCH_2Ph$	β-D-глюкоза
3	OH	$CH_2OC(O)Ph$	β-D-глюкоза
4	H	CH_2OH	
5	H		
6	H	$CH_2OSi(CH_3)_3$	$Si(CH_3)_3$
7	$OSi(CH_3)_3$	$C(O)OCH_2Ph$	$Si(CH_3)_3$
8	$OSi(CH_3)_3$	$CH_2OC(O)Ph$	$Si(CH_3)_3$

Схема 1.

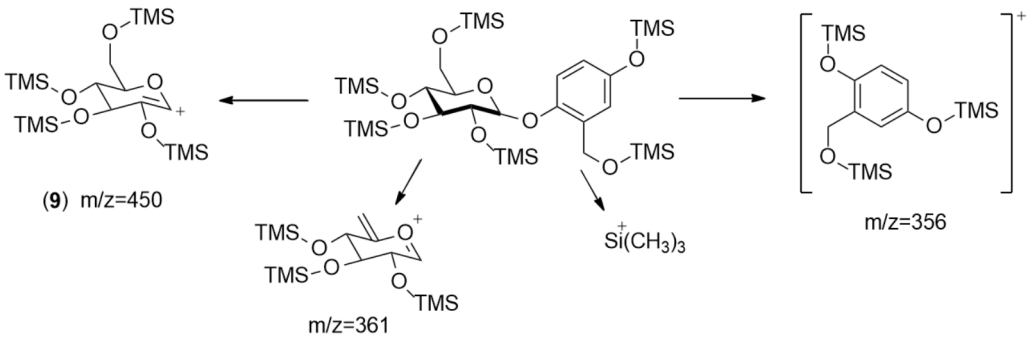


Схема 2. *Предполагаемая масс-фрагментация салирепина*

ностью силилированым агликонам. В случае салицина имеется ион 268, соответствующий триметилсилильному производному салицилового спирта (6), для трихокарпина и салирепозида ионы 388, соответствующий агликонам (7) и (8) соответственно. Аналогичная особенность масс-фрагментации была отмечена для других фенолгликозидов.

Так же нами было замечено образование фрагментарного иона 450 (9) для гликозидов, содержащих в агликоне электронодонорную группу (–OH, $–OCH_{-3}–$). Данный ион отсутствует в спектрах масс-распада фенолгликозидов с акцепторными группами ($–NO_{-2}–$ $–C(O)CH_{-3}–$).

Данная особенность фрагментации триметилсилильных производных фенолгликозидов не упоминается в литературе.

Кислотный гидролиз суммы фенолгликозидов, выделенных из коры осины, а также гидролиз отдельных фракций, полученных методом колоночной хроматографии, показали наличие 3,5-диметокси-4-гидроксибензойной (сиреневой) кислоты.

Список литературы

1. *Badal S. et al. Pharmacognosy. Fundamental, Application and Strategies. Academic Press, 2017. – P. 101.*
2. *Попова М. Г. // Вестник Томского государственного университета, 2007. – 300 (2). – 218.*
3. *Boeckler G. A. et al. // Phytochemistry, 2011. – 72. – 1497.*
4. *Abreu I. N. // J. Chem. Ecol., 2011. – 37. – 857.*

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СУММЫ ФЛАВОНОИДОВ В ПЛОДАХ ДЕРЕЗЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

Б. Тупа[1]
Научные руководители – д.фарм.н. О. Г. Потанина[2]; д.фарм.н., профессор, доцент Е. В. Успенская[1]
[1]Российский университет дружбы народов
Россия, Москва
[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Россия, Москва

Среди 355 компонентов разных видов и различных частей сырья дерезы обыкновенной (*Lycium barbarum L.*), определяющих биологическую активность растения, флавоноиды (Фл) занимают значительную долю. В связи с чем контроль растительного сырья (РС) должен включать в себя современные аналитические подходы к анализу их качественного и количественного состава.

Целью работы является разработка методики количественного определения флавоноидов в плодах дерезы обыкновенной для разработки монографии на лекарственное растительное сырье (ЛРС).

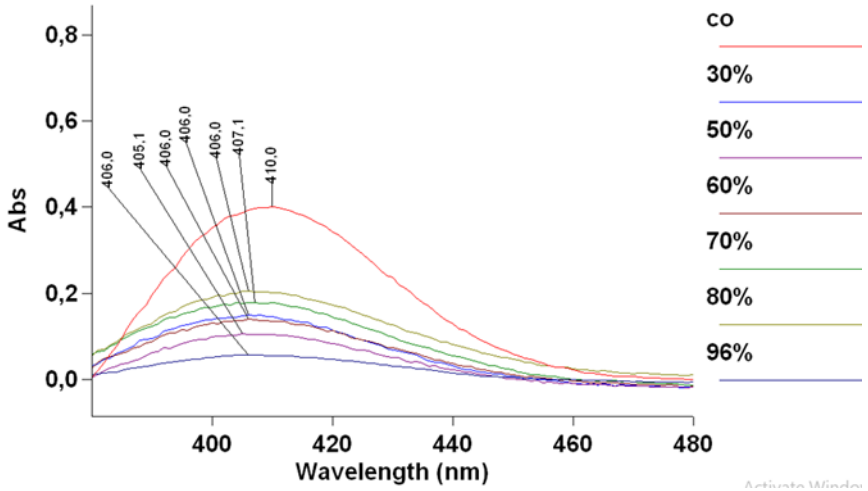


Рис. 1. *Спектры поглощения комплекса рутина с алюминием в спиртовой средах (СО), и флавоноидов из растительного экстракта С (%) этилового спирта 30, 50, 60, 70, 80, 96*

Объектом исследования выступили плоды дерезы обыкновенной, выращенные в Албании и собранные в сентябре 2020 года.

Определение Фл методом УФВ-спектрофотометрии основано на реакции комплексообразования с солями алюминия (III) при $\lambda_{max} = 407 \pm 5$ нм [1, 2] и рутином, в качестве стандартного образца. Результатом хромогенной реакции является комплексное соединение гетероцикла флавона с атомом металла – комплексообразователем.

Испытуемый и раствор стандартного образца готовили согласно [3] и включали этапые двух последовательных извлечений: первую экстракцию готовили из 2 г измельченных (d=4 мм) плодов РС с 40 мл этилового спирта 80 % в течение 60 минут, а вторую экстракцию с дальнейшим прибавлением к растительной массе дополнительной порции 40 мл этилового спирта с выдерживанием в течение 30 минут. Содержимое отфильтровывали в мерную колбу объемом 100 мл (раствор А). Для проведения реакции комплексообразования к 15 мл раствора А добавляли 5,0 мл раствора хлорида алюминия 2 %, 1,0 мл раствора уксусной кислоты 33 % и разводили этиловым спиртом 70 % в колбе объемом 25 мл.

Для определения оптимальных условий процесса экстракции флавоноидов было изучено влияние следующих факторов: измельчение сырья, типа экстрагента, время экстракции и соотношение сырья к экстрагенту.

Содержание суммы флавоноидов (ω, %) вычисляли по формуле (в пересчете на рутин):

$$\omega, \% = \frac{A \cdot a_0 \cdot 4 \cdot P}{A_0 \cdot a \cdot 15 \cdot (100 - W)} \cdot 100,$$

где: A – абсорбция раствором испытуемого образца; A_0 – абсорбция раствором стандартного образца; a_0 – навеска стандартного образца, г; a – навеска испытуемого образца, г; W – потеря в массе при высушивании, %.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения растворами – продуктами взаимодействия стандартного образца и Фл из РС, обусловленные образующимся комплексным соединением флавона с максимумом при 407±2 нм [4].

Из рисунка видно, что наибольшая абсорбция соответствует раствору полного извлечения Фл из плодов дерезы обыкновенной экстракцией 80 %-ым этиловым спиртом при соотношении растение : экстрагент (1 : 20) в течение 60 минут (степень измельчения сырья d=4 мм).

Таким образом разработанная нами методика количественного определения суммы флавоноидов включает предварительные условия реакции комплексообразования при С=2 % ,V=5 мл раствора хлорида алюминия, t=45 минут. Содержание флавоноидов в сырье плодов дерезы обыкновенной колеблется от 0,06 % до 0,11 %. В плодах дерезы обыкновенной в оптимальных условиях экстракции содержание суммы флавоноидов (в пересчете на рутин) составляет 11 мкг/100 г.

Список литературы

1. *Лобанова А. А., Будаева В. В., Сакович Г. В. // Химия Растительного Сырья, 2004. – № 1. – С. 47–52.*
2. *Буханова У. Н., Павлова И. П., Попов Д. М., Селезенев Н. Г., Павлова И. П. // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии, 2012. – № 3. – С. 11–16.*
3. *ФС.2.5.0016.15 Земляники лесной листья. – https://pharmacopoeia.ru/fs-2-5-0016-15-zemlyaniki-lesnoj-listya/.*
4. *Сорокина О. Н., Сумина Е. Г., Петракова А. В., Барышева С. В. // Известия Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология, 2013. – Т. 13. – Вып. 2. – С. 23–29.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВА НИКЕЛИДА ТИТАНА ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Е. Д. Хабибова[1], А. П. Чернова[1], В. О. Семин[2]

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ А. П. Чернова

[1]Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

[2]Национальный Исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30, edh2@tpu.ru

Сплав никелида титана (TiNi) является важным биомедицинским материалом и используется в ортопедической, сердечно-сосудистой, урологической хирургии и ортодонтии [1]. В настоящее время активно создаются новые материалы на основе никелида титана [2], которые обладают лучшей коррозионной стойкостью, биосовместимостью и хорошей трещиностойкостью. Сплавы TiNi представляют собой поверхностный тонкий слой с TiO_2 в качестве основного компонента, защищающего их от окисления. Оценка биодеградации и коррозионных свойств данных сплавов в биологических средах человека имеют важное значение, т.к. ионы никеля, попадая в кровь с поверхности изделия, могут инициировать воспалительные процессы. Следовательно, создание стабильных оксидных слоев на поверхности TiNi, препятствующих выходу избыточных ионов никеля в процессе контактирования с биосредой, является крайней актуальной задачей.

Цель работы – провести исследования модифицированных сплавов TiNi электрохимическими методами.

Для исследования были представлены сплавы никелида титана от ИФПМ СО РАН. Коррозионные испытания проводились на потенциостате-гальваностате PaulSens4 с электрохимической ячейкой для проведения коррозионных испытаний.

Исследования проводили в физиологическом растворе (0,9 мас. % раствор NaCl) при потенциале разомкнутой цепи (ПРЦ) – 0,137 В в течение 100 с амплитудой колебания 0,01 В и частотой от 0,05 Гц до 105 Гц. По форме пиков в координатах Найквинса, составленной экви-

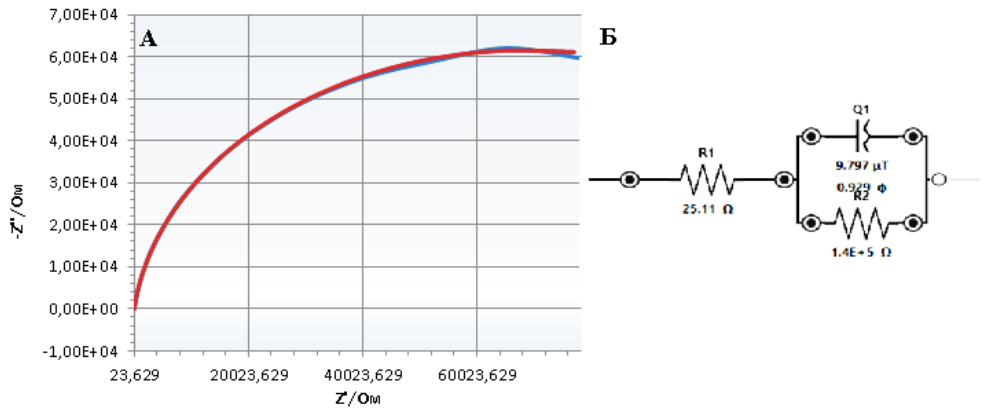


Рис. 1. *Импедансный спектр в координатах Найквиста (А) и эквивалентная схема (Б)*

валентной (рис. 1) и значению сопротивления поляризации установили, что на поверхности сплава происходят незначительные окислительно-восстановительные процессы ($R_2 > 10^5$).

Для установления электрохимических процессов на поверхности сплава сняли циклическую вольтамперограмму (ЦВА) при потенциалах от –1,0 В до 1,0 В со скоростью развертки 0,01 В/с (рис. 2).

В ходе проведения исследований ЦВА установили, что на поверхности сплава происходит окисление никеля, т.к. потенциал окисления никеля относительно хлорид серебряного электрода составляет 0,4 В, что соответствует пику на анодной вольтамперограмме (рис. 2).

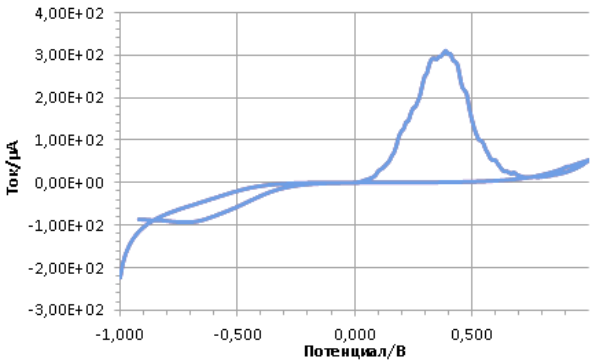


Рис. 2. *Циклическая вольтамперограмма для сплава TiNi в физиологическом растворе*

Список литературы

1. *M. Attarchi, M. Mazloumi, I. Behckam, and S. K. Sadrnezhaad // Materials and Corrosion, 2009. – Vol. 60. – № 11. – P. 871–875.*
2. *M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia // Progress in Materials Science, 2009. – Vol. 54. – № 3. – P. 397–425.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ 12-СУЛЬФОДЕГИДРОАБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ КАЛИЕВОЙ СОЛИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРОБИОТИЧЕСКИМ ШТАММАМ ДРОЖЖЕЙ

А. С. Цырульникова, А. М. Никитина
Научный руководитель – д.х.н., профессор Высшей школы биотехнологий и пищевых производств СПбПУ Л. М. Попова

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Высшая школа биотехнологий и пищевых производств
194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул Новороссийская 48, London2295@yandex.ru

Смоляные кислоты и их производные на протяжении нескольких десятилетий привлекают внимание многих исследователей как вещества, проявляющие высокую биологическую активность по отношению к широкому классу объектов [1].

Ценным соединением для исследований в биологическом и химическом аспекте является природная дегидроабиетиновая кислота, а также ее синтетические производные, обладающие антимикробной, противоязвенной, противоопухолевой, противовирусной и цитотоксической активностью [2]. 12-Сульфодегидроабиетиновая кислота и ее соли являются основными действующими веществами антибактериальных препаратов для лечения ряда заболеваний желудочно-кишечного тракта, вызванных бактерией *Helicobacter pylori* [3].

В нашей работе изучено влияние 12-сульфо-ДАК и ее соли по отношению к штаммам дрожжей *Saccharomyces boulardii* CNCM I-745, которые относятся к пробиотическим лекар-

Таблица 1. Влияние 12-сульфо-ДАК и ее калиевой соли на клетки *Saccharomyces boulardii*

Концентрация, мг/мл	Общее количество клеток, кл/мл	Количество мертвых клеток, кл/мл	Содержание мертвых клеток, %
12-сульфоДАК			
25	$1{,}5 \cdot 10^4$	$8{,}1 \cdot 10^3$	5,4
10	$2{,}1 \cdot 10^4$	$9{,}4 \cdot 10^2$	4,5
5	$2{,}2 \cdot 10^4$	$4{,}4 \cdot 10^2$	2,0
Калиевая соль 12-сульфоДАК			
10	$2{,}3 \cdot 10^4$	$3{,}5 \cdot 10^2$	1,5
5	$2{,}4 \cdot 10^4$	$2{,}6 \cdot 10^2$	1,1
Контроль	$3{,}0 \cdot 10^4$	$4{,}5 \cdot 10$	0,15

ственным препаратам с доказанной эффективностью [4].

Биологическая активность была определена суспензионным методом (питательная среда – неохмеленное ячменное сусло, растворитель – вода) [5]. После термостатирования инкубационной смеси (35 °С, 24 ч) проводили подсчет клеток с использованием камеры Горяева. Данные опытов представлены в таблице.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что 12-сульфо-ДАК и ее калиевая соль проявляют ингибирующее действие в отношении дрожжей *Saccharomyces boulardii*. Наблюдается снижение размножения клеток по сравнению с контролем, хотя сам процент содержания мертвых клеток при воздействии 12-сульфодегидроабиетиновой кислоты невысокий. Калиевая соль 12-сульфо-ДАК проявляет более слабые токсические свойства.

Представленные данные коррелируются с результатами, полученными в опытах по оценки фитотоксичности исследуемых соединений [6].

Список литературы

1. *Feliciano A. S., Gordaliza M., Salinero M. A., Miguel del Corral J. M. // Planta Medica, 1993. – V. 59. – P. 485–490.*
2. *Gonzalez M. A., Perez-Guaita D., Correa-Royero J., Zapata B., Agudelo L., Mesa-Arango A., Betancur-Galvis L. // European Journal of Medicinal Chemistry, 2010. – V. 45. – P. 811–816.*
3. *Wang Y., Tang N., Meng L., Zhang P., Xu K., Jiang N., Zhang H., Ou N., Wu D., Chen A., Zhang X, Shi R. // Clinical Drug Investigation, 2012. – V. 32. – P. 247–251.*
4. *More M. I., Swidsinski A. // Clinical and experimental gastroenterology, 2015. – V. 8. – P. 237–255.*
5. *Иванченко О. Б., Мартынова Е. А. // Патогенез, 2012. – Т. 10. – № 2. – С. 75–82.*
6. *Иванченко О. Б., Попова Л. М., Никитина А. М., Цырульникова А. С., Вершилов С. В. // Экологическая химия, 2022. – Т. 31. – № 1. – С. 25–33.*

ПРОГНОЗ ПРОТИВОМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ И ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ тетрагидробензо[4,5]тиено[2,3-d]пиримидин-4(3*H*)-она

А. С. Чиряпкин

Научный руководитель – д.ф.н., профессор И. П. Кодониди

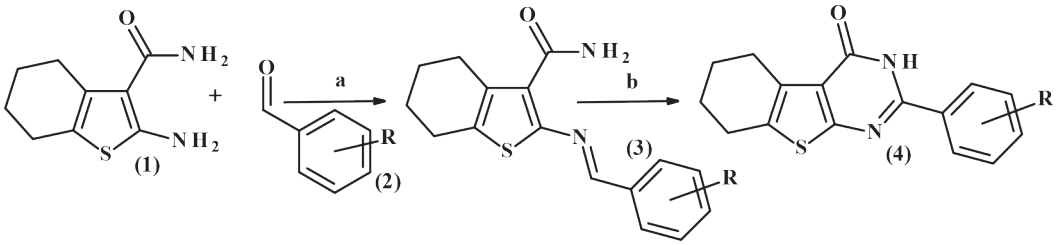
Пятигорский медико-фармацевтический институт филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, 357532, Россия, Пятигорск, пр. Калинина, 11, alexey.chiriapkin@yandex.ru

Одним из классов органических соединений, среди которых возможен поиск противомикробных биологически активных соединений (БАС), являются производные тетрагидробензо[4,5]тиено[2,3-d]пиримидин-4(3*H*)-она. Пиримидиновый гетероцикл встречается в веществах, проявивших противомикробную, противовирусную, противогрибковую и антипротозойную активности. Помимо этого, производные пиримидина также обладают другими видами биологической активности [1], что делает их перспективным классом для медицинской химии.

В свою очередь структуры содержащие центройд тетрагидробензо[4,5]тиено[2,3-d]пиримидин-4(3*H*)-она, подавляют выработку медиаторов воспаления [2], обладают антиоксидантными свойствами [3], а также выраженной анальгетической активностью [4].

Молекулярный докинг осуществлялся посредством программы Autodock 4.0. Биологической мишенью молекулярного конструирования БАС, обладающих противомикробной активностью, является дигидрофолат-редуктаза организма *Escherichia coli* с идентификационным номером 6CXK из базы данных RCSB Protein Data Bank. Подробный протокол вычислительного эксперимента описан в работе [5].

По данным молекулярного докинга наиболее активными соединениями могут быть структуры, содержащие гидрокси-бром-фенильные и 2-гидрокси-5-нитрофенил заместители.



R = H; 2-OH; 4-OH; 4-OH-3-OCH3; 3-OH-4-OCH3; 2-OH-3-OCH3; 2,4-diOH; 4-CH3; 4-OCH3; 2-OH-5-NO2; 2-OH-4-C(CH3)3; 4-OH-3,5-diC(CH3)3; 2-OH-3-OCH3-5-Br; 2-OH-3-Br-4-CH3; 2-OH-3,5-diBr

Схема 1. *Синтез 2-замещенных производных тетрагидробензо[4,5]тиено[2,3-d]пиримидин-4(3H)-она. Реагенты и условия: (a) этанол; (b) ледяная уксусная кислота, ДМСО*

Реализация синтеза наиболее перспективных азометиновых производных 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамида основана на взаимодействие 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамида (1) и соответствующего ароматического альдегида (2). Реакция протекает в среде этанола кипячением реакционной среды в течение 30–60 минут. На следующем этапе полученные азометины (3) подвергались реакции циклоконденсации, в ходе которой образуются целевые производные тетрагидротиенопиримидин-4(3*H*)-она (4). Синтез осуществлялся в среде ледяной уксусной кислоты с добавлением каталитического количества диметилсульфоксида. Продукт реакции осаждался раствором хлорида натрия. Выходы продуктов реакций от 72 до 96 %. Структуры синтезированных соединений подтверждены данными физико-химических методов анализа.

В результате исследований целенаправленно синтезирован ряд 2-замещенных тетрагидробензо[4,5]тиено[2,3-d]пиримидин-4(3*H*)-она, среди которых по данным эксперимента *in silico* могут оказаться соединения с высокой противомикробной активностью. Результаты первичного фармакологического скрининга позволят оценить достоверность молекулярного конструирования противомикробной активности в ряду производных тетрагидротиенопиримидин-4(3*H*)-она.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-315-90060.

Список литературы

1. *Самотруева М. А. и др. // Астраханский медицинский журнал, 2015. – Т. 10. – № 1. – С. 12–29.*
2. *Zhang, Y. et al // Molecules. – V. 22. – № 11. – P. 1960.*
3. *El-Mekabaty A. et al // J Heterocyclic Chem. – V. 57. – P. 2928–2935.*
4. *Kawade D. P. et al // Int J Pharm Chem Anal. – V. 7. – № 1. – P. 32–38.*
5. *Chiriapkin A. S. et al. // Pharmacologyonline. – V. 3. – P. 563–584.*

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ *Saussureae frolovii Lebeb.*, НА ПРОЛИФЕРАЦИЮ МАКРОФАГОВ

Ю. В. Шабанова[1], Е. И. Гулина[2]
Научные руководители – д.фарм.н., профессор НИ ТПУ ИШХБМТ М. В. Белоусов;
д.б.н., заведующий отделом экспериментальных биологических моделей
НИИФиРМ им. Е. Д. Гольдберга Томского НИМЦ М. Г. Данилец

[1]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

[2]*Сибирский государственный медицинский университет*
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.7

Введение. Иммуномодуляторы – это вещества, способные влиять на иммунный ответ, который представляет собой набор реакций, активируемых для защиты организма от инфекционных агентов и различных повреждающих факторов. Растительные полисахариды проявляют иммуномодулирующее действие посредством активации иммунных клеток (макрофаги, дендритные клетки, естественные клетки-киллеры, Т-клетки, В-лимфоциты). Ранее было установлено, что водорастворимые растительные полисахариды (ВРПС), выделенные из растения *Saussureae frolovii Lebeb.* обладают выраженными стимулирующими свойствами на макрофагальные клетки, однако немаловажным является оценка воздействия образцов на пролиферирующие свойства и установление диапазона безопасных доз, для дальнейшего изучения.

Цель исследования. Изучить влияние комплексов водорастворимых полисахаридов *S. frolovii*, выделенных при различных показателях pH экстрагента, на пролиферацию перитонеальных макрофагов мышей линии C57BL/6.

Материалы и методы

Получение и культивирование клеток. Макрофаги (МФ) получали из перитонеальной полости мышей линии C57BL/6 (возраст 8–10 недель), выращенных в отделе экспериментальных биологических моделей НИИФиРМ им. Е. Д. Гольдберга Томского НИМЦ. Клетки (2,5–3 • 10^6/мл) культивировали при 37 °C в атмосфере с 5 % CO_2 и абсолютной влажности в среде RPMI 1640.

Исследуемые вещества. Лиофильно высушенные образцы полисахаридов растения *S. frolovii* с pH экстрагента 2, 6 и 10 (образцы были предоставлены аспирантом Сибирского государственного медицинского университета – Гулиной Екатериной Игоревной).

Изучение пролиферации. Влияние изучаемых веществ на пролиферацию определяли в лизате МФ в тесте МТТ, добавляя за 4 часа до окончания инкубации 3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide, растворяя осадок диметилсульфоксидом и замеряя оптическую плотность (ед. опт. плотности) на многоканальном спектрофотометре (длина волны 540 нм).

Результаты. Установлено, что образцы ВРПС, полученные из соссюреи Фролова при pH 2 и pH 6 экстрагента, не влияли на пролиферацию перитонеальных МФ в трёх изученных концентрациях (2, 20 и 60 мкг/мл) по сравнению с Контролем 1 (МФ+Среда) и Контролем 2 (МФ+ЛПС). При этом образцы ВРПС в концентрации 60 мкг/мл, экстрагированные при pH 10, снижали пролиферацию клеток относительно интактного контроля 1.

Выводы. Изучаемые комплексы водорастворимых растительных полисахаридов, экстрагированных из *Saussureae frolovii Lebeb.* при pH 2, 6 и 10, не обладают цитотоксическими свойствами по отношению к перитонеальным макрофагам в концентрации 2 и 20 мкг/мл.

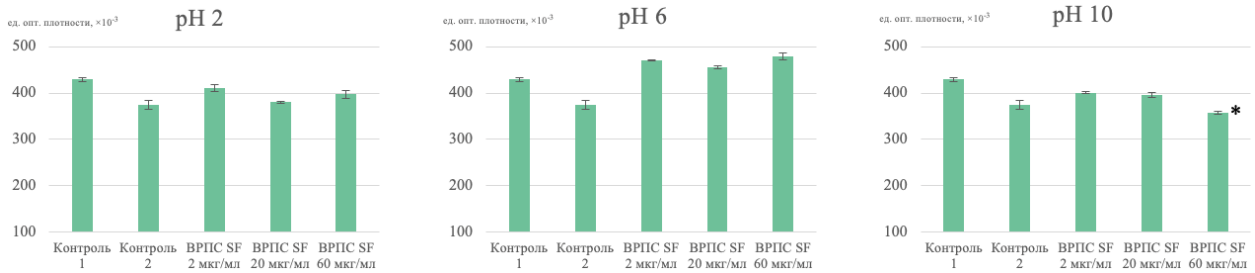


Рис. 1.

Список литературы

1. *Kumar D., Romero Y., Schuck K. N., Smalley H., Subedi B., Fleming S. D. // Mol. Immunol, 2020. – Vol. 121. – P. 99–110.*
2. *Liu C., Cui Y., Pi F., Cheng Y., Guo Y., Qian H. // Molecules, 2019. – Vol. 24. – 1554.*
3. *Лигачёва А. А., Гулина Е. И., Шабанова Ю. В., Трофимова Е. С., Кривощеков С. В., Гуркин Н. В., Шерстобоев Е. Ю., Данилец М. Г., Белоусов М. В. // Разработка лекарственных средств – традиции и перспективы, 2021. – С. 222–224.*

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЕВРОПИЙСОДЕРЖАЩИЙ КОНЪЮГАТ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ АГЕНТ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

О. В. Шевченко[1,2], К. А. Паричук[2]

Научные руководители – д.х.н., член-корр. РАН, профессор, директор Департамента ядерных технологий ИНТиПМ ДВФУ И. Г. Тананаев; д.биол.н., заведующая ЦНИЛ ФБГОУ ВО ТГМУ Н. Г. Плехова

[1]ФГБОУ ВО Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, rectorat@dvfu.ru

[2]ФГБОУ ВО Тихоокеанский государственный медицинский университет Минздрава России
690002, Владивосток, пр-т Острякова, 2, mail@tgmu.ru

Злокачественные новообразования (ЗНО) в настоящее время являются не только медицинской, но важнейшей социальной проблемой. Современные методы лечения являются не безопасными и могут привести к инвалидизации пациентов. В связи с этим на настоящий момент актуален поиск альтернативных схем, которые могут обеспечить лечение ЗНО с минимальными побочными эффектами. Фотодинамическая терапия (ФДТ) с применением фотосенсибилизаторов (ФС) относится к таким многообещающим методам. Механизм действия фотосенсибилизатора при проведении ФДТ основан на избирательном накоплении его в опухолевой ткани и при локальном воздействии света с длиной волны, соответствующей его максимуму поглощения, способного генерировать цитотоксические агенты, вызывающие гибель опухолевых клеток.

В рамках настоящего исследования необходимо изучить физико-химические параметры синтезированного нами раннее молекулярного конъюгата полиэтиленимин/Хлорин е6/диэтилентриаминпентауксусная кислота/фолиевая кислота/европий (PEI/E6/DTPA/FA/Eu) и оценить перспективы его применения в качестве возможного агента для проведения фотодинамической терапии [информация для патента].

На основании спектров поглощения (Synergy H1, BioTek, США) было подтверждено присутствие Хлорина е6 и фолиевой кислоты в структуре конъюгата согласно характерным абсорбционным максимумам [1]. Определение присутствия и количества европия в конъюгате – одно из ключевых направлений исследования, поскольку предполагалось, что при воздействии излучения за счет передачи энергии от европия к Хлорину е6 по принципу донорно-акцепторного механизма будет повышаться эффективность ФДТ из-за более интенсивной генерации активных форм кислорода, разрушающих опухолевые клетки. Методом растровой электронной микроскопии (S5500, Hitachi, Япония) определено содержание европия в PEI/E6/DTPA/FA/Eu, равное 12,1 %. Для определения функциональности синтезированного вещества проводили модельные эксперименты по ФДТ. Показано, что при активации свободного Хлорина е6 и PEI/E6/DTPA/FA/Eu красным светом полупроводникового лазера 645 нм дозой 6 Дж/см^2 (ООО «Свет и жизнь», Россия) отмечалось дозозависимое возрастание флуоресценции при увеличении содержания Хлорина е6. Интенсивность генерации АФК молекулярным конъюгатом PEI/E6/DTPA/FA/Eu в указанных условиях в присутствии 2′,7′-дихлордигидрофлуоресцеина в 3–4 раза превышала таковые значения для свободного Хлорина е6 (рис. 1).

На клетках аденокарциномы Эрлиха показан фотоцитотоксический эффект. На 4 сутки после облучения количество некротических клеток после терапии с молекулярным конъюгатом составило 75 %, в том время как для Хлорина е6 24 % и 10 % для контрольных клеток.

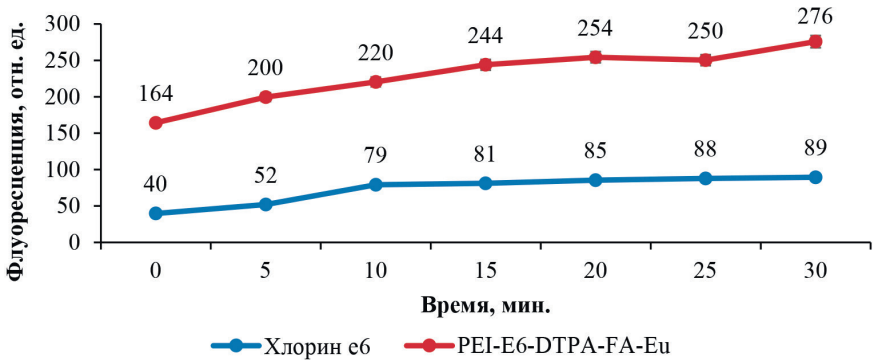


Рис. 1. *Интенсивность генерации АФК хлорином Е6 и PEI/E6/DTPA/FA/Eu (10 мкг Е6/мл)*

По результатам проведенных экспериментов показана перспектива применения впервые синтезированного вещества на основе Хлорина е6 с европием как перспективного фотосенсибилизатора для проведения фотодинамической терапии злокачественных новообразований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90185.

Список литературы

1. *Klimenko I. V., Lobanov A. V. // Journal of Biomedical Photonics & Engineering, 2016. – V. 2. – № 4. – doi: 10.18287/JBPE16.02.040310.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ АСКОРБАТА ЛИТИЯ НА ПРОЛИФЕРАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК

Ф. Ш. Юлдашева, М. С. Третьякова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. В. Плотников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Введение. Каждый год диагностируется более 10 миллионов новых случаев злокачественных новообразований, в России более 450 тысяч. На сегодняшний день рак является второй по значимости причиной смерти во всем мире [1].

Исследуемый нами препарат аскорбат лития обладает рядом биологических эффектов, включая антиоксидантные, нейропротекторные свойства [2]. Установлено цитотоксическое действие аскорбата лития в определенных концентрациях [3]. Это создает основу для дальнейшего изучения данных солей в отношении влияния на пролиферацию опухолевых клеток.

Потенциальные цитотоксические эффекты аскорбата лития основаны на его вне- и внутриклеточном действии и, помимо активации апоптоза, также включают антипролиферативный эффект, что приводит к прекращению клеточного цикла.

Цель. Оценить цитотоксическую эффективность и влияние на пролиферацию аскорбата лития на клеточную линию SCOV-3 (рак яичников человека).

Материалы и методы. Линия клеток SCOV-3 выращивали в стандартных условиях в среде DMEM/F-12 (Gibco) и инкубировали при 37 °C в атмосфере CO_2 (5 %). Клетки засеивали в 6-луночные планшеты в количестве 2000 клеток на лунку. После 24 часов инкубации к культурам клеток SCOV-3 было добавлено аскорбат лития в концентрациях 0,4–2,0 mM и провели скретч-тест, который включает нанесение царапин, повреждающих монослой клеток. Далее оценивается скорость затягивания нанесенной раны, что отражает пролиферацию культуры и скорость миграции клеток в зону повреждения. С помощью фазово-контрастного микроскопа культуры фотографировались в 0, 24, 48 часов.

Процент затягивание раны – это количественный показатель, насколько быстро клетки после повреждения восстанавливаются под действием вещества разной концентрации.

Данный метод позволяет оценить цитотоксическое воздействие препарата и миграцию клеток.

Результаты. Результаты оценки влияния аскорбата лития на жизнеспособность клеток in vitro представлены в таблице 1.

Полученные результаты показывают выраженное угнетение пролиферации клеток при воздействии аскорбата лития. Отмечается дозозависимое подавление деления и миграции клеток, наиболее выраженное в концентрации 2,0 мМ, где средний показатель закрытия раны составил только 14 процентов на вторые сутки. При этом ингибирование отмечено и в минимальной изученной концентрации, достигая только половинного значения контрольной группы.

Таблица 1. Влияние аскорбата лития на пролиферацию и миграцию клеток линии SCOV-3 (результаты выражены в % затягивания раны в скретч-тесте)

	Control	LiAsc 0,4 mM	LiAsc 1,2 mM	LiAsc 2,0 mM
0 h	0	0	0	0
24 h	45	31	32	10
48 h	83	42	45	14

Выводы. В ходе работы было исследовано цитотоксическое и антипролиферативное действие аскорбата лития на клетки SCOV-3 с помощью скретч-теста.

Было установлено, что аскорбат лития оказывает статистически значимое антипролиферативное действие на клетки SCOV-3 при инкубации в течение 24, 48 часов в концентрациях 0,4–2,0 mM.

Список литературы

1. *Брагина О. Д. Дисс. ... докт. мед. наук. – Томск: Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук, 2021. – 226 с.*
2. *Ветлугина Т. П., Епимахова Е. В., Савочкина Д. Н., Плотников Е. В., Бойко А. С., Иванова С. А., Бохан Н. А. // Бюллетень сибирской медицины, 2021. – Т. 20. – № 3. – С. 21–28.*
3. *Лосенков И. С., Плотников Е. В., Епимахова Е. В. Цитотоксический и прооксидантный эффекты аскорбата лития in vitro // Сибирский вестник психиатрии и наркологии, 2018. – Т. 1. – № 98. – С. 24.*

СОЗДАНИЕ НОВОЙ ТАРГЕТНОЙ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА ХЛОРИНА-e_6 В ОПУХОЛЕВЫЕ КЛЕТКИ ПОСРЕДСТВОМ БИООРТОГОНАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ОБРАЩЕННОЙ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

П. Янкович, В. Ф. Отвагин, А. В. Нючев, А. Ю. Федоров
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. В. Нючев

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, petar.jankovic96@mail.ru

Фотодинамическая терапия на сегодняшний день является эффективным методом лечения и диагностики рака, и на практике широко применяются фотосенсибилизаторы на основе хлорина. Основным недостатком используемых в клинической практике хлориновых фотосенсибилизаторов является низкая селективность связывания с опухолевыми клетками, что может приводить к повреждению здоровых тканей.

В связи с этим, разработана стратегия доставки фотосенсибилизатора на основе гибридных биологических векторов, заключающих в себе таргетный фрагмент биотина, линкер и молекулу тетразина (рис. 1). Такой модифицированный биологический вектор усваивается

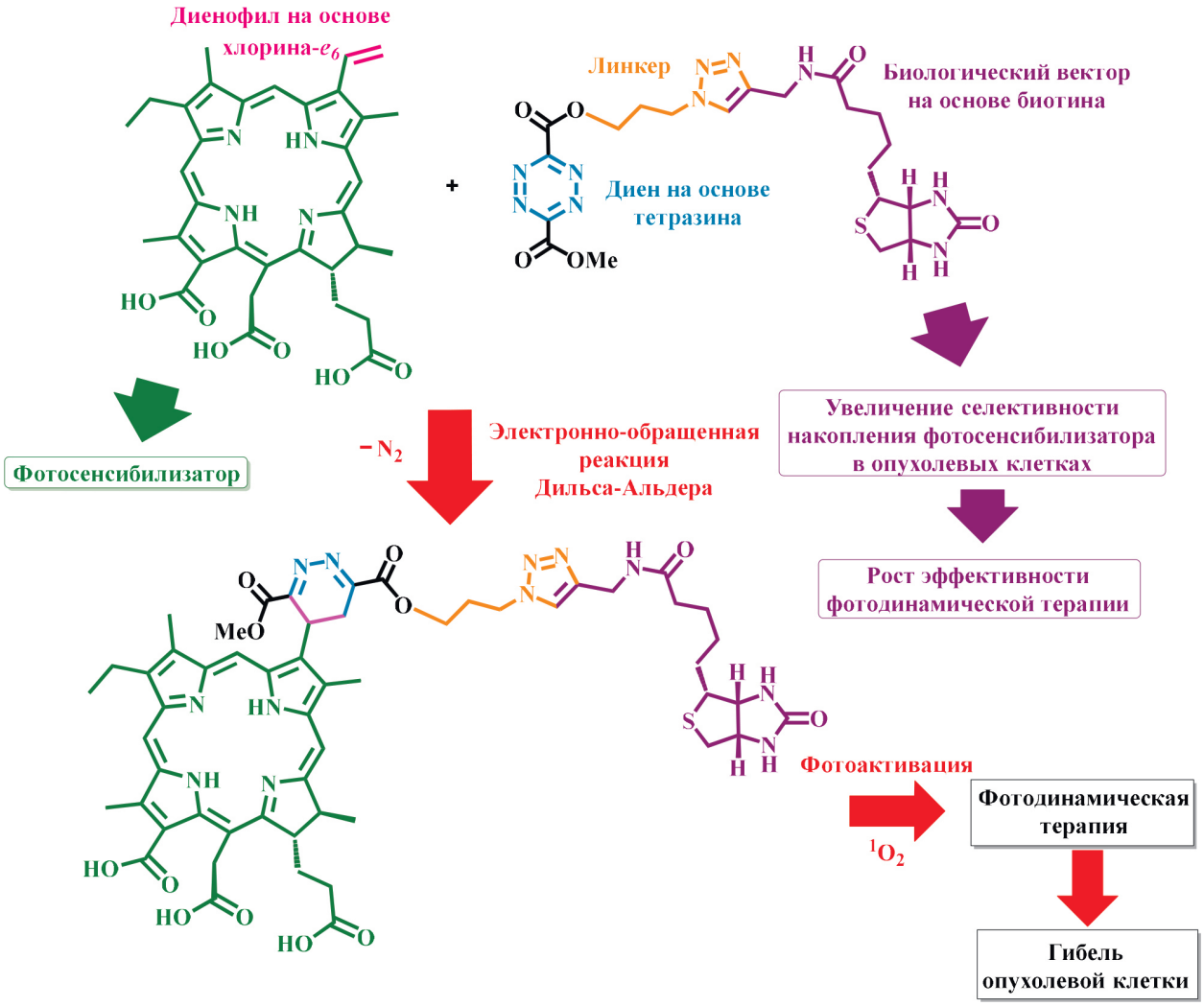


Рис. 1. *Стратегические молекулы для таргетной доставки фотосенсибилизатора и последующее образование фотоактивной системы*

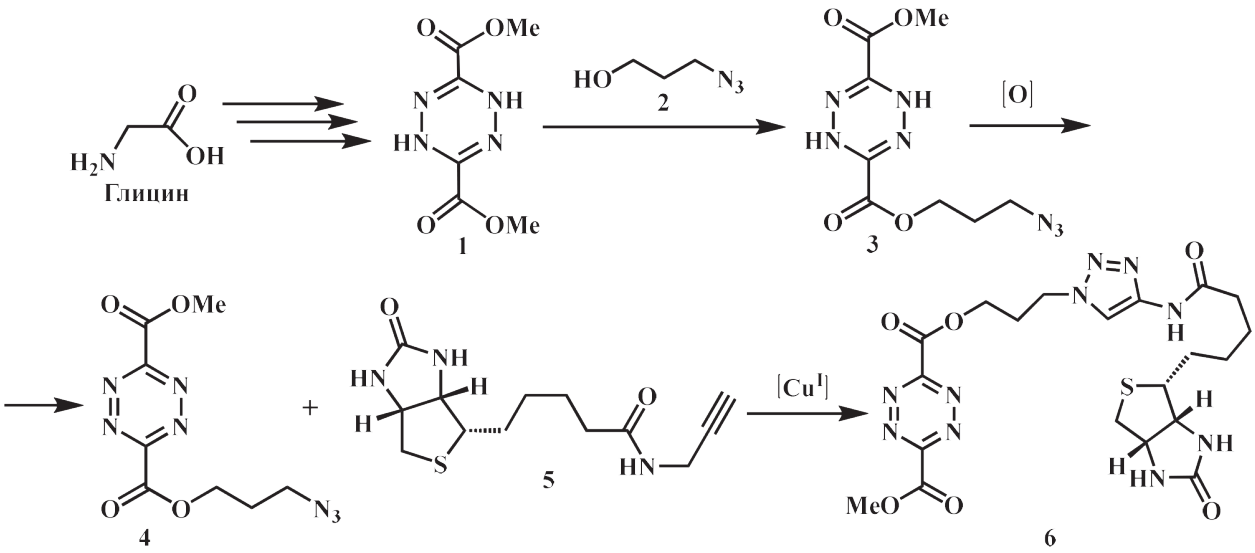


Рис. 2. *Синтетическая схема синтеза биологического вектора на основе биотина*

опухолевыми клетками в больших количествах. Терапевтический (фотоактивный) агент на основе хлорина-e_6 [1], с помощью биоортогональной электронно-обращенной реакции Дильса-Альдера, селективно *in vivo* связывается с тетразиновым фрагментом и образует фотоактивную систему, которая при облучении светом генерирует синглетный кислород, тем самым вызывает гибель опухолевой клетки.

Хлориновое производное получили из метилфеофорбида-а с помощью кислотного гидролиза, при этом образующиеся три карбоксильные группы способствуют увеличению водорастворимости хлорина. В свою очередь, использование дикарбоксильного производного тетразина, имеющего выраженные электронодефицитные свойства, в качестве диена позволит добиться максимально высоких скоростей протекания реакции Дильса-Альдера внутри живой системы.

Для синтеза производного тетразина (рис. 2) из глицина с помощью последовательных реакций диазотирования и этерификации был получен диметил-дигидро-l,2,4,5-тетразин-3,6-дикарбоксилат **1**, К последнему с помощью реакции переэтерификации присоединили линкер – азидопропанол **2**, окислили его до тетразинового производного **4**, к которому планируется присоединить биотин **5** с помощью медь катализируемой клик-реакции.

Предложенная методика синтеза и полученный конъюгат могут стать фундаментом для создания новых таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №21-73-10230).

Список литературы

1. *Otvagin V. F., Nyuchev A. V., Kuzmina N. S., Grishin I. D., Gavryushin A. E., Romanenko Y. V., Koifman O. I., Belykh D. V., Peskova N. N., Shilyagina N. Yu., Balalaeva I. V., Fedorov A. Yu. // European Journal of Medicinal Chemistry, 2018. – V. 144. – P. 740–750.*

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдрахманова В.С. 236
Абдулаева И.А. 273
Абдуллов Р.Г. 155
Авакян В.С. 34, 119, 135, 156
Аверкиев А.А. 312
Аверкиев Д.Д. 58
Агафонцев А.М. 153
Агеев Я.И. 207
Азнагулов Р.Ф. 291
Александрова Е.А. 192, 193
Александрова Ю.И. 195
Алексеев Д.В. 26
Аликова В.Д. 414
Алиярова И.С. 196
Амшеев Д.Ю. 101, 415
Ананьева А.А. 197
Андреева Д.В. 450
Андреев И.А. 198, 442
Андреев И.Д. 27
Антонкин Н.С. 199
Антонова М.М. 246
Апанасенко В.В. 45, 107
Артемьев А.В. 138
Архипова А.А. 29, 434
Асаченко А.Ф. 216, 221, 256, 276, 287, 289
Асеева Н.В. 314
Ауезов А.Ш. 201
Аунг Чжо Ньейн 30
Афинеевский А.В. 267, 377
Ахмед М.И.Ф. 364
Багишев А.С. 108
Баженова О.А. 315
Байгужин Г.Ф. 427
Байтурсынова Г.П. 201
Бакай К.А. 379, 439
Бакулина О.Ю. 202
Балтабаева Н.М. 122
Бальжиров А.Б. 31
Баранов А.Ю. 249
Барташевич Е.В. 278
Басова Ю.С. 317
Бахарев В.П. 159
Бачинский А.В. 223
Башилова А.Д. 233
Безверхняя Е.А. 416, 429
Безхмильницин Н.А. 348
Бей Д.В. 203
Беккер Г.В. 205
Белов А.А. 33
Белов Р.Д. 34, 119, 135, 156
Белоусов М.В. 416
Белоусов С.Ю. 318
Бельчиков И.А. 165
Беляева А.В. 35
Беляева Н.А. 206
Беляков Д.М. 37
Бембеева В.Э. 90
Бендре Ю.В. 341
Бердинская Е.С. 417
Березин А.С. 105
Бескровных Е.А. 319
Беспалов Д.В. 38
Бесчетникова К.И. 34, 119, 135, 156
Бирин К.П. 273
Бисмилда В.Л. 201
Блинова А.А. 39
Боброва А.В. 208
Бобров П.С. 207
Богданова А.Н. 192
Богомолов А.В. 169
Богомяков А.С. 298
Богословский В. 320
Боденко В.В. 419
Бойко Н.Н. 441
Болгару К.А. 137
Болотин Д.С. 229
Бондаренко М.А. 40
Борецкая А.В. 364
Борисенко Т.А. 41
Борисов В.А. 43
Боровой В.Ю. 187
Боткина О.Ю. 420
Бочарникова Е.Н. 210
Брагина С.К. 321
Братишко К.А. 356
Брянкин Д.В. 44
Буйко О.В. 81, 322, 399, 400
Буравлев И.Ю. 33
Бурлов И.Ю. 73, 172
Бурлов П.И. 53
Бурлуцкий Н.П. 211
Бухарова Е.С. 324
Валеева А.А. 92
Вараксин А.В. 92
Василенко С.А. 45
Васильева С.Ю. 212
Васильев Н.А. 421
Василюк К.С. 46, 325
Ватлин И.С. 422
Верхошанский Я.Ю. 164

Вершинин Д.И. 131
Веселова Е.А. 344
Ветшев К.А. 214
Вишенкова Д.А. 413
Власенко Ю.А. 199
Власова С.Г. 95
Водова Ю.М. 326
Волошина А.Д. 291
Волчек В.В. 327
Волчо К.П. 375, 436
Воробьев А.М. 108
Ворожцова Ю.С. 49
Ворожцов Е.П. 48
Ворошилов Ф.А. 93
Воткина Д.Е. 237, 328
Враницына А.А. 50
Вшивцев М.А. 52
Высотина А.Е. 330
Гаврилова Д.М. 53
Гак В.В. 215
Галяметдинов Ю.Г. 390
Гареев Б.М. 325
Гарифуллин Б.Ф. 291
Герасимова Т.С. 414
Гераскевич А.В. 331
Герман Д.Ю. 332, 354
Гимадутдинова Л.Т. 333
Голикова А.Д. 335
Голикова А.Д. 391
Головахин В.В. 96, 359
Головин А.В. 317, 423
Головков Н.И. 37
Голубева Ю.А. 224
Гольцман Б.М. 55
Гончаров И.В. 407
Горбунова Ю.Г. 273
Гребнев М.Э. 56, 57, 143, 160
Грекова П.В. 58
Грибанов П.С. 216
Гривин В.П. 117
Григорьева А.Р. 336
Грицюк В.А. 379
Громова М.А. 217
Гулина Е.И. 424, 460
Гуренкова А.А. 426
Гусакова В.С. 416
Гусакова С.В. 416
Гусаров Д.А. 414
Гусев Н.В. 60
Гусельникова О.А. 328
Гусельникова Т.Я. 324
Гусляков А.Н. 275
Гущин А.Л. 25
Дамзина А.А. 337
Дауренбек М.А. 61
Дементьев К.В. 293
Диас Хименес К.А. 379
Дмитриева Е.А. 62
Добрынина Т.В. 45, 64, 107
Дорошенко И.А. 219
Дранников А.А. 422
Дрозд А.Г. 220
Дрокин Е.А. 221
Дудихина И.В. 66
Духовников К.П. 67
Дюгурова А.Р. 222
Егоренко М.Ю. 427
Егошина А.В. 68
Единархов М.Е. 31
Елубай М.А. 169
Емельянов М.А. 223
Ергалиева Э.М. 201
Ермакова Е.А. 224
Еромасов Р.Г. 82
Еськова М.А. 226
Жаворонков Д.С. 69
Жаналинова С.А. 338
Жарков Т.Д. 428
Жасымбекова А.Р. 227
Жилякова Е.Т. 441
Жиров Н. 71
Жортарова А.А. 228
Жуков А.В. 146
Жуков И.А. 164, 165
Жупанова А.С. 340
Загузин А.С. 72
Зайцев Н.С. 341
Затяева Д.А. 73
Захаркива А.М. 343
Захарова Д.Д. 130
Заякин И.А. 22
Зеленова-Гюльалиева М.А. 76
Земский О.И. 346
Зиновьев А.Л. 272
Золкина И.В. 413
Зыкова З.В. 429
Иванова Е.А. 77
Иванова О.А. 191, 198, 442
Иванов Д.М. 196
Ивахив О.О. 78
Изнаирова М.Д. 344
Ильина Е.А. 103, 127
Ильина И.В. 436
Ильин М.В. 229
Иовина М.В. 230
Исаева Е.А. 66, 80
Истомин А.Д. 174
Итахунов Р.Н. 231
Кадирсизова Ж. 227
Казакова О.А. 363
Казанцев Я.В. 81, 82
Каймонов М.Р. 83
Калинин В.И. 431
Кальтенберг А.А. 233
Кандагура Е.А. 344
Капитонов А.Б. 84

Каренгин А.А. 37
Карташов М. 345
Катаев В.Е. 291
Кашурин Р.Р. 85
Каюкова Л.А. 201
Келесбек Н.К. 346
Ким П.В.м 347
Кинжалов М.А. 234
Кирьяков М.С. 348
Киселёва А.Е. 349
Киселев А.Д. 109
Киселёв А.Д. 87
Киселева М.А. 427
Кисслер Т.Ю. 215
Климушина М.М. 139
Кобякова М.Е. 318
Ковалева К.С. 236
Ковальская Е.С. 237
Коврижина А.Р. 279
Козадаева М.П. 88
Козлов В.В. 406
Кокина Т.Е. 153
Колесникова А.А. 90
Колобова Е.Н. 332, 336, 354
Комаров В.Ю. 153
Кондратьева А.А. 351
Конев А.В. 432
Кононов Л.О. 190
Копотилова А.Е. 239
Коптяев А.И. 241
Корнаухова Т.А. 352
Коробейников Н.А. 91
Коробицына А.Д. 92
Коробков С.М. 243
Королев М.С. 244, 368
Королюк Е.С. 432
Коротаев Д.В. 45
Короткова Е.И. 345, 361
Короткова Н.А. 64
Костикова Н.А. 246
Кочетова И.М. 163
Кошель Е.С. 45, 107
Крайнова Е.М. 228
Красовская Я.А. 245
Крижановская А.И. 246
Кропотина Д.В. 50
Кудряшов М.А. 52
Кузнецова С.Н. 354
Кузнецова Т.А. 103
Кузьмина Н.С. 248
Кузьмин Е.А. 93
Куксёнок В.Ю. 206, 220
Кукушкин А.В. 82
Кулиева Э.Ш. 208
Куликов А.Б. 289
Кунакова Д.К. 301
Кунгурова А.А. 95
Курбаков А.А. 64
Курмангалиева А.Б. 201
Курочкина М.Д. 355
Курцевич Е.А. 356
Кутищева Е.С. 357
Кучерявый А.Д. 433
Лазаренко Н.С. 96, 359
Лапекин Н.И. 96, 359
Лаптева У.А. 249
Ларионов В.А. 223
Ларионов К.Б. 354
Левашова Е.Ю. 251
Леднева А.И. 252
Лезина Е.Ю. 351
Леонов К.А. 413
Летягин Г.А. 298
Лещик А.В. 253
Липеев А.В. 97
Липских М.В. 366
Логашенко Е.Б. 324
Логунов А.А. 52
Логунова Д.В. 360
Ломаев Д.Д. 289
Ломакин М.С. 99
Лоскутова Л.Н. 361
Лужбина Ю.Д. 363
Лукьянов Д.А. 202
Лунёва Е.Е. 100
Лыжина А.С. 255
Лысенко А.Н. 256
Лысова А.В. 97
Львова Е.В. 101
Люляев А.В. 257
Лялин Е.Д. 103, 127
Маврова Ю.В. 317
Мазанов А.Е. 364
Макарова С.В. 104
Максимова В.В. 149, 365
Максимова В.Е. 148
Малахова Ю.А. 105
Малеева С.И. 107
Малеев В.И. 223
Мальбахова И.А. 108
Мальцева А.Р. 366
Малютин Л.Н. 87, 109
Мамедова В.Э. 429
Мамедов Э.И. 434
Маношкина А.К. 368, 403
Марченко И.А. 69
Матвеев А.Е. 165
Матвеева С.А. 110
Матвеевская В.В. 258
Матвейчук Ю.В. 278
Матренин С.В. 168
Машукова Ю.А. 110
Медянкина И.С. 112
Меженин А.В. 113
Меледин А.Ю. 267, 377
Меняйлов Д.С. 114

Мерзляков К.К. 349
Меркулова Д.В. 399
Метелица С.И. 81
Микулов В.А. 409
Миленькая Е.А. 352
Минаева Л.И. 221, 256, 276, 287, 289
Мин Хеин Хтет 172
Мин Хейн Хтет 115
Мировой Ю.А. 168
Мисиков Г.Х. 369
Митина Н.А. 188
Михайлова М.В. 22
Михейлис А.В. 117
Моисеенко Н.В. 370
Молдованова Н.В. 259
Моллаев М.Д. 442
Морозова О.Т. 246
Морозова С.М. 226
Мостовщиков А.В. 56, 57, 134, 143, 160, 168
Мочалов Л.А. 52
Мошкина Т.Н. 239
Мощенко Е.М. 118
Муслимова А.В. 174
Мухамедова М.М. 372
Мухина А.К. 34, 119, 135, 156
Мышова А.Е. 435
Назарова А.А. 261
Назмутдинова В.А. 195
Назмутдинова Ф.М. 373
Насакин О.Е. 212
Наумов И.М. 34, 119, 135, 156
Нгуен Зоан Тунг Лам 121
Небера Е.А. 379
Немолочнова А.Г. 375
Нестеренко И.С. 439
Нефедьев Д.В. 376
Нечаев И.В. 262
Нижибовская Д.К. 207
Никитина А.М. 457
Никитина Ю.Н. 259
Никитин И.А. 241
Никитин К.А. 267, 377
Никитин П.Ю. 165
Никифорова З.Н. 379
Никишов А.А. 263
Николаева О.О. 122
Никонов Д.А. 123
Новиков А.С. 380
Новиков Н.В. 124
Носков Д.М. 264
Носков М.Д. 174
Нуркенов О.А. 227
Нурмаганбетов Ж.С. 227
Нуруллин И.Л. 265
Нючев А.В. 248, 463
Обласов Н.В. 407
Обухова А.В. 381
Один И.С. 231
Олжабаева А.С. 227
Орешко В.В. 236
Орлова Ю.С. 379
Осадчая Т.Ю. 267
Осипов К. 383
Осипов С.Н. 216
Отвагин В.Ф. 248, 463
Охина А.А. 436
Очередько А.Н. 253
Павельева А.А. 88
Павлов Д.И. 268
Пакриева Е.Г. 332
Панюкова Д.И. 383
Папынов Е.К. 33
Паричук К.А. 461
Партыка А.А. 344
Пашкова Г.В. 372
Передерин Ю.В. 357
Перкин Ю.А. 126, 128
Першина Л.С. 103, 127
Песенкова Я.А. 384
Пестова С.В. 269
Пестрякова Е.А. 163
Петренко Т.В. 253
Петров С.Е. 228
Петунин П.В. 328
Петухов Д.В. 269
Печищева Н.В. 92
Пимкин Р.А. 126, 128
Платонова Е.О. 226
Платошина Е.А. 130
Плюснин В.Ф. 117
Погосян Н.Г. 437
Подрезова Е.В. 270
Поздеева А.Н. 208
Покровский А.Г. 375, 436
Полежаев А.В. 226
Полетыкина Е.Я. 272
Поливановская Д.А. 273
Полосухина М.А. 385
Пономарева М.А. 110, 387
Пономарева Н.А. 193
Пономарёва Ю.А. 131
Пономаренко И.А. 133
Пономарчук А.А. 64
Постников П.С. 270
Потапова Е.Н. 73
Прийма А.Д. 379, 439
Приходько Ю.С. 134
Прозоров Д.А. 267
Проскурина О.В. 99
Прохорова Д.М. 151
Прохоров И.О. 52
Пская Е.К. 34, 119, 135, 156
Пужель А.О. 43
Пухнярская Д.С. 440
Пушнина Я.Ю. 348
Пякилля Б.И. 388

Раджабов А.Д. 274
Радюкова В.И. 441
Разгуляева Ю.Д. 275
Рассказова М.А. 276
Ратманова Н.К. 198, 442
Рахманова М.И. 153
Регер А.А. 137
Ремпель А.А. 92
Репина В.И. 389
Решетникова Р.В. 278
Ржевский С.А. 221, 256, 276, 287, 289
Ригер Е.Н. 444
Рогачев А.Д. 375, 436
Роговой М.И. 138
Родригес Р.Д. 312
Рожникова Т.В. 445
Романенко Г.В. 298
Романенко Ю.Е. 139
Роот Е.В. 208
Рубичева Л.Г. 202
Рубцова А.Д. 214
Рудаков А.С. 193
Рыбакова А.И. 390
Рыкова К.С. 192
Рябичева М.А. 140
Рябова Е.А. 446
Рябов А.Ю. 253
Савельева А.Н. 424
Савина Т. 317
Сагун А.И. 142
Салахутдинов Н.Ф. 236, 375, 436
Сальникова О.П. 375
Самаров А.А. 369
Самейщева Ю.С. 448
Самиева Д.А. 45
Самойлова Е.Д. 322
Самойлов П.А. 56, 57, 143, 160
Самородова Е.И. 279
Самульцева С.О. 280
Санжиев А.Н. 259
Санникова В.А. 105
Сапожников С.В. 449
Саттарова А.Ф. 309, 394
Саулебеков Д.М. 346
Саутина Н.В. 390
Сачкова А.А. 450
Свахина Я.А. 144
Свистун В.И. 146
Северенкова В.В. 147
Сейлханов Т.М. 227
Сейтова К. 452
Селезнёв В.Д. 31
Семенов А.А. 45
Семин В.О. 456
Сергазы Ш.Д. 201
Сергеев Н.П. 130, 148, 149, 151
Серпичев А.С. 152
Сивцов Г.И. 231
Сиднева В.В. 281
Сизинцева К.Д. 153
Смага М.А. 317
Сметанина Е.И. 433
Смирнов А.А. 335, 391
Смирнова К.С. 77
Смирнов М.В. 283
Смирнов М.Н. 155
Смороков А.А. 44, 175
Содиков И.С. 255
Сокова Е.В. 34, 119, 135, 156
Солдатова Н.С. 196, 270, 274
Соломоненко А.Н. 392
Сорокина А.А. 45, 64
Софронова Ю.И. 395
Спатлова Л.В. 222, 265
Старкова А.В. 157
Старостин А.А. 284
Сташнева А.Р. 223
Степанищев А.В. 286
Степанова Е.В. 205
Стеренчук Т.П. 352
Стерлигов Г.К. 287
Страшко Ю.М. 343
Супруненко В.Д. 159
Сухоносик Н.С. 281
Сушникова А.А. 92
Сыченко А.О. 56, 57, 143, 160
Сяолинь Юй 161
Тажибай А.М. 338
Тажиева Г.Р. 288
Тактаева А.Х. 394
Таразанов А.А. 395
Таран А.В. 441
Тарасенко М.С. 453
Темердашев А.З. 311
Терещенко Е.В. 163
Тимофеева А.А. 396
Титова М.Е. 144
Тихомиров А.С. 450
Ткачев А.В. 153
Ткачев Д.А. 164, 165
Ткачук В.А. 167
Тойкка М.А. 335
Токарев Д.С. 168
Толегенова Д.Ж. 169
Толегенов Д.Т. 148, 149, 151, 169
Толепбек И.С. 228
Толстиков С.Е. 298
Топчий И.А. 415
Топчий М.А. 216, 221, 256, 276, 287, 289
Точиева О.Н. 379
Третьякова М.С. 462
Третьяков Е.В. 22
Трушков И.В. 191
Тукпанова Ж.Б. 228
Тупа Б. 454
Туровец М.А. 346

Турушева Е.А. 53
Турушева Е.В. 171
Турченко В.А. 396
Тхет Наинг Мьинт 115, 172
Уваров А.В. 290
Усольцева И.О. 357
Ушаков А.О. 174
Фатьянова А.В. 375
Федорец А.Н. 33
Федоров А.Т. 181
Федоров А.Ю. 463
Федюшин П.А. 22
Филимонова Д.А. 261
Филиппова А.Н. 216
Фролова Т.Е. 175
Хабарова Д.С. 176
Хабибова Е.Д. 456
Хабибулина Л.Р. 291
Хадиева А.И. 431
Хамдеева А.Э. 50
Хан Тао Ко 172
Харитонов Ю.В. 217
Харламов В.А. 293
Ховренко Е.В. 294
Хоменко Т.М. 375
Храмцова Е.Е. 295
Храпов Д.А. 88
Хрусталева А.А. 177
Хрущев А.Ю. 379
Цивадзе А.Ю. 273
Цыганкова А.Р. 312, 324
Цымбалист И.Н. 179
Цырульникова А.С. 457
Чайдонова В.С. 398
Чан Ван Туан 180
Чапыгин А.М. 45
Чаш-оол Н.Н. 399, 400
Чеботарь Р.А. 297
Черемисина О.В. 181
Черкаев Г.В. 262
Чернавин П.А. 298
Чернова А.П. 414, 426, 440, 456
Чернов Г.Н. 299
Чернышов А.О. 182
Чжо Мьо Манн 115
Чжо Тху Сое 30
Чижевская С.В. 107, 146
Чиркова Е.М. 402
Чиряпкин А.С. 458
Чубаров В.М. 372
Чувило Ю.Д. 183
Шабанова Ю.В. 424, 460
Шадрикова В.А. 300
Шакенов Б.М. 301
Шаландин В.Е. 155
Шалева Е.А. 185
Шамилов Р.Р. 390
Шамшурин М.В. 186
Шаркевич К.А. 187
Шашмурина Ю.И. 188
Шевченко О.В. 461
Шевякова Н.А. 56, 57, 143, 160
Шереметев А.Б. 262
Шеремет Е.С. 312
Шестаков А.А. 96, 359
Шеховцов Н.А. 303
Шичалин О.О. 33
Шишко Ю.О. 368, 403
Шишов А.Ю. 404
Шолидодов М.Р. 406
Шорникова С.О. 395
Шремзер Е.С. 304
Штрыкова В.В. 294
Шульгау З.Т. 201
Шумкова А.А. 300
Шуняев К.Ю. 92
Шуриков М.К. 306
Шурпик Д.Н. 195
Шурупова О.В. 221, 276
Щегравина Е.С. 450
Щекотихин А.Е. 450
Щелкунова Е.О. 281
Эфтор И.В. 407
Юдаев С.А. 214
Юлдашева Ф.Ш. 462
Юнусова С.Н. 307
Юнусов Т.И. 409
Яговитин Р.Е. 410
Языкбаева А.Д. 309
Якимова Л.С. 261
Яковлева В.А. 246
Якупова С.М. 46, 325
Якупова Э.Н. 411
Янкович П. 463
Яровая О.И. 236
Яшкина Л.В. 223
Abramov P.A. 24
Barek J. 345, 361
Carabineiro S.A.C. 332
Kamakura S. 133
Mäki-Arvela P. 336
Murzin D.Yu. 336
Prati L. 332
Villa A. 332

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Том 1

Материалы
XXIII Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера

Редактор *Е.М. Юрьев*
Компьютерная верстка *В.В. Жуков*
Дизайн обложки *М.В. Киргина*

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 12.05.2022. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 54,90. Уч.-изд. л. 49,65.
Заказ 97-22. Тираж 40 экз.

Издательство
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ

ЭФКО

ГРУППА КОМПАНИЙ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ТОМ 1

XXT-2022

16 – 19 мая 2022 года, г. Томск