

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА НОВЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ШКОЛА ХИМИЧЕСКИХ И БИОМЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 100-летию со дня рождения
профессора В.П. Лопатинского

Том 1

20–24 мая 2024 г.

Томск 2024

УДК 54+66(063)

ББК 24+35л0

X46

X46 **Химия и химическая технология в XXI веке** : материалы XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского. В 2 томах. Том 1 (г. Томск, 20–24 мая 2024 г.). / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2024. – 458 с.

ISBN 978-5-4387-1195-7 (т. 1)

ISBN 978-5-4387-1194-0

В сборнике представлены материалы XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». В материалах конференции обсуждаются различные проблемы современной химической науки. Большое внимание уделено малотоннажным химическим производствам. Описаны новые подходы к лабораторному синтезу специальных материалов, к анализу их свойств. Значительная часть работ посвящена исследованию объектов окружающей среды, в том числе и расположенных за рубежом. Ряд работ молодых ученых выполнен на английском языке и посвящен самым разнообразным проблемам химической технологии. Большой интерес представляют работы школьников, посвященные природным объектам и синтезу химических соединений.

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 978-5-4387-1195-7 (т. 1)

ISBN 978-5-4387-1194-0

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 21

Лопатинский Вадим Петрович – достойный продолжатель выдающихся предшественников 21
О. В. Ротарь, А. А. Ляпков, Т. Н. Волгина

Получение водорода в реакциях дегидрирования, катализируемых комплексами переходных металлов 25
Н. В. Белкова

Комбинаторная самосборка функциональных гибридных материалов: химический образ будущего 26
М. А. Калинина

ЯМР в сжиженных газах для исследования нековалентных взаимодействий 27
*П. М. Толстой, В. В. Муллоярова, И. С. Губа, М. А. Костин, Э. Р. Чакалов,
 О. Алкхудар, Е. Ю. Тупикина*

Электронный парамагнитный резонанс в исследовании нанопористых сред 28
М. В. Федин

Химия элементного фосфора – от молекулы к новым материалам 29
Д. Г. Яхваров, О. Г. Синяшин

**СЕКЦИЯ 1 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....31**

Многостадийный неорганический синтез на примере комплексов Nb (V) 31
П. А. Абрамов

Оксохалькогенаты дибензиодония – синтез и супрамолекулярная организация 32
Д. М. Иванов, Е. А. Кайгородов, Н. С. Солдатова, П. С. Постников

CO₂, производство цемента и экология окружающей среды 33
В. К. Козлова, Ю. С. Саркисов, Н. П. Горленко, А. Н. Маноха, А. В. Вольф

Развитие направлений неорганического синтеза поликристаллического
оксида олова (II) для фотокатализа 35
С. А. Кузнецова

Гидриды в синтезе наноматериалов 36
О. В. Нецкина

Состав и свойства ангидритоцементно-пуццоланового вяжущего 37
Аунг Чжо Ньейн

Синтез и исследование комплексов палладия (II) и родия (III) с моно(арилгидразино)аценафтенонами 39
И. В. Бакаев, Н. Ф. Ромашев, В. И. Комлягина, А. Л. Гуцин

Особенности спекания гидроксиапатита твердофазного синтеза с добавками нанодисперсных оксидов 40
Н. М. Балтабаева, О. О. Николаева, А. А. Шарф

Комплексные соединения золота (III) с замещенными тетраарилпорфиринами 41
Е. Э. Бардина, Е. В. Макотченко, А. Л. Гуцин, К. П. Бирин, Е. С. Шремзер, Ю. Г. Горбунова

Исследование свойств наногетероструктур Ga₂O₃-ZnO как материалов
для фотоэлектрехимических устройств 42
А. А. Блинова, К. А. Рахимбеков

Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu (II) и Zn (II): синтез, строение и свойства 43
М. А. Бондаренко

Влияние оксида цинка на химическую стойкость силикатной эмали для чугуна	45
<i>В. Ю. Боровой, Е. А. Попандопуло, Р. Д. Брюхов</i>	
Исследование кинетики вспенивания пористого стеклокомпозита по одностадийной щелочной технологии	46
<i>Р. Д. Брюхов, К. В. Скирдин</i>	
Влияние фазового состава синтетического диоксид содержащего наполнителя на модифицирующий эффект в эпоксидных композициях	47
<i>К. Р. Габдуллаев, И. Д. Твердов, А. В. Долгова</i>	
Исследование клинкеров на основе лунных реголитовых алюмосиликатов	48
<i>В. А. Глушко, И. Ю. Бурлов, А. Л. Шеин</i>	
Сравнение эффективности натрийсодержащих плавней для спекания алюмосиликатного сырья	50
<i>Б. М. Гольцман</i>	
Синтез литиевых ферритов, модифицированных оксидом лантана	51
<i>Ю. С. Елькина, В. А. Власов, Е. Н. Лысенко</i>	
Металл-органические координационные полимеры иодзамещенных кислот: синтез, строение и свойства	53
<i>А. С. Загузин</i>	
Особенности кристаллизации кордиеритовых стекол, полученных с использованием термической плазмы	54
<i>Е. Е. Звягина, Ш. М. Шарифеев, В. В. Шеховцов</i>	
Исследование влияния углеродосодержащих добавок различной морфологии на свойства тяжелого бетона	55
<i>Р. С. Золин, С. М. Петрунин</i>	
Особенности сорбции ионов меди (II) глауконитовым сорбентом	57
<i>М. С. Изумнов, В. А. Анисимова, К. А. Михалко, К. Б. Ким, С. И. Нифталиев, П. Е. Белоусов</i>	
Контроль примесей в электронных газах методом газовой ИК-спектроскопии	58
<i>В. М. Илекис, А. О. Ушаков, А. В. Муслимова</i>	
Исследование свойств композиционных керамических материалов на основе силикатов натрия и фосфатов кальция	60
<i>М. Р. Каймонов</i>	
Свойства стекол на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	61
<i>Е. М. Канищева</i>	
Исследование эффективности биокompозита in vitro для восстановления костной ткани на основе CaSiO_3 /ГАП	62
<i>О. В. Капустина</i>	
Подход к созданию водорастворимых сенсоров на основе люминесцентных комплексов Re (I)	63
<i>К. С. Кисель</i>	
Химическая устойчивость стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NiO}$	65
<i>Ф. К. Ключев, М. Ю. Конон, Е. А. Семенова, Д. П. Данилович</i>	
Разработка составов стекол для защиты p-n перехода	66
<i>Д. В. Комаров, А. А. Дитц</i>	
Комплексы рутения с иминоаценафтенами: синтез, строение и свойства	67
<i>В. И. Комлягина, Н. Ф. Ромашев, И. В. Бакаев, А. Л. Гущин</i>	
Исследование процесса получения изделий из кварцевой керамики минимальной пористости с применением добавки нитрида бора	68
<i>К. А. Конкина, Е. В. Маслова</i>	
Полиiodo-хлорометаллаты Bi и Sb: синтез и свойства нового класса полигалогенидных соединений	70
<i>Н. А. Коробейников</i>	

Возможность получения кварцевой муки	71
<i>А. А. Котелков</i>	
Синтез и свойства корундовой керамики на основе системы $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	72
<i>Д. В. Котоногов</i>	
Изучение особенностей состава золошлаковых отходов и их влияния на свойства цементного камня	74
<i>А. С. Кубанская, И. В. Корчунов</i>	
Электропроводность ликвидировавших натриевоборосиликатных стекол, легированных Cr_2O_3	75
<i>М. К. Лаврова, М. Ю. Конон, Е. А. Семенова, Д. П. Данилович, А. С. Саратовский</i>	
Синтез кристаллофосфора на основе алюмината бария-иттрия методом горения	76
<i>М. М. Леденёв</i>	
Координационные полимеры на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения как потенциальные прекурсоры для multifunctional материалов	78
<i>Ю. М. Литвинова, Я. М. Гайфулин, К. А. Брылев</i>	
Синтез и изучение ионообменных свойств сорбентов на основе фосфата олова (IV), модифицированного неорганическими кислотами	79
<i>Е. А. Ляпко, Л. М. Димова</i>	
Разжижение сырьевого шлама с помощью разжижителя фирмы «полипласт» литопласт Р	80
<i>Дж. С. Мазманиян, А. А. Саргсян, Т. М. Саргсян, А. С. Багдагулян, Г. Б. Папян, С. В. Мазманиян</i>	
Кислотно-основные свойства поверхности и фотокаталитическая активность металлокерамических композитов в процессе деградации диклофенака	81
<i>В. М. Макарова</i>	
Получение цеолита со структурой феррьерит методом СВЧ воздействия с использованием этилендиамина в качестве структурообразующего соединения	83
<i>А. С. Макова, А. В. Чеснокова, М. Н. Тер-Акопян, Л. М. Кустов</i>	
Влияние условий проведения синтеза на получение титанатов кальция и стронция	84
<i>А. Ю. Манакова</i>	
Особенности спекания анортитовой керамики на основе природного сырья с комплексной добавкой $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$	85
<i>А. В. Меженин, Н. П. Сергеев</i>	
Влияние щелочей на синтез сульфатированных клинкеров и свойства цементов	87
<i>Мин Хеин Хтет</i>	
Теоретическое исследование пригодности диатомитов Российских месторождений в качестве носителей сернокислотных катализаторов	88
<i>И. В. Морозков</i>	
Процесс получения терморасширенного графита, модифицированного металлами триады железа	89
<i>А. Д. Муравьев, В. А. Муханов, А. В. Иванов</i>	
Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaNaPO}_4$ для получения биосовместимой керамики	91
<i>А. М. Мурашко</i>	
Свойства хромовых руд, влияющие на их обогащение и металлургическую переработку концентратов	92
<i>А. Е. Помогаева</i>	
Разработка составов стеклоприпоев для изготовления высокотеплопроводных изоляторов для перспективных установок электронно-лучевой сварки	93
<i>Л. С. Потапенко, А. А. Дитц</i>	
Исследование содержания железа в различных продуктах питания	95
<i>К. М. Райымкулова</i>	
Синтез и исследование свойств наногетероструктур в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ фотоэлектрохимического назначения	96
<i>К. А. Рахимбеков, К. А. Богинич, А. Н. Платонова, А. П. Новикова</i>	

Наногетероструктуры WS_2-SnO_2 для фотоэлектрохимической генерации водорода	97
<i>К. А. Рахимбеков, Д. А. Молочкова</i>	
Координационные соединения палладия (II) и платины (II) с бис(имино)аценафтенами: перспективные противоопухолевые агенты	98
<i>Н. Ф. Ромашев, В. И. Комлягина, И. В. Бакаев, А. Л. Гуцин</i>	
Получение активных минеральных добавок к цементам и бетонам методом карбонизации	99
<i>Д. М. Рыжик</i>	
Исследование реакций, происходящих при плазмохимическом осаждении сульфида кадмия	100
<i>С. С. Сафронова, М. А. Вшивцев, Л. А. Мочалов, М. А. Кудряшов, И. О. Прохоров, Е. А. Слаповская</i>	
Ступенчатый подход к синтезу гептаядерных 3d-4f гетерометаллических комплексов РЗЭ с Co (II) и аминокислотами	102
<i>Д. Д. Семешкина, А. Р. Саварец</i>	
Влияние условий осаждения на физико-химические свойства оксидов меди и цинка	102
<i>А. А. Смирнова, О. Ф. Ржаницына, Э. Л. Папулова</i>	
Свойства цемента с термоактивированными глинами	104
<i>Е. А. Смольская, В. А. Слугина</i>	
Применение закристаллизованных сталерафинировочных шлаков в цементной промышленности	105
<i>Е. В. Турушева</i>	
Добавки-модификаторов для повышения эксплуатационных свойств цемента	106
<i>А. В. Урбанов</i>	
Исследование влияния температурного режима на процесс хроматографического разделения газовых смесей с тетрафторидом углерода и гексафторидом серы	108
<i>А. О. Ушаков, В. М. Илекис, А. В. Муслимова, П. Б. Молоков</i>	
Выращивание монокристаллов солей с изменяемыми условиями	109
<i>В. С. Федоров, Д. С. Токарев</i>	
Низкотемпературная керамика $Li_2ZnTi_3O_8$ со спекающей добавкой в системе $Li_2O-ZnO-B_2O_3$	110
<i>В. В. Холодова</i>	
Исследование получения гидравлических вяжущих веществ из серпентинитовых пород	112
<i>А. О. Чернышов</i>	
Термические константы плавления бромида эрбия (III) по результатам двух методов исследования: ДСК и ДТА	113
<i>Е. Г. Чумачкова, Ю. В. Бендре</i>	
Кластерные комплексы металлов 5–6 групп как компоненты новых функциональных материалов	115
<i>М. В. Шамшурун, М. А. Михайлов, М. Н. Соколов</i>	
Исследование реологических свойств и экструзионной способности материалов на основе суспензий кварцевого стекла для 3D-печати	116
<i>Ш. М. Шарафеев, О. В. Казьмина, В. А. Кутугин, А. В. Губанов, А. В. Меженин, Г. В. Полушин</i>	
Перспективы октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения в области биологии и медицины	117
<i>М. А. Шестопалов, А. А. Иванов, Ю. А. Воротников, Н. А. Воротникова, Т. Н. Позмогова</i>	
Свойства композиций на основе фотополимерных смол для печати изделий из корундовой керамики ВК 94-1	118
<i>Е. А. Шпанич</i>	
Использование цинкфосфатного связующего в варисторной керамике на основе оксида цинка	119
<i>Н. С. Шургая</i>	
Влияние условий на синтез вольфрамата кадмия из водных растворов	121
<i>В. Е. Юркова, Д. С. Токорев</i>	

Способ получения трифторида азота	122
<i>М. И. Якубова, А. А. Огнева, В. М. Илекис</i>	
СЕКЦИЯ 2 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....	124
Методы повышения эффективности каталитических реакций	124
<i>О. И. Афанасьев, А. И. Балалаева, К. О. Бирюков, А. С. Козлов, Д. А. Чусов</i>	
N -Пиридилмочевины: от нежеланной примеси до полифункционального реагента	125
<i>С. В. Байков, С. О. Байкова, В. П. Боярский</i>	
Органокатализаторы с «репортерными» группами	126
<i>С. З. Вацадзе</i>	
Монотерпены как исходные соединения в поиске новых лекарственных средств	127
<i>К. П. Волчо, И. В. Ильина, Н. С. Ли-Жуланов, А. В. Подтуркина, О. В. Ардашов, Д. О. Цыпышев, Т. М. Хоменко, Н. Ф. Салахутдинов</i>	
Имидазолин-2-оны как амбифильные реагенты: новые достижения и новые вызовы	128
<i>А. С. Газизов, Е. А. Кузнецова, А. З. Каьалетдинов, Е. А. Чугунова, А. В. Смолобочкин, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик</i>	
Ациклические диаминокарбеновые комплексы металлов платиновой группы для каталитических, люминесцентных и медицинских применений	128
<i>М. А. Кинжалов</i>	
Металл-темплатный подход построения хиральных систем для асимметрического катализа	130
<i>В. А. Ларионов, В. И. Малеев, Ю. Н. Белоконь</i>	
1,2,5-халькогенадиазолы – тектоны в супрамолекулярных архитектурах и рецепторы оснований Льюиса	131
<i>Н. А. Семенов, Е. А. Радюш, Е. А. Чуланова</i>	
Адамантан в дизайне биологически активных соединений	133
<i>Е. В. Суслов, Е. С. Можайцев, А. А. Мункуев, К. Ю. Пономарев, А. Л. Захаренко, А. А. Чепанова, Н. С. Дырхеева, Т. Е. Корниенко, А. В. Павлова, И. В. Сорокина, М. Е. Неганова, К. П. Волчо, Т. Г. Толстикова, Н. Ф. Салахутдинов, О. И. Лаврик</i>	
Фотокаталитическое иодсульфонилирование интернальных алкинов в условиях зеленой химии	134
<i>В. А. Абрамов, Е. А. Дрокин, М. А. Рассказова, Е. С. Тарасова, О. Е. Шурупова, С. А. Ржевский, А. С. Малышева, М. А. Топчий, И. П. Белецкая, А. Ф. Асаченко</i>	
Синтез, структура и реакционная способность N-координированных (псевдо)циклических λ^5 -иоданов	135
<i>Н. С. Антонкин</i>	
Внешние и внутренние изменения хлопковой целлюлозы и их влияние на изменение ее свойств	136
<i>И. К. Баданов, Г. А. Касимова, Р. Р. Баданова</i>	
Синтез 4-хлор-5-арилоксифталонитрилов	138
<i>В. Л. Баклагин, В. В. Бухалин, А. М. Хабаров, Е. А. Зюзин</i>	
Механохимический синтез бисаминометилованных продуктов с использованием тетраметилолгликолурила	139
<i>Н. П. Болдырев</i>	
Пиразоло[1,5- <i>a</i>][1,10]фенантролины – новые лиганды для синтеза люминесцирующих комплексов <i>d</i> -металлов	140
<i>К. А. Виноградова, М. Д. Тайгина, А. С. Берёзин, В. А. Санникова, И. Р. Филиппов</i>	
Синтез N-фталазинил-4-нитрозопиразолов	142
<i>Е. Е. Вишнякова, Д. А. Ольчев, П. С. Бобров</i>	
Синтез новых органических аминифосфонатов	143
<i>Д. И. Газизов, Б. Г. Турсынова</i>	

Синтез производных 7-нитро-5-(2-фторфенил)-1 <i>H</i> -бензо[е][1,4]дiazепин 2(3 <i>H</i>)-она	144
<i>Д. Д. Гильгенберг, А. В. Глушков, В. И. Павловский</i>	
Синтез новых производных 7-нитро-5-фенил-1 <i>H</i> -бензо[е][1,4]дiazепин-2(3 <i>H</i>)-она	145
<i>А. В. Глушков, А. В. Павловский, В. И. Павловский</i>	
Особенности фазовых превращений в комплексах Cu(hfac) ₂ с имидазолил-замещенным нитроксильным радикалом	147
<i>И. В. Голомолзина, С. Е. Толстиков, С. В. Фокин, К. А. Смирнова, Г. А. Летягин, Г. В. Романенко, А. С. Богомяков</i>	
Получение и характеристика новых функциональных материалов на основе арабиногалактана древесины ели	148
<i>Р. М. Гулиева, С. А. Капкан, В. С. Хозяинов, Т. М. Минина, Ю. Н. Маляр, В. А. Ионин</i>	
Исследование влияния предварительной термической обработки крахмала на процесс этерификации лимонной кислотой	149
<i>А. А. Догадина</i>	
Синтез диастереомерных производных 7-хлор-2,3-дигидро-5-фенил-1 <i>H</i> -1,4-бензодiazепин-2-она	151
<i>В. А. Дубровина, А. В. Глушков, В. И. Павловский</i>	
Гидрохлорид, оксалат, цитрат как фармакологически приемлемые соли О-пара-толуоил-β-(морфолин-1-ил)пропиоамидоксима для лечения зоонозных инфекций, вызванных <i>M. bovis</i>	152
<i>А. Ерланулы, А. М. Дуйсенали, К. А. Тургенбаев, А. М. Борсынбаева, А. Б. Есеналиева</i>	
Синтез и использование пиразолдiazоний сульфонов для получения металлорганических полимеров	154
<i>М. Т. Естаева, А. Ж. Касанова</i>	
Конденсированные системы на основе фуразано[3,4- <i>b</i>]пиразина	155
<i>Д. Е. Ефанов, Г. В. Романенко, Г. А. Летягин, С. Е. Толстиков, А. С. Богомяков</i>	
Получение водорастворимых уреидов галодифа с аминокислотами	156
<i>С. О. Зленко, В. Ю. Куксёнок</i>	
Антибактериальные материалы на основе глубоких эвтектических растворителей состава хлорид холина/молочная кислота	158
<i>О. А. Игумнова, К. С. Головина, А. Е. Мышова, Г. Е. Дубиненко, С. И. Твердохлебов</i>	
Цианборгидриды, содержащие доноры галогенной и халькогенной связи, как эффективные реагенты для восстановления иминов	159
<i>М. В. Ильин, Д. С. Болотин</i>	
Синтез иодониевых солей как доноров галогенных связей для катализа	161
<i>О. Киселев, Г. Н. Чернов, Г. В. Беккер</i>	
Блокирование свободных функциональных групп как метод управления цитотоксичностью алкоксиаминов	162
<i>Ю. А. Колесникова</i>	
Определение оптимального соотношения реагентов для синтеза активной основы ингибитора коррозии	163
<i>В. Д. Котехова, М. В. Куксина</i>	
Влияние структуры уреатного загустителя на свойства силиконовых пластичных смазок	165
<i>А. А. Кочубеев</i>	
Оптимизация подходов к разработке иониевых производных как фотогенераторов кислоты	166
<i>И. Е. Кузнецов, М. Е. Сидельцев, Д. С. Заморецков, А. В. Лолаева, А. В. Аккуратов</i>	
Синтез производных 11 <i>H</i> -индено[1,2 <i>b</i>]-хиноксалин-11-она	167
<i>В. Р. Кузьмин, Н. В. Даниленко</i>	
Синтез новых доноров невалентных взаимодействий из диарилиодониевых солей	168
<i>А. И. Леднева</i>	

Влияние метокси- заместителей в катионе трифенилсульфония и диарилйодония на квантовый выход фотогенерации кислоты	170
<i>А. В. Лолаева, И. Е. Кузнецов, А. В. Аккуратов</i>	
Окисление кислотонеустойчивых прекурсоров радиофармпрепаратов в новой системе	171
<i>А. Люляев</i>	
Реакция соединений поливалентного иода в условиях фотокатализа	172
<i>А. В. Люляев, К. А. Егоров, К. М. Зверева</i>	
Изучение фотоизомеризации азосоединений, содержащих остов BODIPY	173
<i>И. В. Лякишева</i>	
Синтез предшественников диарилиодониевых солей для модификации поверхностей	175
<i>М. А. Медведев, О. Киселёв</i>	
Синтез и изучение противовоспалительной активности гидразонов никотиновой кислоты	176
<i>А. Ж. Мендибаева, С. Д. Фазылов, С. К. Кабиева</i>	
Арирование изоцианидов иодониевыми солями в условиях фоторедокс катализа	177
<i>Н. М. Метальникова, Н. С. Антонкин</i>	
Исследование реакционной способности 1-оксидопиридиндиазоний сульфонов в реакции азосочетания	179
<i>Н. С. Минаев</i>	
Медь-катализируемое аэробное окисление имидазолинов до имидазолов	180
<i>К. А. Мячина</i>	
Синтез, свойства и структура новых илидов иодония	181
<i>Д. М. Носков</i>	
Циклоконденсация дигидразинилфалазина с изонитрозодикетонами	182
<i>Д. А. Ольчев, Е. Е. Вишнякова, П. С. Бобров</i>	
Синтез металл-органических координационных полимеров на основе 1-(азолил)-1,2,3-триазол-4-карбоновых кислот	183
<i>А. В. Осипов</i>	
Производные тиосемикарбазонов как перспективные антиокислители	185
<i>Е. С. Панкратова, О. В. Примерова</i>	
Фотоактивируемые доноры оксида азота (II) на основе N-нитрозо производных BODIPY	186
<i>М. А. Панфилов, А. Ю. Воробьев, Т. Ю. Карогодина, А. Е. Москаленский</i>	
Халькогениевые и галогениевые соли как эффективные органокатализаторы для реакций электрофильной активации карбонильных соединений	187
<i>И. О. Путнин, А. А. Сысоева</i>	
Синтез и кристаллическая структура гибридных доноров галогенных связей на основе фторированных арилиодидов	188
<i>А. Д. Раджабов</i>	
Катионообменная реакция гиалуроната натрия под действием соляной кислоты в гетерогенных условиях	190
<i>Л. Ю. Рахимова, Э. А. Хайбрахманова</i>	
Теоретическое предсказание спектральных характеристик органических пигментов	191
<i>Д. П. Ростова, И. А. Степура, А. В. Тришина</i>	
Синтез новых азинов на основе инденохиноксалина и триптантрина	192
<i>Е. И. Самородова</i>	
Квантово-химическое моделирование кристаллических упаковок полифталоцианинов меди	194
<i>А. Р. Саттарова</i>	

Влияние координации гетероциклических иодониевых солей к металлоцентру серебра (I) на их каталитическую активность <i>Я. В. Сафинская</i>	195
Медленная динамика спинового перехода в комплексе Cu (II) с нитронилнитроксидом <i>К. А. Смирнова, И. В. Голомолзина, С. В. Фокин, Г. А. Летягин, Г. В. Романенко, А. С. Богомяков</i>	197
Синтез 1 <i>H</i> -пиразол-4-карбальдегидов с фрагментом экранированного фенола <i>А. В. Сорокин, К. В. Ильков, А. А. Илькова</i>	198
Синтез 3-тозил- и 3-циано-1,2-дизамещенных индолов по модифицированной реакции Маделунга <i>Г. К. Стерлигов, А. А. Агешина, С. А. Ржевский, О. В. Шурупова, М. А. Топчий, Л. И. Минаева, А. Ф. Асаченко</i>	199
Синтез и циклизация 2-((морфолиноимино)метил)бензойной кислоты <i>А. Қ. Сыздыков, С. К. Кабиева, А. И. Хлебников</i>	200
Трифлат дифенилиодония и анилин в синергетическом ковалентно-нековалентном катализе реакции Кнёвенагеля <i>А. А. Сысоева</i>	202
Механохимический синтез 3 <i>O</i> -иодобетулина с использованием соединений поливалентного йода <i>А. В. Томиков</i>	203
Синтез и исследование физико-химических и биологических свойств производных инденохиноксалина и триптантрина <i>А. В. Уваров, Е. В. Плотников</i>	204
Строение молекулы фуранозеремофила-14β,6α-олида и ее реакционная способность <i>В. Л. Угай, Л. К. Абуляисова, Е. А. Краснокутская, С. М. Адекенов</i>	206
Иодиды и полииодиды диарилиодония: синтез и структура <i>И. И. Федорова, В. В. Гак, Д. М. Иванов, Н. С. Солдатова, П. С. Постников</i>	207
Синтез конъюгатов на основе синтетического порфирина и 4-ариламинохиназолина для комбинированной терапии онкологических заболеваний <i>Е. А. Федотова, Н. С. Кузьмина, В. Ф. Отвагин, А. В. Нючев, А. Ю. Федоров</i>	209
Синтез и антиоксидантная активность конъюгатов <i>N</i> -ацетил- <i>D</i> -глюкозамина с α-аминофосфонатами <i>Л. Р. Хабибулина, Р. Ф. Азнагулов, Б. Ф. Гарифуллин, А. Б. Выштакалюк, Д. Ф. Абрамова, В. Е. Катаев</i>	210
Нафтилзамещенные карбоновые кислоты – селективные ингибиторы бактериальной цистатинин-гамма-лиазы <i>С. В. Харин, М. Д. Зыбалов, Ю. Е. Исакова, М. В. Бирюков, М. А. Юнин, Р. А. Иванов</i>	212
Органокатализ с использованием солей иодония <i>Г. Н. Чернов, О. М. Куликова, О. Киселев, Г. В. Беккер, Н. С. Солдатова</i>	213
Галогенирование латкамометилированных фенолов специальными реагентами <i>Е. А. Чуев</i>	215
Механохимический способ прямого йодирования гликолурила под действием йодозильных реагентов <i>Н. К. Шелеметьева</i>	216
Галогенная связь между молекулами вердазильных радикалов – новое направление в кристаллическом дизайне органических магнитных материалов <i>М. К. Шуриков, П. В. Петунин</i>	218
СЕКЦИЯ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	220
Хиральные сенсоры: аналитические возможности и перспективы <i>Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Е. О. Булышева</i>	220

Методы лазерной ионизационной спектроскопии и теории функционала плотности в исследованиях сэндвичевых соединений переходных металлов	221
<i>С. Ю. Кетков</i>	
Разработка фотокатализаторов и изучение механизма восстановления углекислого газа под действием видимого света	222
<i>А. Ю. Куренкова, А. А. Сараев, Е. А. Козлова</i>	
Великие кольца современного материаловедения	224
<i>А. Г. Мартынов, Ю. Г. Горбунова, А. Ю. Цивадзе</i>	
Никельорганические сигма-комплексы: синтез, свойства и реакционная способность в процессе образования связи углерод-углерод и углерод-элемент	225
<i>И. Ф. Сахапов, З. Н. Гафуров, Д. Г. Яхваров</i>	
Роль нековалентных взаимодействий и протон-гидридного переноса в превращениях комплексов марганца	226
<i>О. А. Филиппов, Е. С. Осипова, Е. С. Гуляева, Е. С. Шубина, Н. В. Белкова</i>	
Глубокие эвтектические растворители в микроэкстракционных методах анализа	227
<i>А. Ю. Шишов</i>	
Влияние плазмохимической активации на адгезионные свойства поверхности	227
<i>А. И. Аверина</i>	
Изучение процесса формирования оксидной пленки титана в условиях анодной поляризации и оценка ее толщины с помощью спектроскопии электрохимического импеданса	229
<i>Д. Ю. Амшеев, Е. В. Львова</i>	
Иммобилизация наночастиц золота в полиметакрилатную матрицу и их применение в анализе	230
<i>О. А. Баженова</i>	
Использование полиметакрилатных матриц для вольтамперометрического определения ряда элементов в технологических водах	232
<i>М. Е. Баронин</i>	
Каталитическая активность циклических иодониевых солей в реакции присоединения по Михаэлю	233
<i>Г. В. Беккер, О. В. Кисилев, Г. Н. Чернов</i>	
Закономерности концентрирования хлоридных и оловохлоридных комплексов палладия (II) и родия (III) поливинилформальными сорбентами с тиомочевинными группами	234
<i>Д. И. Белякович</i>	
Исследование пероксидазоподобной активности наночастиц серебра, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу	235
<i>С. К. Брагина</i>	
Вольтамперометрический сенсор на основе пастового электрода, модифицированного комплексным цеолитом MFI, для определения и распознавания энантиомеров тирозина	237
<i>Е. О. Булышева, Ю. Б. Терес, Р. А. Зильберг</i>	
Изучение фазового равновесия жидкость-жидкость в системах с глубокими эвтектическими растворителями для разделения азеотропных смесей спирт-простой эфир	238
<i>Н. Ю. Володина, И. В. Приходько, А. А. Самаров</i>	
Оценка антигидратного действия спиртовых растворов по их спектральным данным	240
<i>Ю. С. Ворожцова</i>	
Дизайн плазмон-активных катализаторов: влияние размерных эффектов наночастиц золота в органических реакциях	241
<i>Д. Е. Воткина, О. А. Гусельникова, П. С. Постников</i>	
Кинетика взаимодействия антиоксидантов с индикаторной системой Cu (II) – неocupроин (Nc), иммобилизованной в ПММ	242
<i>А. А. Дамзина</i>	

Разработка электрохимического сенсора на основе самоорганизующегося монослоя N-ацетил-L-цистеина для оценки антиоксидантной активности природных антиоксидантов	244
<i>Ю. В. Денисова, А. В. Еркович</i>	
Кинетика адсорбции ионов цинка растительно-минеральными механохимически активированными сорбентами	245
<i>К. С. Дружинина, Д. Г. Калинин, А. В. Сенотрусов, К. В. Харина</i>	
Колориметрическое определение кальция в пищевых продуктах с использованием смартфона и предварительным концентрированием окрашенной формы аналита методом мицеллярной микроэкстракции	246
<i>М. Ф. И. Жаворонок, А. С. Почивалов, А. В. Булатов</i>	
Изучение стабильности гидратов диоксида углерода в пористых средах	248
<i>В. К. Иванов, Л. П. Калачева, И. К. Иванова, А. С. Портнягин</i>	
Разработка методики одновременного определения 12 каротиноидов в кормах, кормовом сырье, кормовых добавках с помощью высокоэффективной хроматографии	249
<i>А. З. Исприян, Ю. С. Мысина</i>	
Исследование механизма фотохимической реакции гомолитического разрыва связи C–N в алкилвердазилах	250
<i>Е. С. Ковальская, А. Е. Курцевич, Р. Р. Валиев</i>	
Экстракция глицерина из модельных систем для синтеза биодизельного топлива, содержащих сложный эфир, метиловый спирт и глицерин, с помощью глубоких эвтектических растворителей	252
<i>П. М. Кузьменко, А. А. Смирнов, А. А. Самаров, М. А. Тойкка</i>	
Изучение сорбционных свойств расширенного оксида графита для концентрирования аналитов при ИСП-АЭС и ИСП-МС анализе растворов	253
<i>В. Д. Курбатова, А. О. Фролова</i>	
Новый серосодержащий глубокий эвтектический растворитель для селективного извлечения и определения тяжелых металлов в пищевых продуктах методом АЭС-ИСП	254
<i>У. О. Маркова, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов</i>	
Хемометрические алгоритмы и глубокие эвтектические растворители для экологически безопасного многокомпонентного анализа неполярных матриц	256
<i>М. А. Мелесова, Д. О. Кирсанов, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов</i>	
Распределение ионов железа (III) в системе кислый водный раствор – легкоплавкий экстрагент	257
<i>К. Н. Мусатова, С. В. Темерев</i>	
Селективное распознавание энантиомеров триптофана сенсорами, модифицированными комплексами кобальта (III)	258
<i>Ч. Р. Мухаметдинов, Ю. Б. Терес</i>	
Хроматографическое определение полициклических ароматических углеводородов в природных объектах с использованием гидрофобных глубоких эвтектических растворителей в качестве экстрагентов	259
<i>Е. Р. Низов, А. Ю. Шишов</i>	
Разработка высокочувствительного модифицированного сенсора для вольтамперометрического определения афлатоксинов В1 и М1	261
<i>Е. Нурпейис, А. Ж. Ауелбекова</i>	
Пленки наночастиц золота для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния	262
<i>А. А. Павлова, К. А. Малеева</i>	
Алкилполиглюкозиды как амфифилы для мицеллярно-опосредованного извлечения гербицидов из пищевых продуктов	263
<i>К. В. Павлова, А. С. Почивалов, А. В. Булатов</i>	

Детектирование гидроксильного радикала методом Faraday Rotational Spectroscopy (FRS) при помощи полупроводникового лазерного диода с распределенной обратной связью	265
<i>Д. М. Пластинина, П. В. Кошляков, Е. Н. Чесноков</i>	
Влияние дериватизации и способа ионизации на чувствительность хромато-масс-спектрометрического определения гормонов стресса в слюне человека	266
<i>В. К. Плева, Д. А. Вишенкова, П. Б. Глазовский</i>	
Микроэкстракционное выделение лекарственных веществ в супрамолекулярные растворители на основе солей ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты	267
<i>А. С. Почивалов, Ю. О. Лодянов, Р. М. Шевалёв, А. В. Булатов</i>	
Применение высокодозовой ионной имплантации для модификации коррозионных свойств TiNi сплавов медицинского назначения	268
<i>В. О. Семин, Ф. А. Дьяченко, М. Г. Остапенко, С. И. Южакова</i>	
Влияние состава глубоких эвтектических растворителей на их экстрагирующую способность извлечения глицерина как побочного продукта в производстве биотоплива	270
<i>А. А. Смирнов, П. М. Кузьменко, А. А. Самаров, М. А. Тойкка</i>	
Исследование влияния замены металла позиции В на каталитическую активность сложнооксидных систем $A_xB_yO_z$ в процессе крекинга пропана	271
<i>С. С. Смирнова, К. А. Серомлянова, М. М. Селиванова, Ю. М. Зайцева</i>	
Определение октенидина в покрытиях имплантов методом ВЭЖХ/УФ	272
<i>А. В. Стрижова</i>	
Разработка электрохимического сенсора на основе N-ацетил-L-цистеина для определения гидроксильных радикалов в биологических объектах методом анодной вольтамперометрии	274
<i>А. А. Трапезоньян, А. В. Еркович</i>	
Полиазур – перспективный компонент в составе композитов электрохимических устройств	275
<i>А. С. Харьковская, Т. В. Лаврова</i>	
Сорбционное разделение синтетического красителя желтый «солнечный закат» и натурального красителя β -каротин в динамическом режиме с использованием модифицированного кремнезема	276
<i>Н. Н. Чаш-оол, Д. В. Меркулова</i>	
Разработка и валидация методик определения производных монотерпеноида (–)-изопулегола в цельной крови мышей методом ВЭЖХ-МС/МС с целью изучения их фармакокинетики	277
<i>А. М. Шабельникова, А. Д. Рогачев, Н. С. Ли-Жуланов, К. П. Волчо</i>	
ПОДСЕКЦИЯ 3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ.....	279
Метаболомные исследования клеточного ответа на терагерцовое излучение	279
<i>Н. В. Басов, А. Д. Рогачев, Е. А. Бутикова, М. А. Сотникова, Е. В. Гайслер, В. М. Попик, Д. А. Коломеец, И. А. Разумов, А. Г. Покровский, Н. Ф. Салахутдинов, В. В. Каныгин, Н. А. Винокуров</i>	
Глубокие эвтектические растворители в анализе и переработке лекарственного растительного сырья: возможности и ограничения	280
<i>А. Ю. Шишов</i>	
Что такое «Болезнь Х» и при чем здесь химики?	281
<i>О. И. Яровая, Н. Ф. Салахутдинов</i>	
Исследование антиоксидантной и цитотоксической активности неплодовой части облепихи	282
<i>А. С. Батухтина, А. П. Чернова</i>	
Изучение новых таргетных радионуклидных агентов для молекулярной диагностики экспрессии HER2 в злокачественных новообразованиях	284
<i>Р. Н. Варвашеня, А. С. Фоминых, Г. Е. Янович, А. А. Прач</i>	

Разработка флуориметрической методики определения гидроксильных радикалов с помощью терефталевой кислоты	285
<i>П. Н. Галяпина, А. В. Еркович</i>	
Микроэкстракционное выделение бисфенолов из пищевых продуктов в термочувствительный эвтектический растворитель для их хроматографического определения	286
<i>П. А. Годунов, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов</i>	
Исследование активности ингибирования α -амилазы некоторыми органическими соединениями	287
<i>К. С. Гуляндина, И. П. Шарычев</i>	
Определение флавоноидов в ворохе облепихи крушиновидной методами спектрофотометрии и ВЭЖХ	288
<i>А. А. Гуренкова, А. П. Чернова</i>	
Определение 5-гидрокситриптамина в сухих экстрактах неплодовой части облепихи крушиновидной	289
<i>А. Е. Давыдкина, Д. А. Бейсембаева, А. П. Чернова</i>	
Аскорбат лития как радиосенсибилизатор при нейтронном облучении <i>in vitro</i> и <i>in vivo</i>	290
<i>А. Г. Дрозд, М. С. Третьякова, Е. В. Плотников</i>	
Фитохимическое исследование некоторых лекарственных растений Горного Алтая	292
<i>А. Д. Клешина</i>	
Дайдзеин как противоопухолевый компонент экстрактов <i>Glycyrrhiza glabra</i>	293
<i>П. К. Клещина, Д. Д. Кротов, В. В. Ларина</i>	
Получение конъюгата на основе инвертазы и иммуноглобулина	294
<i>А. В. Кольцова</i>	
Микроэкстракционное выделение полициклических ароматических углеводов и антибиотиков из донных отложений в глубокие эвтектические растворители для последующего ВЭЖХ-ФЛД определения	296
<i>Ф. М. Крехова, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов</i>	
Определение ванкомицина в полимерных имплантах методом ВЭЖХ/УФ	297
<i>А. Д. Кучерявый, Е. В. Дорожко</i>	
Особенности пробоподготовки образцов плазмы крови при анализе высоколипофильных лекарственных средств методом ВЭЖХ–МС/МС	298
<i>А. П. Лакеев</i>	
Хроматографическое определение изониазида в биологических жидкостях с предварительным выделением в эвтектические растворители	300
<i>Д. А. Мещева, Ф. М. Крехова, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов</i>	
Разработка методики подготовки проб растительного сырья <i>Centaurea scabiosa</i> L. для количественного определения гроссгемина и цинаропикрина	301
<i>Ю. А. Николаева, А. И. Петраков</i>	
Леофильная сушка, как способ получения БАД	303
<i>М. М. Орлова</i>	
Хромато-масс-спектрометрическое определение андрогенов в сыворотке крови и слюне человека	304
<i>М. П. Орляхина, Д. А. Вишенкова, П. Б. Глазовский</i>	
Генерация химических соединений с помощью нейросетевых методов	305
<i>Б. И. Пякилла</i>	
Определение спектральных характеристик ацетоновых экстрактов каучуков медицинского назначения	306
<i>Е. Н. Ригер, А. Ю. Грозеску, Т. Е. Суханова</i>	
Разработка методики экспресс – определения апрамицина в продукции животноводства	308
<i>В. А. Сафронова, А. Д. Прийма, К. А. Бакай, И. С. Нестеренко</i>	
Сравнительная оценка специфичности к ЕрСАМ новых вариантов ^{99m}Tc -DARPin Ec1 на опухолевых культурах <i>in vitro</i>	309
<i>А. С. Фоминых, Р. Н. Варвашеня</i>	

Изучение влияния органических солей лития на бактерии <i>Lactococcus lactis</i>	310
<i>А. В. Шестакова, Д. С. Пухнянская, А. П. Чернова</i>	
Влияние Аэросила на стабильность фармацевтических субстанций	312
<i>К. Д. Шинкин</i>	
Изучение цитостатических свойств производных алкоксиаминов	313
<i>Д. Д. Эськова, Ю. А. Колесникова</i>	
Радионуклидная диагностика экспрессии EGFR каркасным белком DARPIn (HE) ₃ -E01, меченным ^{99m} Tc	314
<i>Г. Е. Янович, Р. Н. Варвашеня, А. А. Прач</i>	
СЕКЦИЯ 4 ТЕХНОЛОГИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ	
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ	316
Молибден-содержащие катализаторы для гидрогенизационных процессов нефтепереработки	316
<i>А. С. Акимов, Н. Жиров, Ал. С. Акимов</i>	
Сравнение физико-химических характеристик моторных масел	317
<i>И. А. Абашин, В. С. Борисов, А. В. Макаркина</i>	
Исследование долговечности материала печных труб при пиролизе углеводородного сырья	319
<i>А. В. Алина</i>	
Влияние свойств катализаторов крекинга и технологических параметров процесса на степень регенерации в технологии каталитического крекинга	320
<i>А. В. Антонов, Г. Ю. Назарова, И. А. Самсонов</i>	
Новые алюмоникельмолибденовые катализаторы гидроочистки средних дистиллятов	322
<i>И. А. Архипова, Е. Г. Петрова, С. В. Заглядова, Е. А. Чернышева</i>	
Влияние содержания серы на эффективность действия депрессорных присадок	323
<i>С. И. Бартули, М. И. Елисеева, Я. П. Морозова</i>	
Исследование процесса низкотемпературного связывания кислорода на никеле, нанесенном на оксид алюминия	325
<i>М. М. Бородаевский, Ю. В. Дубинина, В. А. Яковлева</i>	
Глубокая переработка нефти: гидрокрекинг тяжелых нефтяных фракций	326
<i>Я. Е. Букатая, С. В. Подмазова, Г. А. Кротов, М. С. Григораш, Е. Р. Самойлов</i>	
Установление пригодных моделей определения точки инверсии фаз водонефтяной эмульсии смолистых и высокосмолистых нефтей	327
<i>А. С. Ващенко, Г. Мансур</i>	
Результаты исследования свойств и состава вакуумного дистиллята до и после процессов гидроочистки и каталитического крекинга	329
<i>П. В. Гладыш, Ю. В. Хомякова, С. Б. Аркенова, Г. Ю. Назарова, В. В. Мальцев, Т. А. Калиев</i>	
Исследование процесса отстаивания водонефтяных эмульсий тяжелых нефтей	330
<i>Е. Д. Гончарова, К. И. Федченко, В. А. Шананина</i>	
Синтез и исследование текстурных характеристик алюмооксидных носителей катализаторов гидроочистки	332
<i>Д. В. Готфрид, А. В. Гусев, О. А. Казакова</i>	
Повышение энергоэффективности проведения процесса сжижения природного газа в арктических условиях	333
<i>Д. В. Грива</i>	
Экспериментальные исследования процесса гидрокрекинга вакуумного газойля с получением исходных данных для моделирования	334
<i>М. С. Григораш, Р. А. Ваганов, Е. Р. Самойлов, А. Ю. Дементьев</i>	
Возможности ИК-Фурье-спектроскопии в сочетании с методом проекции на латентные структуры для предсказания октанового числа автомобильного бензина	336
<i>А. В. Гусев, З. А. Полинцев, Т. Ю. Железнова, О. А. Казакова</i>	

Подбор концентраций реагентов для получения углеводородного геля на основе минерального масла и солей органических ортофосфорных эфиров	337
<i>Ю. С. Деменчук</i>	
Переработка асфальто-смоло-парафиновых отложения в высокоэнергетическом реакторе при разной силе тока и времени инициирования разряда	339
<i>В. В. Егорова, П. В. Поваляев, Ю. Ю. Петрова</i>	
Повышение эффективности действия депрессорной присадки добавлением утяжеляющего компонента: анализ на основе данных хромато-масс-спектрометрии	340
<i>А. О. Ефанова, М. В. Киргина</i>	
Влияние состава смесового сырья каталитического крекинга на содержание серы в продуктах и октанового числа бензина	341
<i>М. В. Калинина, Г. Ю. Назарова, А. А. Орешина</i>	
Газоконденсаты Астраханского газоконденсатного месторождения – перспективное сырье для нефтехимии	343
<i>А. А. Карасёва, В. В. Хачиниколаев</i>	
Влияние условий протекания реакций на быстроедействие математической модели пиролиза этана	344
<i>В. В. Козлов</i>	
Получение компонентов моторных топлив на комплексе катализаторов гидроочистки и цеолита типа ZSM-5	346
<i>Ю. С. Кокорина, И. А. Богданов, А. А. Алтынов, Д. В. Соснина</i>	
Повышение эффективности процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами	347
<i>У. Н. Копычева</i>	
Исследование эффективности применения турбодетандерных систем в сепарации попутных нефтяных газов	349
<i>Д. С. Короткова, А. П. Черных, В. В. Челноков, Ю. М. Аверина</i>	
Исследование деэмульгирующей способности модифицированных целлюлоз для разделения водонефтяных эмульсий	350
<i>П. К. Крисанова, А. А. Филатов, Д. А. Крюков</i>	
Исследования реологических свойств мицеллярных растворов цвиттерионного и анионного ПАВ	351
<i>П. К. Крисанова, А. А. Филатов, С. А. Митюрёв</i>	
Влияние содержания гетероатомных соединений в составе дизельного топлива на эффективность действия депрессорной присадки	353
<i>В. П. Кутузова, Я. П. Морозова</i>	
Создание модифицированных полимерных вяжущих с улучшенными эксплуатационными характеристиками	354
<i>В. И. Лукина, Р. Г. Житов</i>	
Применение динамического моделирования для оценки эффективности системы управления процессом стабилизации продуктов цеоформинга	355
<i>Д. М. Лукьянов, А. А. Алтынов</i>	
Экспериментальное исследование процесса каталитического крекинга с использованием в качестве сырья смеси вакуумного газойля и рапсового масла	357
<i>В. В. Мальцев, Г. Ю. Назарова</i>	
Влияние технологических параметров цеоформинга стабильного газового конденсата на вовлечение получаемых продуктов в смешение товарных бензинов	358
<i>А. В. Матвеев, А. А. Алтынов</i>	
Изучение течения эмульсии в модели-имитации порового пространства	359
<i>В. А. Микулов</i>	

Молекулярно-массовое распределение n-парафинов в составе дизельного топлива как фактор определяющий эффективность действия депрессорных присадок	361
<i>Я. П. Морозова, М. В. Киргина</i>	
Облагораживание тяжелого нефтяного остатка в субкритической воде	362
<i>Н. А. Набоков, Н. С. Коваленко</i>	
Влияние сверхкритической воды на образование твердых коксоподобных продуктов	363
<i>Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов</i>	
Методы разработки суррогатных композиций моторных топлив	365
<i>И. В. Никитин, Е. Д. Нелюбова, П. Ю. Поклонов</i>	
Выбор оптимальной коммерческой депрессорной присадки	366
<i>А. О. Новопашин, Я. П. Морозова, М. В. Киргина</i>	
Изучение химического состава и структуры деэмульгаторов для водонефтяных эмульсий с применением ИК и ЯМР-спектроскопии	367
<i>К. Х. Паппел, А. Р. Ракитин</i>	
Моделирование процесса парового риформинга природного газа с использованием искусственного интеллекта	368
<i>М. Ю. Патрихин, А. Ю. Дементьев</i>	
Определение причин образования отложений на роторах и в нагнетательных газопроводах газодувных машин цехов улавливания коксохимических производств	370
<i>К. В. Покрышкин</i>	
Моделирование технологических процессов объектов промышленной подготовки нефти	371
<i>Н. Е. Полошков</i>	
Разработка математической модели сопряженной системы «реактор-регенератор» в технологии каталитического крекинга	372
<i>И. А. Самсонов, А. В. Антонов, Г. Ю. Назарова</i>	
Модификация цеолитного катализатора солями никеля и цинка для переработки стабильных газовых конденсатов	374
<i>А. В. Сапрыгина, А. А. Алтынов</i>	
Расчет свойств нефтяных фракций в процессе гидрокрекинга	375
<i>Д. Ю. Сладков, М. С. Григораш</i>	
Получение нефтяных углеводородов гидрооблагораживанием растительного масла	376
<i>Д. В. Соснина, И. А. Богданов, А. А. Алтынов</i>	
Использование комбинированной технологии на основе газогидратной кристаллизации и мембранного газоразделения для переработки природного и попутного газа	378
<i>Е. А. Степанова, А. Н. Петухов, Д. Н. Шаблыкин, М. С. Кудрявцева</i>	
NiCu- и CoCu-содержащие катализаторы для процесса гидроконверсии фурфурола в паро- и жидкофазном режимах	379
<i>А. А. Сумина, С. А. Селищева, В. А. Яковлев</i>	
Совершенствование математической модели каталитического риформинга полурегенеративного типа с учетом вовлечения утяжеленного сырья вторичной переработки	380
<i>Д. Б. Тажмуликов, И. В. Пчелинцева</i>	
Разработка математического модуля расчета параметров гидратообразования	381
<i>А. К. Теркина</i>	
Температура ввода как фактор депрессорного эффекта нефтяных смол	383
<i>А. М. Тутаева, К. М. Тутаев</i>	
Влияние температуры на состав продуктов процесса переработки стабильного газового конденсата на модифицированном солями никеля цеолите	384
<i>О. М. Торчакова, А. А. Алтынов, И. А. Богданов</i>	

Влияние типа азотсодержащего соединения на удаление дибензотиофенов и бензонафтофенов в процессе гидроочистки вакуумного газойля	385
<i>К. Н. Туралин, Д. О. Судаков, Н. И. Кривцова</i>	
Пред-реформинг пропана на Rh содержащих катализаторах для получения метан-водородных смесей	387
<i>А. С. Урлуков, С. И. Усков, И. А. Гаркуль, Д. И. Потемкин, Е. Ю. Филатов, П. В. Снытников</i>	
Влияние условий приготовления на стабильность полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении	388
<i>Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева</i>	
Изменение состава атмосферных фракций нефти при переработке на цеолитном катализаторе	389
<i>Е. С. Чебанова, А. О. Ефанова, М. В. Киргина</i>	
Компьютерное моделирование процесса гидрокрекинга с учетом детального состава сырья	391
<i>М. Н. Чернышов, Н. С. Белинская</i>	
Определение потенциала увеличения энергоэффективности установки подготовки нефти	392
<i>М. Н. Чернышов, Л. М. Ульянов</i>	
Технология изготовления угольных брикетов с применением связующего реагента	394
<i>С. С. Чурина, Н. Е. Максимов</i>	
Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива добавлением нефтяных смол	395
<i>С. Е. Шафер, Я. П. Морозова</i>	
Разработка алгоритма расчета углеводородного состава смесевых сырьев каталитического крекинга с учетом физико-химических свойств вовлекаемых потоков	396
<i>Т. А. Шафран, Г. Ю. Назарова</i>	
Разработка твердофазного диэмульгатора	398
<i>И. А. Шепелев</i>	
Высокоэффективные катализаторы переработки C_{2+} -углеводородов на основе $Ni_{100-x}Sn_x$	399
<i>Д. М. Шивцов</i>	

СЕКЦИЯ 5 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 401

Использование РЗЭ-содержащих катализаторов для синтеза и разложения аммиака	401
<i>В. А. Борисов</i>	
Актуальные НИОКР радиохимического направления АО «ВНИИНМ» в рамках стратегических задач ГК «Росатом»	402
<i>Л. Н. Подрезова, В. А. Кащеев</i>	
Технологические подходы переработки отходов термохимической дезактивации оборудования	404
<i>Н. С. Синько</i>	
Оценка устойчивости диформилгидразина к окислению азотной кислотой	405
<i>А. А. Амбарцумян, М. А. Архипова</i>	
Исследование кинетики и определение оптимальных условий вскрытия циркониевого концентрата раствором бифторида аммония	406
<i>Е. Г. Анзельм, А. А. Смороков</i>	
Изучение способа разделения рения и молибдена методом совместного осаждения с гидроксидом железа (III)	407
<i>О. М. Баушева</i>	
Исследование переработки некондиционной топливной соли	408
<i>В. Э. Бембеева, А. С. Кантаев</i>	
Исследование селективного удаления радионуклидов из концентрата циркона	409
<i>В. Э. Бембеева, А. А. Смороков</i>	

Экстракция трёхвалентных лантанидов и иттрия 2-бромалкановыми кислотами	410
<i>К. Т. Врона</i>	
Исследование процесса разделения редкоземельных металлов и легирующих элементов сплавов высокоэнергетических магнитов	412
<i>Д. К. Грачева, Е. К. Грачев, А. В. Муслимова, М. И. Якубова, И. К. Кикенина, М. К. Шарин</i>	
Исследование выделения оксалата натрия при осадительном процессе выделения америция	413
<i>Н. В. Гусев</i>	
Идентификация продуктов фотолиза водных растворов тиосульфата натрия	414
<i>А. А. Дмитриева</i>	
Применение ди-2-этилгексилфосфорной кислотой для выделения молибдена из слабокислых растворов	415
<i>Н. В. Дмитриева</i>	
Влияние примесей на процесс электрохимического получения фтора	417
<i>И. И. Жерин, В. Л. Софронов, С. А. Ткачук</i>	
Переработка подложек из корундовой керамики с металлизацией из вольфрама и гальваническим никелированием	418
<i>И. Д. Жирников, П. С. Щербаков</i>	
Влияние определенных параметров процесса «Hydrogen Decrepitation» на свойства рециклируемых магнитных сплавов системы РЗМ–Fe–В	419
<i>Д. В. Зайцев, Д. В. Болдышев, М. И. Шачнева, Д. К. Грачева, И. К. Кикенина</i>	
К вопросу о переработке ванадийсодержащих зол от сжигания мазута Мурманской ТЭС	421
<i>Д. Ю. Кашеков, К. В. Гончаров, Т. В. Олюнина, Г. Б. Садыхов, В. Б. Смирнова</i>	
Экстракция редкоземельных элементов нафтеновыми кислотами	422
<i>Б. Т. Киеу, Г. Е. Силин</i>	
Исследование процесса жидкостной дезактивации конструкционных материалов пирохимического передела ОДЭК АО «СХК»	423
<i>И. К. Кикенина, Д. К. Грачева, М. И. Якубова, В. М. Илекис, М. А. Черников</i>	
Использование концентрационного стола для дообогащения и снижения радиоактивности ильменитового и циркониевого концентратов Туганского месторождения	424
<i>А. А. Колесникова</i>	
Определение соотношения валентных форм меди во фторкупрате калия	425
<i>Д. Е. Конюхов, В. В. Овчинников, С. П. Журавков</i>	
Синтез магнитных наночастиц феррита галлия	427
<i>А. Я. Кочеткова, А. М. Маматова</i>	
Разработка технологии изготовления литиевой продукции, легированной натрием	428
<i>М. Я. Кузин, С. В. Шемякин</i>	
Изменение размера частиц и дзета потенциала в процессе фотолиза водных растворов, содержащих перренат и тиосульфат натрия	429
<i>А. В. Куликова</i>	
Определение оптимальных условий вскрытия циркониевого концентрата расплавом гидродифторида аммония	430
<i>А. А. Миклашевич, А. А. Смороков</i>	
Изучение модифицированных минеральных пород при извлечении из водных растворов ионов As (III)	431
<i>Я. О. Мурашко, Д. В. Мартемьянов, А. А. Агеев</i>	
Применение пиразолина и 2-гидрокси-5-сульфобензойной кислоты для выделения вольфрама из слабокислых растворов	433
<i>Е. С. Найверт</i>	

Электролитическое регенерация растворов гидрофтрида аммония из продуктов переработки минерального сырья	434
<i>В. А. Никифоров, А. А. Смороков</i>	
Изучение устойчивости полимерных композитов в среде HNO_3 и ТБФ в керосине	435
<i>Д. А. Никонов</i>	
Получение гексафторкупрата калия с целью дальнейшего использования для фторирования органических соединений	436
<i>В. В. Овчинников, Д. Е. Конюхов, В. В. Шагалов</i>	
Исследование сорбента для извлечения лития из водных растворов	438
<i>Д. П. Симакин</i>	
Установка для утилизации отходов технологии фторирования урана	439
<i>Е. В. Солодов, Э. А. Губа, А. С. Зарипова, О. В. Прокопьева</i>	
Исследование ионообменного материала при удалении солей жёсткости из воды	440
<i>Н. И. Солярский, А. А. Агеев, И. А. Холодова</i>	
Исследование процесса нанесения никелевых покрытий на металлические тигли	442
<i>А. Е. Старцев</i>	
Определение содержания Cs-137 в природных и сточных водах Уральского региона	443
<i>А. К. Суетина, А. В. Воронина</i>	
Разработка технологии и отработка режимов анодноокисного покрытия алюминиевых сплавов для ТВС исследовательских реакторов	444
<i>В. Д. Супруненко</i>	
Получение безводного хлорида лития	445
<i>М. В. Толмачева</i>	
Исследование химической инертности трубчатого электронагревателя, состоящего из лантана и хрома	446
<i>Т. Е. Ултургашев</i>	
Получение полезных соединений циркония из его карбоната	448
<i>А. А. Шалафанова, Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева</i>	
Исследование свойств порошков гидридов сплавов РЗМ–Fe–В после процесса тонкого измельчения	449
<i>М. И. Якубова, Д. К. Грачева, И. К. Кикенина, В. М. Илекис</i>	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	451

Пленарные доклады

ЛОПАТИНСКИЙ ВАДИМ ПЕТРОВИЧ – ДОСТОЙНЫЙ ПРОДОЛЖАТЕЛЬ ВЫДАЮЩИХСЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

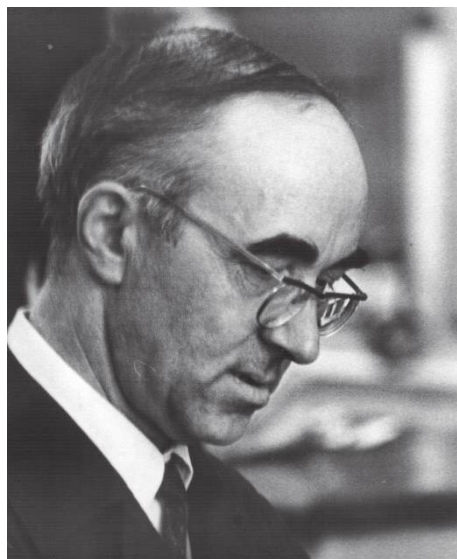
О. В. Ротарь, А. А. Ляпков, Т. Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
volginatn@tpu.ru

15 мая 2024 года исполнилось бы 100 лет со дня рождения доктора химических наук, академика Академии Высшей школы Российской Федерации, заслуженного профессора Томского политехнического университета Вадима Петровича Лопатинского.

Вадим Петрович родился 15 мая 1924 г. в г. Пензе в семье землеустроителя и учительницы. Из воспоминаний жены Е. В. Падусовой: «Был очень одаренным ребенком, читать начал с четырёх лет, в школу пошёл сразу во второй класс, учился превосходно, кроме того, посещал музыкальную школу и разнообразные школьные кружки, включая химический, участвовал и побеждал в многочисленных химических олимпиадах. По окончании школы, в 1942 г. поступил в Казанский университет на химический факультет, но была война, университет готовился к эвакуации. Так Вадим оказался в Томске, где его приняли на первый курс химико-технологического факультета, и, несмотря на то, что уже прошла половина семестра, он без труда нагнал пропущенное, и сдал сессию на «отлично». А в 1947 г. с красным дипломом окончил Томский политехнический институт (ТПИ) им. С. М. Кирова, по специальности «Технология неорганических веществ».

Проработав год в должности инспектора ТПИ по аспирантуре, в октябре 1948 г. Вадим Петрович поступил в аспирантуру на кафедру технологии органического синтеза ТПИ. Под руководством Лауреата Государственной премии, профессора Леонида Петровича Кулева в 1951 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию,



посвященную исследованиям по выделению карбазола из сырого антрацена и синтезу красителей на его основе, а в мае 1975 г. к защите была представлена докторская диссертация Вадима Петровича на тему: «Исследование некоторых реакций замещений в карбазолах и химических превращений полученных замещений» [1].

С октября 1951 г., пройдя путь от ассистента до доцента за 3 года работы на кафедре технологии основного органического синтеза (ТООС), уже в 1958 г. Вадим Петрович избирается на должность заведующего и возглавляет коллектив в течение последующих 40 лет.

За время длительной работы педагог Лопатинский В. П. разработал и прочитал более 10 лекционных курсов. Его ученики отмечают, что он был великолепным лектором, многие и



Студент 3-го курса Лопатинский В. П. (1-ый ряд, 3-ий слева) с одногруппниками, 1944 г.



Ассистент Лопатинский В. П. проводит лабораторные занятия со студентами химико-технологического факультета, 1951 г.



Коллектив ПНИЛ синтеза полимеров, 1982 г.



Совместный отдых со студентами, 70-е годы 20-го века

сейчас помнят его лекции по «Технологии основного органического синтеза», «Технологии пластических масс», «Теории технологических процессов». Из воспоминаний бывшей студентки Галины Семеновы (Кречетовой): «Учебников конкретных не было, и надо было максимально зафиксировать ход его мыслей в своих конспектах. Вот это и было самое трудное. Вадим Петрович – он же ходячая энциклопедия, такой же направленности были и его лекции. Вот мы и сидели, разинув рты, и слушали как симфонию «Теорию технологических процессов». Через некоторое время хватались за ручки, но записи носили какой-то отрывочный характер, мы просто боялись прослушать следующую фразу, мысль, логическую связь. Нам просто нравилось его слушать». Вадим Петрович был педагогом, как это он сам называл, «классического образца», считал беседу со студентом на экзамене обязательным элементом образовательного и воспитательного процесса, его продолжением и завершением [2].

Параллельно с педагогической деятельностью и заведованием кафедрой ТООС, Вадим Петрович был научным руководителем проблемной научно-исследовательской лаборатории (ПНИЛ) синтеза полимеров, открывшейся в 1959 г. Основные исследования ПНИЛ были направлены на синтез полупродуктов, мономеров и полимеров на основе карбазола. Вадим Петрович, благодаря своему авторитету и организаторским способностям, собрал вокруг себя творческий и целеустремленный коллектив единомышленников, его, как он называл, «золотой фонд». В научных исследованиях принимали участие не только сотрудники ПНИЛ, но и все педагоги кафедры, а также студенты.

По результатам исследований специалистов томской школы по химии и технологии карбазола, было представлено и защищено много научных работ: 61 кандидатская и 5 докторских диссертаций, получено 70 авторских свидетельств и 8 зарубежных патентов, вышло в печать более 250 публикаций и монографий, а ряд разработок были внедрены в производство.

Активность Вадим Петрович проявлял и в общественной деятельности, в разные годы представлял ТПИ как [3]: постоянный член специализированных Советов по защита дис-

сертаций, член НТС по углехимии Государственного комитета по науке и технике СМ СССР, член НТС по защите окружающей среды, член химической секции УМО МВ и ССО РСФСР, член редколлегии межвузовских сборников научных работ «Химия, технология и применение пластмасс». В родном институте был членом парткома, редактором научно-технического журнала «Известия ТПИ», заведующим отделом аспирантуры, деканом химико-технологического факультета.

Надо отметить, что Вадим Петрович не закидывался на работе, у него были разные увлечения: он хорошо знал историю и литературу; любил музыку и сам, иногда, музицировал; серьезно занимался филателией – часами мог рассказывать о том, где и когда выпущена та или иная марка; очень любил природу, был заядлым грибником.

Вадим Петрович обладал удивительным даром располагать к себе людей. Все, кто с ним общался, отмечали его дружелюбие, внимательность к собеседнику, приветливость, демократичность в общении – будь-то студенты или коллеги. Жена Вадима Петровича так описывала его черты характера: «На работе, когда он руководил большим коллективом был деликатным, но твердым и, конечно, человечным. Со студентами, во время чтения лекций – страстным, увлекающимся. С детьми – самоотверженным, мягким, любящим. На грибной охоте, азартным, но сосредоточенным». Из воспоминаний друга семьи Л. И. Шарыгиной «Помню как-то раз все члены нашего большого коллектива родственников и друзей были заняты и только один Вадим Петрович мог «посидеть» два-три часа с моим полуторогодовалым сыном. Все прошло отлично. И лишь потом выяснилось, как он специально готовился к выполнению этой миссии, придумывал сказку и музыку. И очень опасался, что его густые брови испугают малыша. Он был таким разным и всегда интересным, вот за что его любили все (и большие, и малые)». «Но, главные черты его характера – это увлеченность, сосредоточенность, ответственность, человеколюбие и исключительная честность и скромность», – Падусова Е. В.

Вадим Петрович обладал определенным личным шармом. Где бы он не появлялся, всег-

да привлекал внимание и удерживал искренний интерес аудитории, как студенческой, так и преподавательской.

«Личный пример – лучший способ воспитания!» – говорил профессор В. П. Лопатинский.

Список литературы

1. Гагарин А.В. «Профессора Томского политехнического университета». Т. 3, ч. 1. – Томск : Изд-во ТПУ, 2005. – 326.
2. Лопатинский В.П., Чудинов В.Н. Мы стоим на плечах гигантов // Томский политехник. – 1997. – Вып. 3. – С. 15–18.
3. Педагог с большой буквы // За кадры: Изд-во ТПУ. – 2009. – № 13.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. В. Белкова

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1

nataliabelk@ineos.ac.ru

Задача перехода от экономики, основанной на использовании ископаемого топлива для производства энергии, к экономике, основанной на широком и устойчивом использовании «зеленых» источников энергии, является актуальной для всего человечества. Решение данной задачи связывают, в том числе, с использованием в качестве источника чистой энергии водорода. Энергетическая стратегия России на период до 2035 года предусматривает развитие в нашей стране производства и потребления водорода, вхождение отечественных компаний в число мировых лидеров по объему его экспорта. Основным преимуществом водорода в качестве энергоносителя является отсутствие выбросов углекислого газа, поскольку в результате сгорания водородного топлива образуется вода, а основными недостатками – малая плотность и взрывоопасность, из-за чего транспортировка газообразного водорода небезопасна и малоэффективна. Развитие «водородной экономики» требует разработки (i) технологии «устойчивого» производства водорода с использованием энергии, полученной из возобновляемых источников вместо угля, нефти или природного газа, и (ii) создания эффективной, надежной и дешевой системы транспортировки водорода.

Одним из способов решения этих проблем является химическое хранение водорода. Среди материалов, наиболее перспективных для этих

Именно таким примером был и сам Вадим Петрович – Учитель и Педагог с большой буквы, сделавший много важного и полезного не только в науке и образовании, но и в жизни каждого из своих учеников.

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

В лекции будут рассмотрены наши подходы к исследованию дегидрирования амин-боранов [1–3] и муравьиной кислоты [4–5] с образованием H_2 , основанные на комбинации экспериментальных и теоретических методов. Экспериментальные исследования включают изучение кинетики реакции при постоянном давлении/объеме и механизма реакции методами моле-



Рис. 1

кулярной спектроскопии (ИК, ЯМР, УФ-вид.) в широком диапазоне температур, теоретические – квантово-химические (DFT) расчеты структуры и энергии возможных интермедиатов реакций. На основе полученных недавно резуль-

татов будут рассмотрены особенности протекания реакций в различных моно- и биметаллических бифункциональных системах, проведено сравнение с реакциями в присутствии «фрустрированных» Льюисовых пар (FLP).

Список литературы

1. Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Gutsul E.I., Kirkin V.A., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Rossin A., Peruzzini M., Epstein L.M., Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S. // *Chem. Sci.* – 2021. – V. 12. – P. 3682–3692.
2. Gulyaeva E.S., Osipova E.S., Kovalenko S.A., Filippov O.A., Belkova N.V., Vendier L., Canac Y., Shubina E.S., Valyaev D.A. // *Chem. Sci.* – 2024. – V. 15. – P. 1409.
3. Kirkin V.A., Osipova E.S., Filippov O.A., Silantyev G.A., Gelman D., Shubina E.S., Belkova N.V. // *Mendeleev Commun.* – 2020. – V. 30. – P. 276.
4. Osipova E.S., Sedlova D.V., Gutsul E.I., Nelyubina Y.V., Dorovatovskii P.V., Epstein L.M., Filippov O.A., Shubina E.S., Belkova N.V. // *Organometallics*. – 2023. – V. 42. – P. 2651.
5. Cohen S., Borin V., Schapiro I., Musa S., De-Botton S., Belkova N. V., Gelman D. // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7. – P. 8139.

КОМБИНАТОРНАЯ САМОСБОРКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ХИМИЧЕСКИЙ ОБРАЗ БУДУЩЕГО

М. А. Калинина

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31к4
kalinina@phycr.ac.ru

Гибридные материалы представляют собой сочетание неорганических и (био)органических компонентов, интегрированных на наномасштабе, и, таким образом, могут считаться подклассом нанокompозитных материалов. Гибридные сочетания широко используются самой природой, которая за миллиарды лет эволюции создала с их помощью все известное разнообразие многофункциональных и иерархически сложных (многомасштабных) живых систем. Химическая наука начала целенаправленно заниматься разработкой синтетических гибридов относительно недавно, в связи технологическими прорывами в смежных дисциплинах, породившими огромный спрос на новые материалы с новыми функциями.

Концепция гибридных нанокompозитов, образующихся путем «слияния» разнородных компонентов на масштабе в несколько десятков нанометров, привела к «идейному взрыву» во второй половине XX века с развитием «мягкой химии», породившей тесное междисциплинарное сотрудничество большого количества химиков, физиков и биологов. Именно тогда возникло

понимание того, что соразмерное уменьшение размера неорганических блоков для достижения однородности, позволяющей еще более тонко настраивать свойства материалов на молекулярном и наноразмерном уровне, приводит к появлению так называемой синергии компонентов, то есть, неаддитивному усилению их характеристик или появлению совершенно новых свойств. Началу этой новой эры химии способствовал молекулярный и супрамолекулярный подход к сборке материалов, полимеров и наноразмерных объектов, который на рубеже тысячелетий достиг высокого уровня сложности.

В XXI веке именно эта область химии будет определять черты научно-технического прогресса, поскольку гибридные материалы наилучшим образом соответствуют усилиям социума, направленным на достижение гармонии между природой и человеческой изобретательностью. Материалы и системы нового времени, созданные человеком, должны становиться все более сложными, миниатюрными, пригодными для вторичной переработки, экологически чистыми, энергоэффективными, надежными и недорогими.

ми. Гибридные материалы стали неотъемлемой частью движения к экологически чистой химии прежде всего вследствие неисчерпаемого изобилия гибридных структур с практически бесконечным диапазоном свойств, позволяющих противостоять экономическим и техническим ограничениям, которые постоянно возникают в современных технологиях. Гибридные материалы могут использоваться непосредственно как инновационные передовые материалы или как предшественники новых неорганических твердых веществ, обеспечивая перспективные применения в оптике, электронике, ионике, механике, мембранах, функциональных и защитных покрытиях, катализе, сенсорах и биологии [1–3].

Получение наноструктурных или иерархических гибридных архитектур предполагает ис-

пользование сквозных синтетических («интегративных») стратегий, в которых синергетически сочетаются все аспекты химии (органической, полимерной, твердотельной, физической, материальной и биологической), методов «мягкой материи» и обработки. Таким образом, эта новая область фундаментальных исследований предоставляет химикам самые широкие возможности для творческого самовыражения, а замечательные новые свойства и многофункциональная природа этих гибридных материалов будут стимулировать появление инновационных технологических решений в различных областях человеческой деятельности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-73-00095).

Список литературы

1. Sokolov M.R., Enakieva Y.Y., Yapyrintsev A.D., Shiryayev A.A., Zvyagina A.I., & Kalinina M.A. // *Adv. Func. Mater.* – 2020. – 30. – 2000681.
2. Nugmanova A.G., Safonova E.A., Baranchikov A.E., Tameev A.R., Shkolin A.V., Mitrofanov A.A., Kalinina M.A. // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – 579. – 152080.
3. Sokolov M.R., Tumbinskiy K.A., Varlamova E.A., Averin A.A., Shkolin A.V., Kalinina M.A. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2023. – 15. – 49299–49311.

ЯМР В СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

П. М. Толстой, В. В. Муллоярова, И. С. Гиба, М. А. Костин,
Э. Р. Чакалов, О. Алкхудар, Е. Ю. Тупикина

Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии
peter.tolstoy@spbu.ru

Нековалентные взаимодействия – это «мягкая сила» современной химии, позволяющая за счет относительно слабых и, тем самым, легко образующихся и разрывающихся химических связей направить в нужную сторону химические реакции, определить кристаллическую структуру материалов, привести к контролируемой свертке биополимеров или супрамолекулярной агрегации молекул. Среди самых ярких по своим проявлениям нековалентных взаимодействий можно назвать водородные связи, а также различные σ -дырочные взаимодействия, такие как галогенные, пниктогенные или халькогенные связи.

В жидких средах за счет запаса тепловой энергии молекул их комплексы живут недолго, поэтому довольно затруднительно получить прямую информацию о их геометрии и энергии. В этом случае приходится полагаться на непрямые методы. Например, можно определять нужные характеристики по спектрам ЯМР, ИК, КР или УФ с использованием различных корреляционных соотношений [1]. У спектроскопии ЯМР, помимо большого числа преимуществ, есть, к сожалению, еще и недостаток: это «медленный» метод и поэтому регистрируемые спектры усреднены по времени за период, часто превышающий время жизни нековалентных комплек-

сов. Информация о короткоживущих взаимодействиях оказывается «замылена».

В докладе на примере результатов, изложенных в статьях [2–9] будет рассказано о том, как использование в качестве растворителей сжиженных газов, таких как смесь CDF_3 и CDF_2Cl , позволяет понизить температуру эксперимента вплоть до 100 К и значительно увеличить время жизни комплексов, оставляя при этом образец в жидком агрегатном состоянии. В результате на спектрах ЯМР наблюдаются не усредненные сигналы комплексов различного стехиометрического состава и строения.

Объектами исследования служили, прежде всего, комплексы с прочными водородными связями между органическими кислотами и основаниями, в том числе комплексы с переходом протона. В частности, рассматривается самоассоциация POOH- и AsOOH- содержащих кислот (фосфиновых, фосфорных, фосфоновых,

арсиновых), которые в апротонных растворах могут образовывать циклические димеры, тримеры и тетрамеры, а также трехмерные тетрамеры-клетки [2–7]. Кроме того, обсуждается комплексообразование между фосфиноксидами $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ и различными донорами протона [8, 9]. Здесь $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ выступает в качестве зонда, по химическому сдвигу ^{31}P ЯМР которого можно судить о прочности образующихся комплексов.

Помимо установления структур комплексов, с помощью низкотемпературной спектроскопии ЯМР удастся строить новые корреляционные соотношения, помогающие другим исследователям интерпретировать спектры ЯМР в терминах геометрии и прочности нековалентных связей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-13-00050 (цитируемые статьи до 22-го года) и 23-13-00095 (цитируемые статьи с 23-го года).

Список литературы

1. Tolstoy P.M., Tupikina E.Yu. *IR and NMR spectral diagnostics of hydrogen bond energy and geometry. В сборнике Spectroscopy and Computation of Hydrogen-Bonded Systems. John Wiley and Sons.* – 2023. – P. 345–407.
2. Mulloyarova V.V. и др. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20. – P. 4901.
3. Mulloyarova V.V. и др. // *J. Phys. Chem A.* – 2019. – V. 123. – P. 6761.
4. Mulloyarova V.V. и др. // *Molecules.* – 2020. – V. 25. – P. 1907.
5. Giba I.S. и др. // *Symmetry*, 2021. – V. 13. – P. 258.
6. Mulloyarova V.V. и др. // *J. Mol. Struct.* – 2021. – V. 1234. – P. 130176.
7. Chakalov E.R. и др. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2023. – V. 25. – P. 29486–29495.
8. Kostin M.A. и др. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – V. 24. – P. 7121–7133.
9. Kostin M.A. и др. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2024. – V. 26. – принято в печать.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОПОРИСТЫХ СРЕД

М. В. Федин

Международный томографический центр СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, Институтская, 3а
mfedin@tomo.nsc.ru

Разнообразные пористые среды и материалы с размером пор в нанометровом диапазоне привлекают огромный фундаментальный интерес и могут применяться, в том числе, для решения задач катализа, сорбции, разделения смесей, хранения газов и др. Для изучения структурных и функциональных свойств данных объектов традиционно применяется множество аналитических методик. Относительно недавно были продемонстрированы новые возможности ме-

тодов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для изучения как структурных, так и функциональных свойств пористых сред [1–6]. Поскольку ЭПР селективен к парамагнитным центрам, их направленное введение в пористые среды (спиновые зонды, спиновые метки), а также использование естественных парамагнитных центров (стабильные и короткоживущие радикалы, ионы переходных металлов и др.) позволяет получать уникальную информацию с помощью

данного метода. В частности, инкапсулирование нитроксильных спиновых зондов в металл-органические каркасы (МОК) позволяет применять методы ЭПР для изучения процессов сорбции и разделения смесей углеводородов [1, 2], изучения эффективной полярности внутри полостей МОК [3], а также для изучения аморфизации МОК под внешним давлением и разработки сенсоров давления на их основе [4]. Введение ультрастабильных триазинильных радикалов в мезопористые органокремниевые материалы открывает новые возможности как для реализации квантовых вычислений [5], так и для селективной сорбции NO_x из воздуха и использования в ряде экологических приложений [6]. Направ-

ленная оптимизация МОК, содержащих парамагнитные металлы, открывает возможности создания эффективных катализаторов орто-пара конверсии водорода для его ожижения и хранения, что важно для водородной энергетики будущего [7]. Кроме того, аморфные нанопористые среды на основе ионных жидкостей также могут активно изучаться методом ЭПР спиновых зондов с применением комбинации стационарных и импульсных методик [8].

В докладе представлены ключевые результаты наших последних исследований пористых сред методами ЭПР спектроскопии с использованием новых оригинальных методик. Работа поддержана РНФ (№ 24-13-00119).

Список литературы

1. Polyukhov D.M., Poryvaev A.S., Gromilov S.A., Fedin M.V. // *Nano Lett.* – 2019. – V. 19. – P. 6506–6510.
2. Polyukhov D.M., Poryvaev A.S., Sukhikh A.S., Gromilov S.A., Fedin M.V. // *ACS Appl. Mater. Interf.* – 2021. – V. 13. – P. 40830–40836.
3. Poryvaev A.S., Efremov A.A., Alimov D.V., Smirnova K.A., Polyukhov D.M., Sagdeev R.Z., Jacoutot S., Marque S.R.A., Fedin M.V. // *Chem. Sci.* – 2024. – V. 15. – P. 5268–5276.
4. Poryvaev A.S., Polyukhov D.M., Fedin M.V. // *ACS Appl. Mater. Interf.* – 2020. – V. 12. – P. 16655–16661.
5. Poryvaev A.S., Gjuzi E., Polyukhov D.M., Hoffmann F., Fröba M., Fedin M.V. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – P. 8683–8688.
6. Poryvaev A.S., Gjuzi E., Yazikova A.A., Polyukhov D.M., Albrecht Y.N., Efremov A.A., Kudriavikh N.A., Yanshole V.V., Hoffmann F., Fröba M., Fedin M.V. // *ACS Appl. Mater. Interf.* – 2023. – V. 15. – P. 5191–5197.
7. Polyukhov D.M., Kudriavikh N.A., Gromilov S.A., Kiryutin A.S., Poryvaev A.S., Fedin M.V. // *ACS Energy Lett.* – 2022. – V. 7. – P. 4336–4341.
8. Ivanov M.Yu., Surovtsev N.V., Fedin M.V. // *Russ. Chem. Rev.* – 2022. – V. 91. – P. RCR5031.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА – ОТ МОЛЕКУЛЫ К НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ

Д. Г. Яхваров, О. Г. Синяшин

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленное структурное
подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8
yakhvar@iopc.ru

Современная химия фосфора развивается в настоящий момент в нескольких приоритетных направлениях, одними из которых являются разработка новых типов биологически активных соединений, создание новых лигандов для высокоэффективных катализаторов, а также новых каталитически активных материалов с заранее заданными свойствами [1, 2].

В настоящей лекции будут рассмотрены развиваемые в настоящий момент Казанской хими-

ческой школой подходы к металлокомплексной [3] и электрохимической [4] активации, трансформации и последующей функционализации молекулы элементного (белого) фосфора, разработка новых методов получения фосфорорганических соединений на основе P_4 в условиях бесхлорного синтеза, поиск, стабилизация и использование в элементоорганическом синтезе новых, ранее неизвестных, высокореакционноспособных фосфорных интермедиатов [5], а

также создание новых каталитически активных материалов на основе черного фосфора [6, 7].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 23-13-00427).

Список литературы

1. Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 438. – № 213889.
2. Kuchkaev A.M., Lavate S., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Srivastava R., Yakhvarov D.G. // *Energy Technology.* – 2021. – № 2100581.
3. Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Khasanov Kh.R., Zueva E.M., Dobrynin A.B., Islamov D.R., Yakhvarov D.G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2022. № e202210973.
4. Gorbachuk E., Badeeva E., Gubaidullin A., Samigullina A., Voloshina A., Sapunova A., Hey-Hawkins E., Sinyashin O., Yakhvarov D. // *ChemPlusChem.* – 2020. – V. 85. – P. 958–962.
5. Yakhvarov D., Caporali M., Gonsalvi L., Latypov Sh., Mirabello V., Rizvanov I., Sinyashin O., Stoppioni P., Peruzzini M., Schipper W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 5370–5373.
6. Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saparina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Asanov I.P., Brylev K.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – V. 24. – № 3095.
7. Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saparina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Vakhitov I.R., Dobrynin A.B., Stoikov D.I., Evtugyn G.A., Sinyashin O.G., Kang X., Yakhvarov D.G. // *Nanomaterials.* – 2023. – V. 13. – № 826.

Секция 1

Химия и химическая
технология неорганических
веществ и материаловМНОГОСТАДИЙНЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ
СИНТЕЗ НА ПРИМЕРЕ КОМПЛЕКСОВ Nb(V)

П. А. Абрамов

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
abramov@niic.nsc.ru

Изучение химического поведения ниобия (V) в водных растворах до сих пор сопоставлено с большими трудностями, связанными как с идентификацией продуктов (отсутствие эталонных соединений), так и с отсутствием удобных в работе растворимых комплексов. Такие комплексы должны иметь постоянный состав на воздухе и хорошо растворяться в воде, сохраняя своё строение в растворе. Строго говоря, таких соединений ровно два – $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. В случае гексаниобата

На примере таких соединений очень хорошо иллюстрировать многостадийность неорганического синтеза. Получение этих комплексов начинается со сплавления Nb_2O_5 с щелочью, последующим выщелачиваем водой и перекристаллизацией продукта. Эти процедуры позволяют нарабатывать $\text{A}_x[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K/H}, \text{Rb}, \text{Cs}$) в граммовых количествах. Однако путь к оксалатному комплексу $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ только начинается и связан с выполнением ещё, как минимум, 4 стадий (схема 1).

Схема 1. Семистадийный синтез $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

калиевая соль растворяется уже заметно хуже, а для оксалатного комплекса имеющиеся данные о солях с другими катионами являются противоречивыми.

Как $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, так и $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ являются хорошими исходными соединениями для дальнейшего изучения химии ниобия (V) в водных и органических растворах на воздухе.

ОКСОХАЛЬКОГЕНАТЫ ДИБЕНЗИОДОНИЯ – СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

Д. М. Иванов¹, Е. А. Кайгородов¹, Н. С. Солдатова², П. С. Постников²

¹Институт химии СПбГУ

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

d.m.ivanov@spbu.ru

²Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий ТПУ

634034, Россия, Томск, пр. Ленина, д. 43А

Галогенные связи (ГС) – широко исследуемый тип межмолекулярных взаимодействий, который можно назвать аналогом водородных связей, в которых функцию атома водорода выполняет атом галогена. Среди типичных доноров ГС, предложенных ИЮПАК [1], имеются не только соединения галогенов (I), но и диарилиодониевые соли, представители класса λ^3 -иоданов, соединений иода (III). Такие соли, благодаря наличию положительного заряда и двух электрофильных сайтов на центре I (III), уже зарекомендовали себя в качестве удобных строительных блоков в супрамолекулярной химии на примерах галогенидных [2], псевдогалогенидных [3] и комплексных [4] анионов.

В данном исследовании нами был проведён целенаправленный синтез диарилиодониевых солей с неорганическими анионами, состоящи-

ми только из атомов халькогенов – сульфатом SO_4^{2-} , дитионатом $\text{O}_3\text{S}-\text{SO}_3^{2-}$, селенатом SeO_4^{2-} и другими. Их получение, несмотря на гидрофильный характер анионов, было осуществлено с использованием 20-кратного избытка соответствующих натриевых или калиевых солей, и дибензиодолиевого катиона, соли которого демонстрируют наименьшую растворимость во всех растворителях.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа на монокристаллах, полученные соединения кристаллизуются в виде гидратов, демонстрирующих интересную супрамолекулярную организацию за счёт водородных и межйонных галогенных связей $\text{I}\cdots\text{O}$ (Рис. 1).

С помощью квантово-химических расчётов с периодическими граничными условиями, выполненными в программах CP2K и Multiwfn,

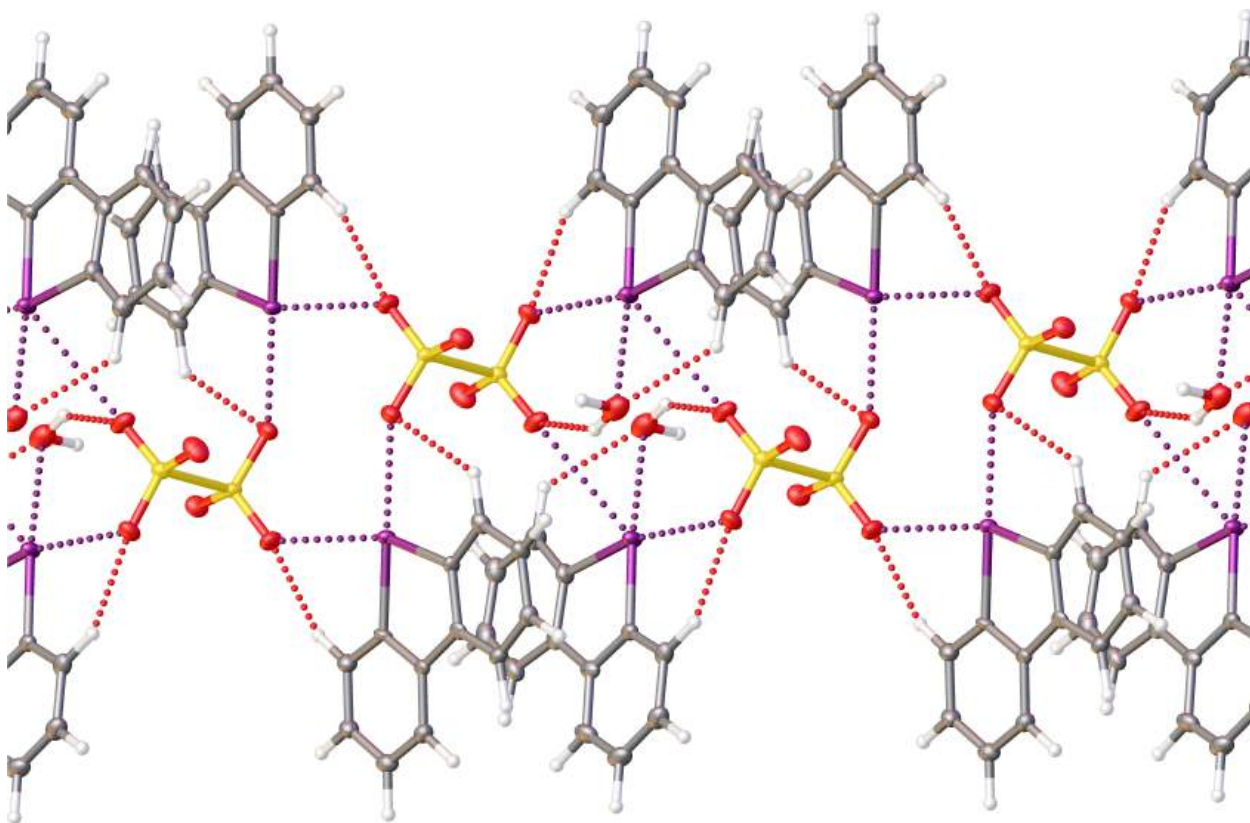


Рис. 1. Полимерная супрамолекулярная организация в кристалле $[(o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{I}]_2(\text{O}_3\text{S}-\text{SO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

подтверждено наличие межмолекулярных взаимодействий и их нековалентная природа, а также фильности участников взаимодействий.

Работа была выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского Университета, в частности, ресурсных

центров «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. Desiraju G.R., Shing Ho P., 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. Yoshimura A., Shea M.T., Guselnikova O., Postnikov P.S., Rohde G., Saito A., Yusubov M.S., Nemykin V.V., Zhdankin V.V. // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – № 73. – P. 10363–10366.
3. Postnikov P.S., Guselnikova O.A., Yusubov M.S., Yoshimura A., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 80. – № 11. – P. 5783–5788.
4. 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.

СО₂, ПРОИЗВОДСТВО ЦЕМЕНТА И ЭКОЛОГИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В. К. Козлова¹, Ю. С. Саркисов², Н. П. Горленко², А. Н. Маноха¹, А. В. Вольф¹

¹Алтайский государственный технический университет Имени Ползунова В. В.
kozlova36@mail.ru

²Томский государственный архитектурно-строительный университет
sarkisov@tsuab.ru

В Парижском соглашении, подписанном в декабре 2015 г., члены ООН определили допустимый предел глобального потепления в 21 веке, равный 2 °С. Известно, что цементная промышленность ответственна за наибольшую долю потребления энергии (26 %), и эмиссии СО₂ (26 %). Это обусловлено двумя факторами: 1) масштабами отрасли, производящей более 4,2 млрд т цемента в год, а также особенностями технологического процесса производства портландцемента и его разновидностей:

- не менее 535 кг СО₂ на 1 т клинкера выделяется при декорбанизации известняка;
- около 330 кг СО₂ на 1 т клинкера образуется при сжигании топлива на обжиг. В сумме это дает 835 кг СО₂ на 1 т клинкера [1].

Кроме того огромные объемы карьерных выработок известняка и глины, необходимой для производства цемента (на 1 т цемента требуется от 1,5 до 2,4 т нерудного сырья); большие выбросы СО₂ и пыли (более 90 кг СО₂ и 300–900 кг пыли на 1 т ПЦ).

Необходимо отметить, что цемент и бетоны на его основе являются главными строительными материалами XXI в. и по-видимому, останет-

ся таковым во всем третьем тысячелетии. Альтернативы им пока не предвидится. Ежегодное производство этих материалов во всем мире неуклонно растет, составляя более 17 млрд. т (второе место по потреблению после воды) (рис. 1, табл. 1).

Глобальное потепление климата на нашей планете побудило все мировое сообщество искать эффективные пути по снижению выбросов парниковых газов (углекислого газа, метана и паров воды) и заставило правительства многих стран разрабатывать комплекс мероприятий для достижения этих целей.

На самом деле, техногенный выбросы углекислого газа составляют лишь небольшую долю от природных вулканических процессов: человеческая история Земли свидетельствует о том, что «все это одно крупное извержение вулкана выбрасывает в атмосферу гораздо больше углекислого газа, чем его выработала вся человеческая индустрия за всю историю» [1].

В России изменение климата рассматривается как вызов и уникальная возможность для технологической трансформации и обеспечения соблюдения экологических норм, позволяющих

по-новому переоценить риски экологической безопасности страны [2].

Наиболее эффективным путем утилизации выбросов углекислого газа является его каталитическое восстановление CO_2 до CO с помощью известного промышленного способа Фишера-Тропша с последующим производством синтетического топлива и других полезных продуктов из синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) и химических препаратов позволит сократить эмиссию CO_2 на 40 %. Однако, необходимо заметить, что в течение жизненного цикла химических реагентов и сжигания топлива вновь высвобождается CO_2 .

Что касается производства цемента и бетонов на его основе, то за последнее время показана высокая эффективность применения карбонатных добавок с целью предотвращения углекислотной и сульфатной коррозии цементного камня на протяжении всего периода эксплуатации. Дело в том, что все российские предприятия по производству цемента в качестве добавки – замедлителя схватывания используют двуводный гипс, который при взаимодействии с алюминатными фазами портландцементного клинкера могут принести к образования экспансивных фаз, таких как этtringит и таумасит. Введение карбонатов кальция и магния приводит к взаимодействию их не только с C_3A , но и с гидратной известью с образованием гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (минерал дефернит) и его аналога $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это приводит к снижению pH жидкой фазы цементного теста и, как следствие, к замедлению сроков схватывания, особенно при введении доломита. При этом уменьшается водопотребность, снижается усадка, возрастает прочность ЦК и стойкость к углекислотной коррозии. Управление pH средой позволяет оценить эффективность действия различных добавок – замедлителей сроков схватывания цементного теста.

Показано, что частичная или полная замена двуводного гипса на другие добавки замедлителей схватывания приводят к заметному замедлению роста показателей pH и предотвращает образование экспансивных фаз.

Список литературы

1. Хозин В.Г., Хохряков О.В., Сибгатуллин И.Р. «Карбонатные» цементы низкой водопотребности. – М.: Монография. Издательство АСВ, 2021. – 366 с.

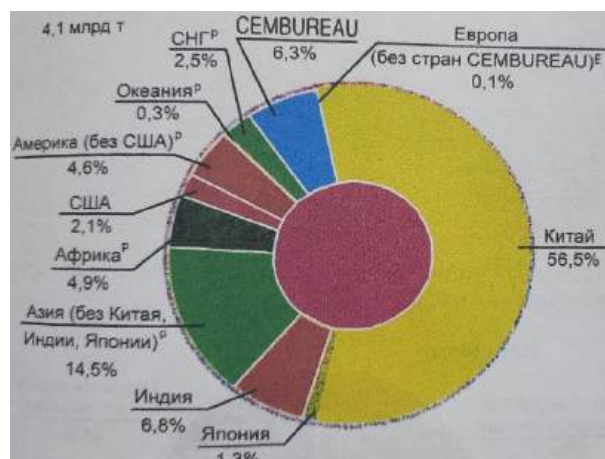


Рис. 1. Мировое производство цемента в 2017 г. по регионам и основным странам (источник CEMBUREAU)

Таблица 1. Основные мировые производители цемента, входящие в «Большую двадцатку»

Страна	Год и объем наибольшего производства (млн т)	Производство цемента в 2017 г. (млн т)
Китай	2014 г.– 2480	2316
Индия	2016 г.– 290	280
ЕС-28	2008 г.– 250,8	175
США	2001 г. – 88,9	88,5
Турция	2016 г.– 75,4	80,6
Индонезия	2015 г.– 65	69
Южная Корея	2014 г.– 63,2	62,6
Саудовская Аравия	2013 г.– 72	58
Россия	2016 г.– 61	63
Япония	2001 г.– 79,5	55,2
Бразилия	2015 г.– 72	54
Италия	2008 г.– 43	19,3
Канада	2008 г.– 13,7	12,7

РАЗВИТИЕ НАПРАВЛЕНИЙ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ОЛОВА (II) ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

С. А. Кузнецова

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
katy20.05.2004@mail.ru*

Поликристаллический оксид олова (II), характеризующийся тетрагональной слоистой структурой, является перспективным фотокатализатором [1]. Традиционно его получают термическим разложением солей олова (II) или разложением оксогидроксида олова (II) в суспензии с разным химическим составом дисперсионной среды. Синтез SnO из суспензии $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ проводится при низких температурах с использованием обычного и микроволнового нагрева, как при атмосферном давлении, так и гидротермально. В результате образуется поликристаллический SnO с самой разнообразной формой агломератов, дефектностью, морфологией поверхности, следовательно и с разной шириной запрещенной зоны, количеством носителей заряда и их рекомбинацией.

Многообразие форм агломератов SnO объясняется анизотропией зародышеобразования, скоростями роста кристаллитов в разных плоскостях (hkl) и их сращиванием. Это приводит к получению поликристаллических порошков с различной кристаллографической текстурой, где прежде всего наблюдается отличие соотношений кристаллитов SnO, выращенных в плоскостях роста слоя (00l) и между слоями (l0l). Наблюдается преимущественная ориентация кристаллитов. Понимание физико-химических взаимодействий, определяющих кристаллографическую текстуру в процессе синтеза поликристаллического SnO, является ключевым при получении оксида с высокой фотокаталитической активностью. В настоящем исследовании решается проблема, связанная с развитием направлений синтеза поликристаллических оксидов с анизотропией оптических свойств на примере получения SnO с различной кристаллографической текстурой.

Синтез поликристаллического SnO проводился из суспензий $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ микроволновым или обычным нагревом, а также при атмосферном давлении и гидротермально. Суспензию $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ получали в два этапа: 1 – готовили солянокислый раствор SnCl_2 из металлического олова и концентрированной соляной кислоты;

2 – в солянокислый раствор SnCl_2 добавляли раствор NH_3 или Na_2CO_3 , или NaOH, или гексаметилентетрамина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, ГМТА) до pH суспензии 8–10. Все суспензии представляли собой смесь дисперсионной фазы $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ с разной дисперсионной средой. Полученные суспензии выдерживали при комнатной температуре и подвергали термической (80 °C), микроволновой (2450 МГц, 539 Вт) или гидротермально-микроволновой (2450 МГц, 539 Вт) обработкам. Фазовый состав и структуру оксида определяли методом РФА, текстуру оценивали по значению коэффициента Лоттеринга [2]. Морфологию поверхности исследовали методом РЭМ. Состояние поверхности – методами ИК, РФЭС и pH-метрии. Оптические свойства поликристаллических образцов SnO исследовали методами спектроскопии.

Результаты исследования показали, что получению SnO из суспензий $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ способствует химическое взаимодействие $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ с ионами водорода или гидроксильной группы, находящимися в составе дисперсионной среды. Перенос H^+ или OH^- из твердого $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в раствор происходит на границе раздела фаз. Кристаллографическая текстура поликристаллических порошков SnO зависит, прежде всего, от состава дисперсионной среды, а затем температуры, времени и давления в реакционной системе. Гидратированные ионы Na^+ и OH^- преимущественно сорбируются на кристаллитах, ориентированных в плоскости (00l). В результате грани [00l] блокируются для роста кристаллитов оксида. Гидратированные NH_3 и CO_3^{2-} преимущественной сорбции не имеют. Увеличение температуры и времени температурной обработки суспензий, в которых присутствует SnO, приводит к собирательной рекристаллизации кристаллитов оксида. Рекристаллизация в присутствии аммиака и щелочи сопровождается ростом количества кристаллитов (l0l) между слоями, а в присутствии ГМТА и Na_2CO_3 – кристаллитов (00l) в слое. Рост давления в реакционной системе, независимо от состава дисперсионной среды, направляет вторичную рекристаллизацию SnO в сторону увеличения слоистости агломератов.

Снижение слоистости агломератов кристаллического SnO повышает электронодефицитность на катионе олова. Стремление к преимущественной ориентации в плоскости (001) роста слоя, приводит к сужению оптической ширины

запрещенной зоны поликристаллического SnO, увеличению сенсibilизации к видимому свету, но снижению количества фотогенерированных носителей заряда за счет их рекомбинации.

Список литературы

1. Oliveira R.S., Machado P.M.A., Ramalho H.F. et al. // *Indust. Crops & Products*. – 2017. – V. 104. – P. 201–209.
2. Chenning Zh., Tetsuo U., Takamasa I. // *Adv. Powder Technol.* – 2021. – V. 32. – P. 4149–4154.

ГИДРИДЫ В СИНТЕЗЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

О. В. Нецкина

ФИЦ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
netskina@catalysis.ru

Для материалов характерна инвариантность физико-химических свойств относительно их размера. Однако теоретические и экспериментальные исследования термодинамики наночастиц показывают, что при снижении хотя бы одной величины протяженности объекта меньше 100 нм размер становится активной термодинамической переменной. Так в работах [1–3] было продемонстрировано, что переход размера частиц материала в нанодиапазон приводит к снижению температуры фазовых превращений и теплопроводности, а также повышению теплоемкости, электросопротивления, диэлектрической проницаемости, предела текучести (сверхпластичности при высоких температурах), износостойкости, коэрцитивной силы (появление супермагнетизма), магнитосопротивления. Качественно новые характеристики наноматериалов позволят расширить области их применения. Особенно, это актуально в катализе, где скорость образования продуктов и их состав напрямую зависят от размера, морфологии, структуры и электронного состояния активного компонента катализаторов.

Толчком к развитию нанотехнологий послужила микроминиатюризация компонентов электронной техники во второй половине XX века. Основной технологический прием состоял в уменьшении размеров исходных заготовок путем их фрагментации в ходе механической или иной обработки. Этот подход обеспечивал требуемый размер, но контролировать морфологию практически не удавалось. На рубеже XX–XXI веков сформировался новый технологический подход – создание nanoизделий с требуемой

конфигурацией путем сборки непосредственно из отдельных атомов или молекул. В основе его реализации лежат различные принципы, например химическое осаждение в жидкой среде. Его преимуществами являются низкая температура проведения процесса и химическая однородность частиц, а также получение сплошных покрытий на объектах различной конфигурации и природы. Следует отметить, что образование наночастиц в жидкой фазе протекает в неравновесных условиях, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования, избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц путем контроля условий синтеза. При этом можно управлять не только размером и морфологией, но и распределением элементов в объеме наночастиц. Это имеет большое значение для получения наноструктурированных частиц без значительных затрат энергии и использования дорогостоящего специального оборудования.

Следует отметить, что образование металлических наночастиц в водных растворах при химическом восстановлении солей металлов зависит от подбора пары окислитель-восстановитель. Часто для восстановления переходных металлов применяют гидриды, имеющие высокий окислительно-восстановительный потенциал [4], в то время как окислительно-восстановительные потенциалы большинства ионов переходных металлов находятся в интервале от –0,5 В до –1,0 В [5]. Вследствие этого процесс образования металлических наночастиц протекает быстро, и нередко сопровождается выделением тепла.

Анализ публикаций последних лет показал, что активными инструментами контроля размерно-структурных характеристик металлических наночастиц в гидридном синтезе выступают условия проведения процесса: концентрация и природа гидрида, тип растворителя, температура синтеза, термическая обработка в различных средах, а также добавление ПАВ/высокомолеку-

лярных соединений или использование теплов. В докладе будут рассмотрены конкретные примеры использования гидридов в синтезе наноразмерных частиц, содержащих родий, рутений и кобальт, в том числе биметаллических с неоднородным распределением металла в объеме частицы.

Список литературы

1. *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience. 1st ed., C. de Mello Donegá, Ed. Berlin: Springer-Verlag. – 2014. – 299 p.*
2. Buffat P., Borel J.-P. // *Phys. Rev. A.* – 1976. – V. 13. – № 6. – P. 2287–2298.
3. Wang Z.L., Petroski J.M., Green T.C., El-Sayed M.A. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – № 32. – P. 6145–6151.
4. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. *Борогидрид натрия.* – М. : Химия, 1985. – 207 с.
5. *Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой.* – СПб. : Иван Федоров, 2002. – 240 с.

СОСТАВ И СВОЙСТВА АНГИДРИТОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Аунг Чжо Ньейн

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

potapova.e.n@muctr.ru, aungkyawnyein.94@gmail.com

Несмотря на то, что гипс является одним из наиболее экологически чистых строительных вяжущих, вяжущее обладает невысокой прочностью и низкой водостойкостью, поэтому его применение в зданиях относительно ограничено. Повысить прочность и водостойкость гипсовых вяжущих можно путем модификации. Наиболее совершенное сочетание этих компонентов воплощают в себе гипсоцементно-пуццолановые вяжущие и ангидритцементно-пуццолановые вяжущие [1].

В экспериментальных исследованиях использовали ангидритовое вяжущее, полученное из гипсового камня (ГК) и фосфогипса (ФГ) (обжиг при температуре 800 °С 1 час), портландцемент ЦЕМ I 42,5Н производства ООО «ХайдельбергЦемент Рус» и активные минеральные добавки (АМД) – метакаолин и микрокремнезем. В качестве модифицирующей добавки был использован пластификатор Melflux 5581.

Состав АЦПВ определялся на основании методики по ТУ 2131-62-89 [2]. Поскольку минеральные добавки характеризуются разной активностью, то и составы АЦПВ разные: при

использовании метакаолина состав АЦПВ – 53,33 % ангидрита, 33,34 % цемента и 13,33 % АМД; при использовании микрокремнезема – 50,0 % ангидрита, 31,25 % цемента и 18,75 % АМД.

Ангидритцементно-пуццолановое вяжущее (АЦПВ) характеризуется высокой водопотребностью (НГ = 47–50 %) (таблицы 1 и 2). Поэтому для снижения нормальной густоты использовали 0,1–0,5 мас. % Melflux. При этом, водопотребность цементного теста понизилась до 28–32 %. Вяжущие с АМД микрокремнезем имеют меньшее значение НГ, чем составы с метакаолином. Кроме этого, следует отметить, что АЦПВ с ангидритом, полученным из гипсового камня, отличаются меньшей водопотребностью, чем составы с ангидритом, полученным из фосфогипса.

В зависимости от состава АЦПВ изменяются сроки схватывания вяжущего – более длинными сроками характеризуются составы с АМД микрокремнезем и ангидритом, полученным из фосфогипса. Количество воды затворения влияет и на прочностные показатели затвердевшего

вяжущего. В присутствии 0,5 % гиперпластификатора в наибольшей степени снижается значение НГ и повышается прочность.

Наилучшими результатами – прочностью 46–47 МПа и водостойкостью 0,90–0,92 в 28 сут

твердения характеризуются составы на основе ангидритового вяжущего из гипсового камня с добавкой 0,5 % пластификатора. При этом вид АМД не имеет значения.

Таблица 1. Свойства АЦПВ с минеральной добавкой метакаолин

Вяжущее	Составы	Количество Melflux, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
				начало	конец	3	7	28
ФГ	1.1	0	50	51	180	2	4	19
	1.2	0,1	43	49	175	10	16	22
	1.3	0,3	37	48	173	16	24	30
	1.4	0,5	32	47	165	18	29	41
ГК	2.1	0	49	45	118	10	18	22
	2.2	0,1	40	43	116	19	37	40
	2.3	0,3	35	38	110	21	40	44
	2.4	0,5	29	35	94	30	43	47

Таблица 2. Свойства АЦПВ с минеральной добавкой микрокремнезем

Вяжущее	Составы	Количество Melflux, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
				начало	конец	3	7	28
ФГ	3.1	0	48	65	220	2	3,2	15
	3.2	0,1	39	58	215	3,2	6	29
	3.3	0,3	34	54	200	9	12	31
	3.4	0,5	29	50	185	13	19	35
ГК	4.1	0	47	57	145	4,4	12	24
	4.2	0,1	37	54	138	7	21	36
	4.3	0,3	33	43	125	14	26	43
	4.4	0,5	28	38	120	21	36	46

Список литературы

1. Потапова Е.Н. ГЦПВ – как пример композиционного гипсового вяжущего // *Alitinform.* – № 2 (63). – 2021. – С. 56–72.
2. ТУ 21-31-62-89. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. – М. : Издательство стандартов, 1989. – 19 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) И РОДИЯ (III) С МОНО(АРИЛГИДРАЗИНО)АЦЕНАФТЕНОНАМИ

И. В. Бакаев¹, Н. Ф. Ромашев¹, В. И. Комлягина^{1,2}, А. Л. Гуцин¹

Научный руководитель – д.х.н., г.н.с., А. Л. Гуцин

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

bakaev@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1

Химическая природа моно(арилгидразино)аценафтенонов (Ar-mhan) и бис(арилимино)аценафтенон (Ar-bian) схожа между собой. Ключевым отличием Ar-mhan является наличие кислого NH-протона (pK_a (ДМСО) ~ 22), при отщеплении которого образуется резонансно-стабилизированный анион, обладающий сильными донорными свойствами и эффективно координирующий ионы металлов хелатным способом. Как и Ar-bian, Ar-mhan являются редокс-активными соединениями: для них была показана возможность обратимого восстановления и необратимого окисления с образованием нестабильного фенокисильного радикала.

Химия координационных соединений металлов на основе Ar-bian активно развивается с начала 1990-х годов, тогда как реакционная способность Ar-mhan как лигандов в координационной химии до сих пор остается практически не изученной. К настоящему времени имеются лишь несколько публикаций по металлокомплексам (Zn, Co, Cu) с Ar-mhan. Первое упоминание о комплексе M-Ar-mhan было сделано в работе [1], где сообщалось о получении комплекса Zn с Py-mhan.

В настоящей работе была при взаимодействии $[Pd(Ar-bian)Cl_2]$ с Ar-mhan в присутствии трифлата серебра была получена серия комплексов

палладия (II) состава $[Pd(Ar-bian)(Ar-mhan)](CF_3SO_3)$ (Рис. 1) [2]. Пространственное строение полученных соединений исследовалась при помощи РСА.

Редокс-свойства данных соединений были изучены при помощи циклической вольтамперометрии (ЦВА). В катодной области наблюдается два процесса восстановления. Для объяснения природы данных процессов были проведены квантовохимические расчеты.

В электронных спектрах поглощения наблюдается плечеобразное поглощение в видимой – ближней ИК области, соответствующее переносу заряда между аценафтенгидразоновым на аценафтендииминовым лигандом. Природа наблюдаемых полос поглощения в ЭСП была изучена при помощи методов квантовой химии.

При взаимодействии $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ с Py-mhan. было получено комплексное соединение $(HPy-mhan)[Rh(Py-mhan)Cl_3]$ (Рис. 1). При добавлении реакционную смесь (ТВА)Cl происходит замена катиона, в результате чего образуется комплекс $(TBA)[Rh(Py-mhan)Cl_3]$. Пространственное строение полученных соединений было исследовано при помощи РСА.

Редокс-свойства комплексов Rh (III) были исследованы при помощи ЦВА. Показано, что наблюдаемый процесс окисления связан с окис-

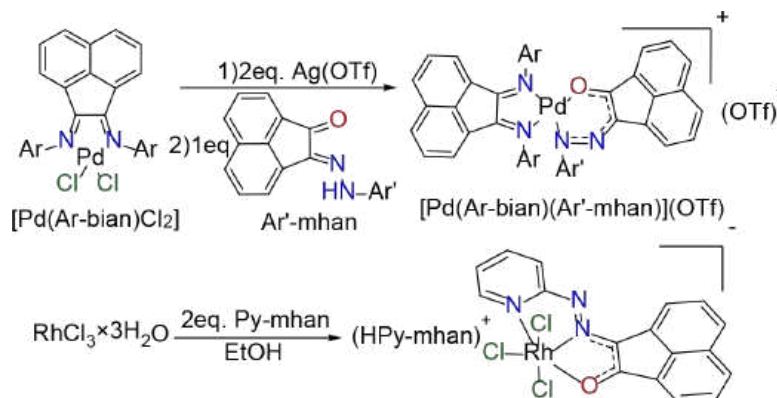


Рис. 1. Схема синтеза комплексов палладия и родия с Ar-mhan

лением кетогидразонового фрагмента Py-mhan , необратимый процесс восстановления связан с парой Rh(III)/Rh(I) , при дальнейшем добавлении электронов в систему происходит восстановление кетогидразонового фрагмента Py-mhan . Природа наблюдаемых процессов была

подтверждена при помощи квантовохимических расчетов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант № 23-23-10062) и Правительства Новосибирской области.

Список литературы

1. Zhou J.L., Xu Y.H., Jin X.X., Xiao S., Yi H.B., Yan J. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2016. – 64. – 67–70.
2. Bakaev I.V., Romashev N.F., Komlyagina V.I., Samsonenko D.G., Gushchin A.L. // *New J. Chem.* – 2023. – 47. – 18825–18834.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА С ДОБАВКАМИ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

Н. М. Балтабаева, О. О. Николаева, А. А. Шарф

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

Национальный исследовательский томский политехнический университет
63405, г. Томск, пр. Ленина, 30
ntb3@tpu.ru

Анализ известных публикаций показывает, что большинство работ посвящено изучению свойств гидроксиапатита (ГАП) жидкофазного синтеза [1]. Влияние упрочняющих добавок на свойства ГАП твердофазового синтеза изучено недостаточно, в то время как механически активированный твердофазный синтез так же имеет большое значение для получения ГАП. Такие исследования позволяют создавать доступные материалы для лечения костных дефектов, которые будут обладать свойствами, необходимыми для материалов, используемых в качестве имплантатов, особенно в том случае, когда планируется использование керамического материала в нагруженных условиях.

Оксиды циркония и алюминия – биоинертные компоненты, в случае необходимости упрочнения керамического материала на основе гидроксиапатита могут повысить его механические характеристики. Однако ГАП и названные оксиды имеют весьма разные свойства, особенно в плане термического поведения.

Целью работы было выяснение влияния диоксида циркония и оксида алюминия на спекание гидроксиапатита твердофазного синтеза.

Влияние добавок оксидов в первую очередь зависит от их дисперсности и количества, вводимого в объем основного спекаемого материала. Но, сведения, приводимые по этому вопросу в работах разных авторов, существенно

отличаются. Это свидетельствует о том, что есть еще другие факторы, влияющие на взаимодействие гидроксиапатита с оксидами циркония и алюминия при спекании. Первоначально в нашем исследовании для спекания гидроксиапатита вводилось довольно большое количество оксида циркония и его комбинации с оксидом алюминия. Добавки были выбраны в нанодисперсном состоянии с расчетом на повышенную активность в термических процессах. Спекание образцов в виде таблеток (диаметр 10,2 мм, высота 4–5 мм) проводилось в среде воздуха при температурах 1250 и 1300 °С с выдержкой при конечной температуре 2–3 часа.

Линейная усадка композиций, предел прочности при сжатии уже, начиная с 10 мас. % диоксида циркония, падает. Одновременно растет водопоглощение и пористость. Показатель кажущейся плотности изменяется более сложно, так как при введении 10 мас. % добавки уже снижается возможность плотного спекания и увеличивается пористость, затем повышение количества много более тяжелого оксида закономерно увеличивает удельную массу композиции.

Введение в шихту комбинированной добавки оксидов циркония и алюминия в общем количестве от 10, 20 и 25 мас. % показало новую особенность спекания ГАП. Содержание оксида алюминия в добавке изменялось от 0 до 100 % по отношению к массе ZrO_2 , поэтому от-

ношение масс оксидов алюминия и циркония ($m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{ZrO}_2$) в композиции, добавляемой к гидроксиапатиту, изменяется от 0 до 1.

Уменьшение прочности керамики при увеличении количества вводимой добавки в виде нанопорошка оксида очевидно объясняется увеличением объема областей, состоящих только из нанопорошка. При этом начинается локальное уплотнение этих областей (рис. 1 Б), отделение их от основной массы и, поскольку температура спекания тугоплавких оксидов значительно выше, чем фосфата кальция, спекаемость ухуд-

шается. Т. е. материал при превышении количества добавки 10 мас. % переходит в другую группу композиционных материалов: это уже тугоплавкий оксид с добавкой гидроксиапатита. Материал такого состава требует более высоких температур спекания. Поэтому количество вводимой нанодисперсной оксидной добавки в данных условиях спекания не должно быть более 10 %, при этом важно соотношение оксидов алюминия и циркония. Оптимальным оказалось соотношение $m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{ZrO}_2$ 0,43 (рис. 1 Б).

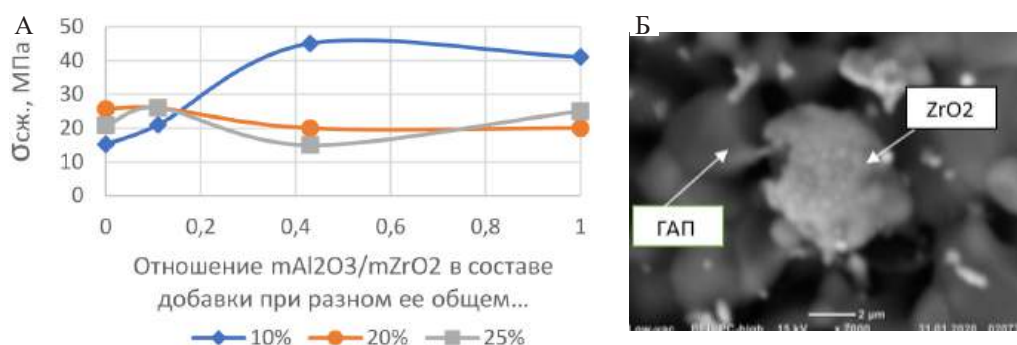


Рис. 1. А) Зависимость предела прочности при сжатии образцов гидроксиапатита твердофазового синтеза ($T_{\text{сп.}} = 1300^\circ\text{C}$) от общего содержания добавки оксидов в шихте и соотношения $m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{ZrO}_2$ в ней. Б) Микрофото скола образца с добавкой нанопорошка диоксида циркония после спекания до 1300°C

Список литературы

1. Хабилов Н., Зиядуллаева Н., Хабилов Д., & Бурунов Б. // Медицина и инновации. – 2021. – 1 (1). – 52–56.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЗОЛОТА (III) С ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНАМИ

Е. Э. Бардина¹, Е. В. Макотченко¹, А. Л. Гушин¹, К. П. Бирин², Е. С. Шремзер², Ю. Г. Горбунова²
Научный руководитель – д.х.н., г.н.с., А. Л. Гушин

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск пр. Лаврентьева, 3
bardina@niic.nsc.ru

²Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский пр. 31, корп. 4

В области химии макрогетероциклов особое внимание уделено исследованию порфиринов и комплексным соединениям на их основе. Такой интерес обусловлен перспективными физико-химическими свойствами, благодаря которым возможно использование таких соединений в различных областях применения. Введение заместителей в β-положение пиррольных колец

порфирина позволяет изменять их растворимость, фотофизические, электрохимические и другие свойства. Образование металлокомплексов представляет собой дополнительный способ модификации электронного строения порфиринов.

Порфирилаты золота (III) привлекают особое внимание, благодаря их высокой кинетиче-

ской и термодинамической устойчивости и перспективной противоопухолевой активности [1]. Порфириновые комплексы золота (III) способны вступать в окислительно-восстановительные процессы, что обуславливает их цитотоксические свойства. Такие соединения способны генерировать активные формы кислорода, которые приводят к гибели раковых клеток [2].

Нами разработаны методы синтеза новых тетраарилпорфиринов Au (III) общего вида $[\text{Au}(\text{Por})][\text{AuCl}_4]$ с различными заместителями в арильном кольце (алифатическими и алкоксильными) (рис. 1). Состав и строение синтезированных комплексных соединений были исследованы с помощью ряда физико-химических методов анализа. В частности, для данных комплексов были получены монокристаллы путем медленного упаривания растворов комплексов, структура которых установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Показано, что все структуры характеризуются невалентными взаимодействиями между $[\text{Au}(\text{Por})]^+$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ различного типа (Au – Au, Au – Cl, Au – O). Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства $[\text{Au}(\text{Por})][\text{AuCl}_4]$ в растворе дихлорметана. Установлено, что для всех катионных комплексов $[\text{Au}(\text{Por})]^+$

характерно три волны обратимого восстановления при схожих значениях потенциалов; первое восстановление соответствует редокс паре Au (III)/Au (II), а последующие два восстановления являются порфирином-центрированными. Показано, что все соединения характеризуются наличием катодного пика при около 0 В, отвечающего за необратимое восстановление аниона $[\text{AuCl}_4]^-$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-23-00441).

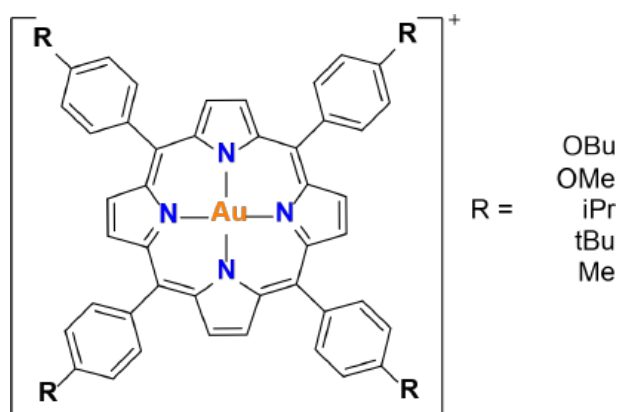


Рис. 1. Строение катионных комплексов $[\text{Au}(\text{Por})]^+$

Список литературы

1. Bardina E.E., Makotchenko E.V., Birin K.P., Baidina I.A., Sukhikh T.S., Novikov A.S., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Yu., Guschin A.L. // *CrystEngComm*. – 2023. – 25. – 33. – 4755–4767.
2. Chibuzor Olelewe and Samuel G. Awuah // *Curr. Opin. Chem. Biol.* – 2023. – 72. – 10223524.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР Ga_2O_3 -ZnO КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

А. А. Блинова, К. А. Рахимбеков

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

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Томск, пр. Ленина, 30

tpu@tpu.ru

В последние десятилетия функциональные гетероструктуры из оксидов металлов вызывают большой интерес у исследователей, изучающих материалы для фотокаталитических приложений [1–2].

Для синтеза таких веществ перспективными являются неравновесные методы. К ним относятся самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электрический взрыв проводников и методы электроискровой эрозии [3–5].

Сочетание оксидов металлов п-типа и р-типа позволяет получать п-р-гетеропереход, который может способствовать поглощению широкого спектра солнечной энергии, включая УФ-излучение и видимый свет [6].

Оксид галлия может иметь пять различных кристаллических структур: моноклинную, ромбоэдрическую, дефектную шпинельную, кубическую и орторомбическую структуры – β -, α -, γ -, δ - и ϵ - Ga_2O_3 соответственно. Среди этих полиморфных типов β - Ga_2O_3 является наиболее термически стабильным и широко изученным [7–8].

ZnO обладает кристаллической совместимостью с β - Ga_2O_3 и может легко образовывать с ним гетероструктуры.

Были выполнены эксперименты по синтезу образцов наногетероструктур Ga_2O_3 - ZnO методом электроискровой эрозии. В процессе использовались цинковые гранулы и порошок Ga_2O_3 , которые помещались в электроэрозионный реактор, заполняемый жидкой рабочей средой – 38 % раствором H_2O_2 . При пропускании разряда тока по цепи свободно уложенных гранул цинка и порошка оксида галлия, образовался конечный продукт реакции в виде суспензии, состоящей из наноструктурированного порошка Ga_2O_3 - ZnO и водного раствора перекиси водорода.

Полученные наногетероструктурные материалы изучались на предмет оценки их фотоэлектрохимических свойств.

Список литературы

1. Sumesh C.K. Zinc oxide functionalized molybdenum disulfide heterostructures as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction/ C.K. Sumesh // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – P. 619–628.
2. High-throughput production of ZnO - MoS_2 -graphene heterostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution / H. Dong, J. Li, M. Chen, et al. // *Materials*. – 2019. – Vol. 12 (14). – Article number 2233.
3. Kotov Y.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Y.A. Kotov // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – Vol. 5. – P. 539–550.
4. Pustovalov A. Optimal modes for the fabrication of aluminum nanopowders by the electrical explosion of wires / A. Pustovalov, V. An, J.C. Kim // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2017. – Article ID 1738949.
5. An V. Synthesis of multilevel ZnS/ZnO nanostructures by electrospray erosion / V. An, B. Liu // *Chalcogenide Letters*. – 2015. – P. 639–644.
6. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances / H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43. – P. 5234–5244.
7. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices / S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary, et al. // *Applied Physics Reviews*. – 2018. – Vol. 5 (1).
8. Exfoliated β - Ga_2O_3 nano-belt field-effect transistors for air-stable high power and high temperature electronics / J. Kim, S. Oh, M.A. Mastro, et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18 (23). – P. 15760–15764.

ИОДЗАМЕЩЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ Cu (II) И Zn (II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

М. А. Бондаренко^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
niic@niic.nsc.ru

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

Среди большого разнообразия координационных соединений карбоксилатные комплексы представляют собой «классическую» область, которая продолжает привлекать внимание ис-

следователей. Живым подтверждением этого факта является то, что количество соответствующих структурных данных, депонированных в Кембриджской структурной базе данных (CSD),

в настоящее время превышает 14000. С точки зрения структурной химии этот класс очень привлекателен своим огромным разнообразием: существуют дискретные моно- и полиядерные комплексы, иногда содержащие десятки атомов металлов, а также координационные полимеры (в том числе МОКП). Помимо этого, многочисленные полезные физические свойства делают их применимыми в катализе, медицине и различных перспективных областях материаловедения.

Среди огромного количества карбоновых кислот, используемых в координационной химии, имеется группа галогензамещенных арен-карбоновых, простейшими представителями которых являются галогенпроизводные бензойной кислоты. Можно предположить, что они могут быть использованы в качестве строительных блоков для сборки супрамолекулярных архитектур посредством галогенных связей (ГС) – особого типа нековалентных взаимодействий с участием атомов галогенов. Данные взаимодействия (например, водородные связи и стэкинг) играют важную роль в самоорганизации соединений: помимо упаковки кристаллов они могут индуци-

ровать сборку определенных координационных единиц. С другой стороны, супрамолекулярные контакты ответственны за многочисленные полезные физические свойства (например, сенсорные). По этой причине неудивительно, что способность карбоксилатов металлов участвовать в «неклассических нековалентных взаимодействиях» – связывании галогенов, халькогенов и пниктогенов – представляет собой интересную исследовательскую задачу, которая находится в центре внимания текущих исследований.

В данной работе нами были получены комплексы Cu (II) и Zn (II) с анионами иодзамещенных кислот, а именно 2-иодбензойной (HIBA), 3,5-дииодсалициловой (H₂DISA) и пентаиодбензойной (HPiBA), а также широким рядом дополнительных N-донорных лигандов [1–7]. Представлены данные о структурных особенностях, термической стабильности, спектроскопические и магнитные характеристики полученных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант № 21-73-20019).

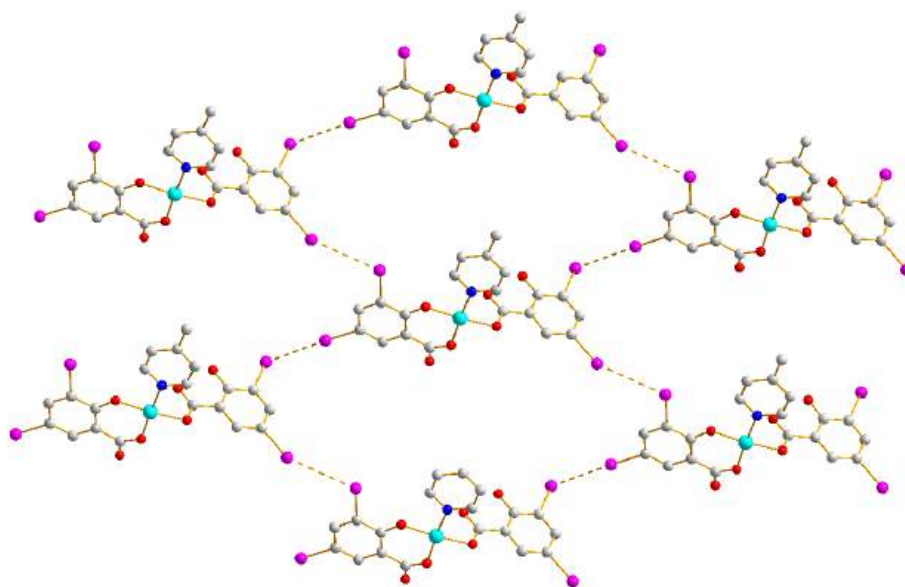


Рис. 1. Структура анионной части и система ГС (фиолетовый пунктир) в комплексе $(4\text{-MePyH})[\text{Cu}(4\text{-MePy})(\text{HDISA})(\text{DISA})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Список литературы

1. Bondarenko M.A. et al. // *Mendeleev Commun.* – 2022. – Vol. 32. – № 5. – P. 585.
2. Bondarenko M.A. et al. // *Inorganics* – 2022. – Vol. 10. – № 10. – P. 151.
3. Bondarenko M.A. et al. // *CrystEngComm.* – 2022. – Vol. 25. – № 1. – P. 130.
4. Bondarenko M.A. et al. // *Polyhedron* – 2022. – Vol. 214. – P. 115644.

5. Bondarenko M.A. et al. // *Polyhedron* – 2021. – Vol. 194. – P. 114895.
6. Bondarenko M.A. et al. // *Inorganica Chim. Acta* – 2021. – Vol. 524. – P. 120436.
7. Bondarenko M.A. et al. // *J. Mol. Struct.* – 2021. – Vol. 1244. – P. 130942.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦИНКА НА ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ СИЛИКАТНОЙ ЭМАЛЬ ДЛЯ ЧУГУНА

В. Ю. Боровой, Е. А. Попандопуло, Р. Д. Брюхов
Научный руководитель – д.т.н., профессор О. В. Казьмина

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

Силикатная эмаль – стекловидное неорганическое покрытие, которое наносится на горячий металл, чтобы придать ему необходимые технические свойств. Силикатная эмаль защищает металлы от коррозии при работе в агрессивной среде и превосходит органические покрытия по долговечности [1]. На сегодняшний день химическая промышленность выпускает значительно большее количество бытовой химии, чем пятнадцать лет назад, но и более химически агрессивные, в результате чего устойчивость стекловидного покрытия ряда изделий оказывается недостаточной.

Цель данной работы заключается в разработке состава белой титановой боросиликатной титаносодержащей эмали для чугуна с повышенной стойкостью к щелочным и кислотным реагентам. Наряду с химической стойкостью эмаль должна обладать коэффициентом термического расширения, соответствующим чугуна,

иметь коэффициент диффузного отражения не менее 75 % и растекаемость фритты не менее 50 мм.

Для исследований выбрана фритта, с содержанием оксидов соответствующей одной из марок титановой эмали для белого покрытия поверхности чугуна. В качестве дополнительного компонента в состав шихты для получения фритты вводили оксид цинка. Выбор ZnO обусловлен тем, что частичная замена щелочных оксидов в составе эмалей на щелочноземельные оксиды увеличивает химическую устойчивость в следующем ряду: BaO – CaO – PbO – MgO – ZnO. Кроме того, частичная замена оксида кремния на оксиды титана и циркония в составе эмали также повышают устойчивость [2, 3].

Порошок сваренной фритты наносили на чугунную подложку при температуре 850 ± 10 °C с выдержкой 5 ± 3 минуты. На полученных об-

Таблица 1. Химический состав исследуемых фритт

№ фритты	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO
1	43	15	2	17	3	2	12	6	0
2	43	14	2	16	2	2	12	6	3
3	43	13	2	16	2	2	12	6	4
4	43	12	2	16	2	2	12	6	5

Таблица 2. Результаты измерений основных свойств эмалей

№ фритты	Коэффициент диффузного отражения, %	Растекаемость, мм	Класс стойкости ISO 28706-1:2008
1	71,0	47	AA
2	72,0	50	A+
3	78,0	52	A+
4	78,6	56	A

разцах определяли химическую стойкость по отношению к NaOH и H₂SO₄.

Экспериментально установлено (табл. 1), что оптимальный класс стойкости имеет состав с содержанием кремнезема 43 мас. % и оксидом цинка 4 мас. %. Данное покрытие (табл. 2) удовлетворяет требованиям ISO 28706-1:2008 по химической стойкости и соответствует классу A+. Коэффициент термического расширения так же максиматно близок к требуемому значению и составляет $101,83 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, коэффициент диф-

фузного отражения составляет 78 %, растекаемость фритты 52 мм. Эмалевое покрытие, полученное на образце чугуновой пластинки, имеет белый цвет без видимых дефектов.

Таким образом, разработан состав фритты для получения покровной силикатной эмали для чугуна, отличающейся от известных, повышенной химической стойкостью.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FEMN-2022-0001).

Список литературы

1. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование. Справ. изд. – М. : Металлургия, 1990. – 576 с.
2. Рябов А.В., Яценко Е.А., Керимова В.В., Климов Л.В. Стеклоэмалевое однослойное покрытие для антикоррозионной защиты
3. Родцевич С.П., Тавгень В.В., Минкевич Т.С. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титаносодержащих стекол // Стекло и керамика. – 2007. – № 7. – С. 25–27.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВСПЕНИВАНИЯ ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА ПО ОДНОСТАДИЙНОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

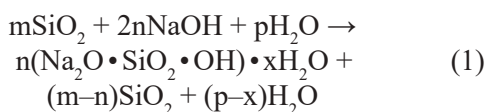
Р. Д. Брюхов¹, К. В. Скирдин^{1,2}

Научный руководитель – д.т.н., профессор О. В. Казьмина¹

¹Томский политехнический университет

²Томский государственный архитектурно-строительный университет

Известны составы и технологии получения пористых стеклокомпозиатов по одностадийной щелочной технологии [1–2], суть которой заключается в щелочной активации кремнеземистого компонента по реакции 1 [2]:



В работах посвященных получению пористого стеклокомпозиата по одностадийной щелочной технологии особое внимание уделяется процессам высокотемпературного вспенивания при температуре плавления эвтектики (более 788 °С). В рамках данной работы установлено, что процесс вспенивания в композициях с щелочной активацией кремнеземистых компонентов происходит по механизму низкотемпературного вспенивания при температурах 80–200 °С (рис. 1).

В работе исследована композиция, в которой в качестве кремнеземистого компонента был использован маршалит Елбашинского место-

рождения и микрокремнезем (отход Братского завода ферросплавов) в количествах, представленных в табл. 1. Щелочной компонент вводился в виде раствора гидроксида натрия.

Таблица 1. Состав композиции

Содержание компонентов, мас. %			
маршалит	микро-кремнезем	гидроксид натрия	вода
65,6	7,7	16,0	10,7

В композиции по достижению 80 °С происходит разрушение кристаллогидрата с переходом воды в неструктурированное состояние, что способствует образованию вязко-пластического состояния. Вспенивание композиции, обусловленное парообразованием, сопровождается дегидратацией с увеличением вязкости системы. В результате формируется пористая структура. Удаление не структурированной воды, лимитированное процессами диффузии и межфазового

перехода сохраняется вплоть до 180 °С. По достижению температур 180–200 °С происходит окончательное застывание пористой матрицы. В температурном интервале 200–788 °С потери массы установленные по термограмме композиции (рис. 2) не приводят к повышению коэффициента вспенивания.

При температурах выше температуры плавления образуется расплав, пористая матрица вновь переходит в вязко-пластическое состояние, при этом происходят процессы температурного расширения газа в порах, процессы коагу-

ляции и частичный выход пузырьков из объема образца, формируется открытая система сообщающихся пор. В результате чего объем образца уменьшается (рис. 1).

Таким образом, показано, что вспенивание в силикатных композициях активированных щелочью происходит по низкотемпературному механизму при температурах 80–200 °С.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001.

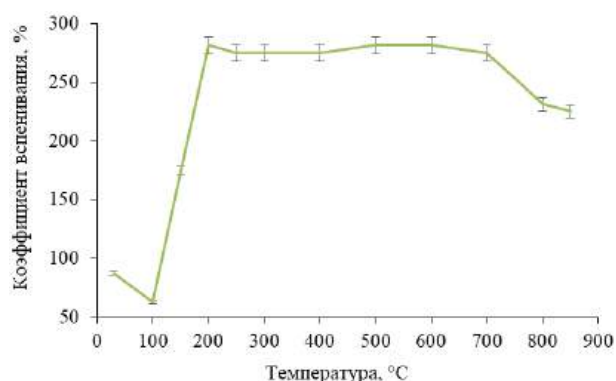


Рис. 1. Кинетика вспенивания пористого стеклокомпозита на основе маршалита с 30 мас. % добавкой микрокремнезема, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 5,3$; 60 % раствором NaOH

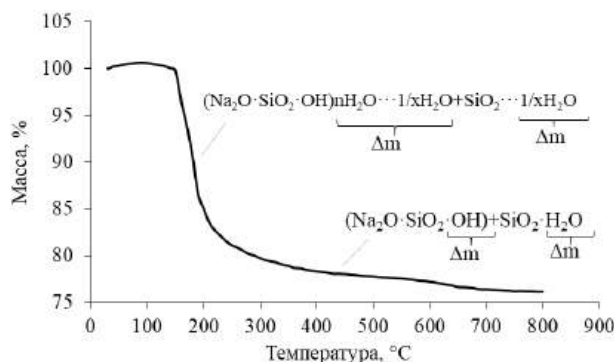


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая композиции на основе маршалита с 30 мас. % добавкой микрокремнезема, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 5,3$; 60 % раствором NaOH

Список литературы

1. Мухоморова А.В., Казьмина О.В. Технологические особенности применения перлита Хасынского месторождения в производстве пеностекла и его свойства // Известия высших учебных заведений. Серия: физика. – 2012. – Т. 55. – № 5/2. – С. 209–214.
2. Skirdin K.V. Influence of silica fume on the production process and properties of porous glass composite / K.V. Skirdin, A.Yu. Miskovets, O.V. Kazmina // ChemChemTech. – 2023. – V. 66. – №. 1. – P. 84–92.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИОПСИД СОДЕРЖАЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА МОДИФИЦИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ В ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

К. Р. Габдулхаев, И. Д. Твердов, А. В. Долгова

Научный руководитель – д.т.н., профессор кафедры «Технологии синтетического каучука» Е. М. Готлиб

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
19gkraikido99@mail.ru

Введение

Наполнители, содержащие диопсид, снижают горючесть материалов на основе ПВХ и полиэфирных полимеров, улучшают эксплуа-

тационные характеристики эпоксидных композиций [1]. Поэтому было интересно оценить влияние их фазового состава на адгезионные характеристики и износостойкость покрытий.

Экспериментальная часть

Изучали [2] эпоксидные композиции, наполненные кальций магниевыми силикатами, синтезированными при спекании термообработанной при 500 °С шелухи риса (ТШР) и доломита, и добавлении H_3BO_3 для снижения температуры твердофазной реакции.

Фазовый состав наполнителей определялся рентгенографическим количественным анализом на многофункциональном дифрактометре Rigaku SmartLab. Прочность на равномерный отрыв от стали оценивалась по ГОСТ 32299-2013. Износостойкость определялась на вертикальном оптиметре ИЗВ-1.

Обсуждение результатов

Анализ фазового состава образцов показал (таблица 1), что при равном содержании в шихте доломита и ТШР, получаемый наполнитель содержит большее количество кристаллических диоксидов кремния, а при избытке доломита - диопсида.

Исследования показали, что адгезионная прочность и износостойкость растут с увеличением степени наполнения и выше для эпоксидных композиций, при большем содержании диопсида в составе СД (таблица 2).

Заключение

Концентрационные зависимости износостойкости и адгезионной прочности наполненных эпоксидных композиций имеют одинако-

вый характер, не зависимо от фазового состава СД, который влияет на величину модифицирующих эффектов, увеличивающихся при росте содержания диопсида в составе наполнителя.

Таблица 1. Фазовый состав синтетического диопсид содержащего наполнителя (СД)

Состав шихты, % мас. (ТШР: доломит: борная кислота)	Фазовый состав КМС, %
47,5:47,5:5 (СД ₁)	Диопсид = 27 Тридимит = 35 Кристаллит = 38
38:57:5 (СД ₂)	Диопсид = 72 Тридимит = 24 Кристаллит = 4

Таблица 2. Адгезионная прочность и износостойкость наполненных СД₁ (в числителе) и СД₂ (в знаменателе) эпоксидных материалов

Содержание наполнителя, мас. ч	Адгезия к стали, МПа	Износ, 10 ⁻⁶ м
Базовый состав	3,1	17,7
5	3,6/3,8	11,6/10,8
10	3,9/4,3	11,4/10,3
15	4,2/4,7	10,9/10,1
20	4,3/4,9	10,1/9,9
25	4,4/5,1	9,9/9,4

Список литературы

1. Готлиб Е. М., Ямалеева Е. С. Диопсид содержащие наполнители. – М.: М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. (КНИТУ), Казань, 2023. – 106 с.
2. Твердов И. Д., Готлиб Е. М., Ницму Р. Ш., Ямалеева Е. С. // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 4. – С. 11–15.

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИНКЕРОВ НА ОСНОВЕ ЛУННЫХ РЕГОЛИТОВЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

В. А. Глушко, И. Ю. Бурлов, А. Л. Шеин
Научный руководитель – к.т.н. И. Ю. Бурлов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
viktorija.97.97.97@mail.ru

Для изучения физико-химических свойств клинкеров были изготовлены и испытаны составы «лунных клинкеров». Вместо исходного лунного реголита использовались земные реголиты

с подходящим составом – базальт и дунит. Перед приготовлением клинкеров была произведена характеристика образцов при помощи рентгенофазового, микроскопического и химического

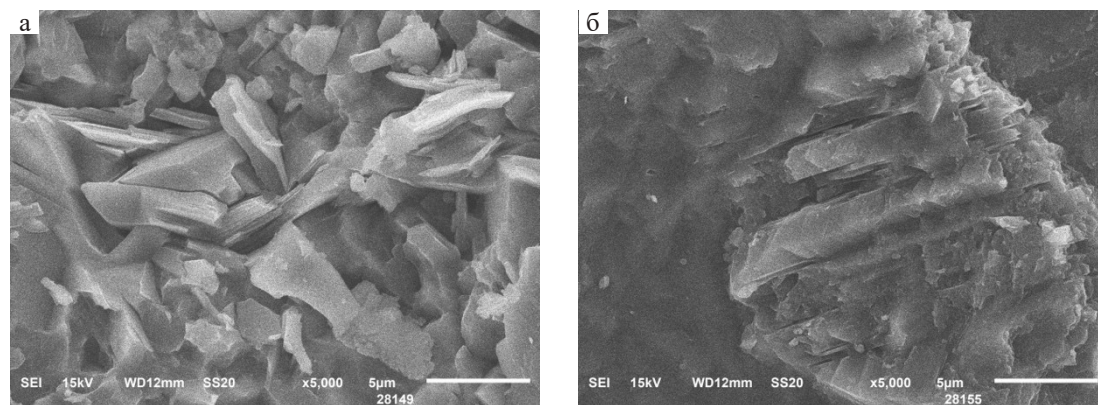


Рис. 1. а – Микроскопия базальта; б – Микроскопия дунита

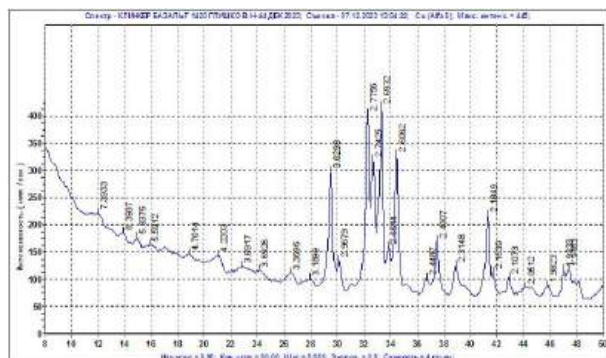
Таблица 1

Оксиды	Лунные породы				Земные породы	
	Луна-16	Апполон-15	Луна-20	Апполон-17	Базальт	Дунит
SiO ₂	42,95	45,00	44,20	48,50	52,25	40,33
TiO ₂	5,50	2,54	0,32	0,95	1,36	0,02
Al ₂ O ₃	13,88	8,90	19,10	17,20	15,28	2,54
FeO	20,17	22,21	6,91	14,40	12,73	5,28
MgO	6,05	9,08	13,37	8,94	7,05	52,4
CaO	10,80	10,27	13,30	11,60	8,4	0
Na ₂ O	0,23	0,28	0,48	0,40	4,52	0,12
K ₂ O	0,16	0,03	0,47	0,25	0,96	0,17

Таблица 2

Тип цемента	Содержание минералов, (%)					Сумма
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO _{св}	
1	40	20	20	15	5	100
2	30	35	0	15	10	90

1 – цемент на основе базальта; 2 – цемент на основе дунита.



анализа. Результаты микроскопического анализа представлены на рисунке 1.

В Таблице 1 представлены результаты исследования химического состава реголитов.

Исходя из полученного химического состава был произведен расчет состава двухкомпонентной сырьевой смеси для синтеза клинкеров на основе реголитов и известняка «Малиновский». Смесь обжигалась при температуре 1420 °С в течение часа. В таблице 2 представлены результаты исследования минералогического состава клинкеров.

По данным РФА минералогический состав клинкеров представлен в основном фазой C_3S и

C_2S , также присутствует $Ca_{O_{своб}}$ и $Mg_{O_{своб}}$, C_4AF и часть C_3A , причем на рисунке 2 характерный пик алюмината кальция отсутствует. Спектры исследуемых клинкеров представлены на рисунках 2 и 3.

Практический результат для клинкера на основе базальта соответствует ожидаемому и необходимому для получения и испытания цементов на основе реголита. Результаты исследования клинкера на основе дунита менее подходящие из-за большого количества щелочных примесей, содержащихся в виде ортоклазов и плагиоклазов, а также $Mg_{O_{своб}}$, содержащегося до 15 %.

Список литературы

1. Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В. *Химическая технология вяжущих материалов: Учебник для вузов.* – 1980. – 472 с.
2. Матюхина О. Н., Косинов Е. А. *Методы рентгенографического анализа: текст лекций.* – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – 52 с.
3. ГОСТ 5382-2019 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа». – 69 с.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАТРИЙСОДЕРЖАЩИХ ПЛАВНЕЙ ДЛЯ СПЕКАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

Б. М. Гольцман

ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова»

Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132
b.goltsman@npi-tu.ru

Использование золошлаковых отходов (ЗШО) тепловых электростанций (ТЭС) в качестве сырья для производства различных строительных материалов является одним из перспективных путей их рециклинга. Это не только позволяет сократить объемы отходов, но и получить материалы с уникальными свойствами, которые могут найти применение в различных отраслях. Такая возможность обусловлена схожестью химического и фазового состава ЗШО с составом традиционного сырья.

Применение ЗШО в качестве сырья усложняется достаточно высоким содержанием в них тугоплавкого оксида алюминия, существенно повышающего температуру спекания. Для снижения его воздействия целесообразно введение флюсующих добавок или добавок-плавней. Наиболее эффективным классом плавней, ши-

роко используемым во многих силикатных технологиях, является класс натриевых солей. Их активное флюсующее воздействие объясняется деполимеризующим эффектом, который оказывает натрий на кремнекислородную решетку силикатов. Однако эффективность натрийсодержащих плавней неодинакова для конкретных натриевых солей. Следовательно, целью данной работы была оценка и сравнение эффективности этого класса соединений в качестве плавня для спекания золошлаковых отходов ТЭС.

В качестве таких плавней в данной работе были выбраны: карбонат натрия Na_2CO_3 , фторид натрия NaF и тетраборат натрия (бура) $Na_2B_4O_7$. В качестве основного сырья использовался золошлаковый отход Новочеркасской ГРЭС, содержащий, мас. %: SiO_2 51,2; Al_2O_3 18,8; Fe_2O_3 10,3; MgO 2,1; Na_2O 0,9; K_2O 3,0; CaO 3,1; TiO_2 0,8;

MnO 0,1; P₂O₅ 0,1; SO₃ 0,3; ппп 9,2. В предварительно измельченный золошлак добавляли порошок плавня в количестве 6 мас. % и перемешивали в течение 30 минут, после чего полусухим способом осуществляли формование образцов в виде кубов с длиной грани 20 мм. Для обжига образцы помещали в холодную печь, осуществляли ее нагрев до заданной температуры обжига (1000, 1100 °C), выдержку при этой температуре в течение 30 минут и охлаждение в течение 5 часов. Оценка степени спекания проводилась по параметру плотности, рассчитываемой как отношение массы к объему спеченного образца. Внешний вид и плотность образцов представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка, введение всех плавней ведет к интенсификации спекания и плавления ЗШО. Однако интенсивность плавления для конкретных солей неодинакова. Образец, не содержащий плавня, обладает рыхлой, слабо спеченной структурой и соответствующей плотностью ≈ 1250 кг/м³. Исходя из расчетов молярного объема, следовало ожидать, что наименее активным плавнем окажется бура (содержание Na₂O 1,84 мас. %). Однако бура проявила себя как наиболее активный плавень, обеспечивающий интенсивное спекание при температуре 900 °C (плотность 1490 кг/м³) и плавление, ведущее к вспениванию (1000 °C) и оседанию образца (1100 °C). Сода и фторид натрия содержат весьма близкое количество натрия (в пересчете

на Na₂O) – 3,51 и 3,29 мас. %, соответственно. Однако обжиг при 1100 °C образцов с содой обеспечил только их спекание (плотность 1330 кг/м³), а у образцов с NaF уже наблюдалось плавление и вспенивание.

Таким образом, было подтверждено флюсующее действие натрийсодержащих соединений на алюмосиликатное сырье. Однако молярное содержание натрия не является решающим фактором в оценке флюсующей активности, поскольку соединения с меньшим содержанием Na₂O могут являться более активными плавнями.

Работа выполнена при поддержке РНФ, соглашение № 23-79-01004.

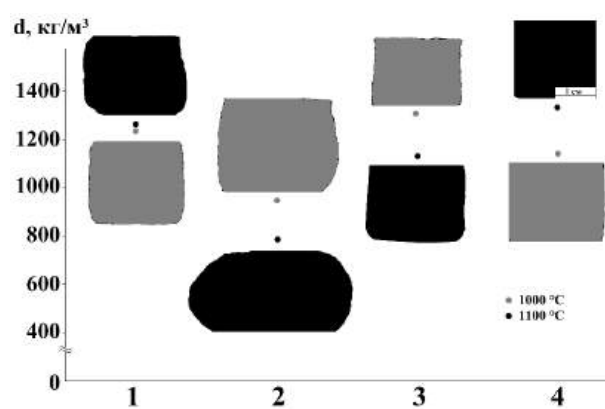


Рис. 1. Изменение плотности и формы образцов при введении натрийсодержащих плавней: 1 – без плавня; 2 – Na₂B₄O₇; 3 – NaF; 4 – Na₂CO₃

СИНТЕЗ ЛИТИЕВЫХ ФЕРРИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЛАНТАНА

Ю. С. Елькина, В. А. Власов, Е. Н. Лысенко

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
ysm7@tpu.ru

Развитие современных технологий в последние годы предполагает использование литиевых ферритов с определенным сочетанием электромагнитных свойств, которые достигаются с помощью внедрения в ферриты ионов различных металлов (Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Ti³⁺ и др.). Таким образом, появляется возможность использовать литийсодержащие ферриты в качестве катодных материалов в литий-ионных батареях, в различных микроволновых устройствах, антеннах и т. д. [1]. Новым витком развития магнитных материалов стало добавление в них редкоземель-

ных элементов (РЗЭ), влияющих на электрические и магнитные свойства.

В настоящей работе методами рентгенофазового (РФА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-сканирующего калориметрического (ДСК) анализов проведены исследования литиевого феррита Li_{0,5}La_xFe_{2,5-x}O₄ (x = 0; 0,06; 0,2), синтезированного твердофазным методом при температуре 900 °C в течение 240 минут в лабораторной печи [2]. Для этого использовалась смесь исходных реагентов Fe₂O₃/Li₂CO₃/

La_2O_3 , которая предварительно перемешивалась в планетарной мельнице.

Полученные образцы были исследованы рентгенофазовым анализом (РФА) (рис. 1), результаты которого показали наличие в лантан-содержащих образцах двух фаз: шпинельной фазы $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и перовскитовой фазы LaFeO_3 .

При этом с увеличением весового содержания La_2O_3 в образцах происходит увеличение в них концентрации кристаллической фазы LaFeO_3 .

В работе был проведен анализ процесса синтеза ферритов в печи термического анализатора

и получены ТГ/ДСК кривые при неизотермическом нагреве образцов (рис. 2). Комплексный анализ показал влияние наличия и количественного содержания La на температурный диапазон протекания твердофазного взаимодействия между исходными реагентами и энтальпию тепловых эффектов, связанных с этим процессом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

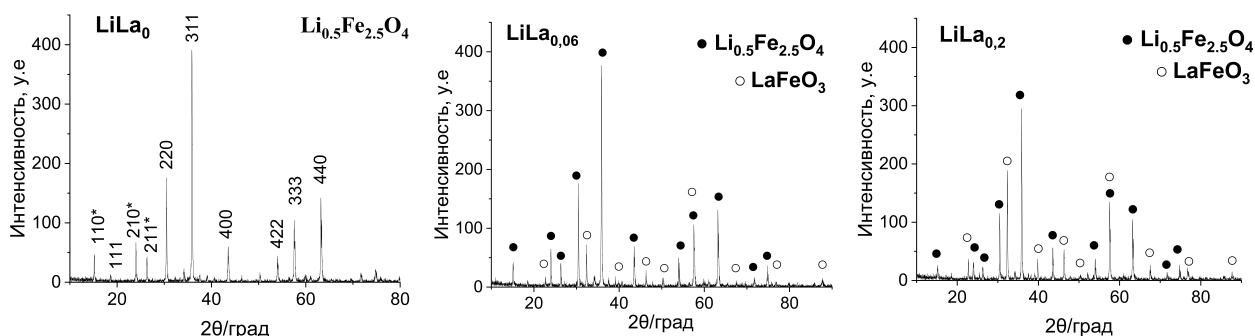


Рис. 1. Рентгенограммы образцов с различным содержанием La

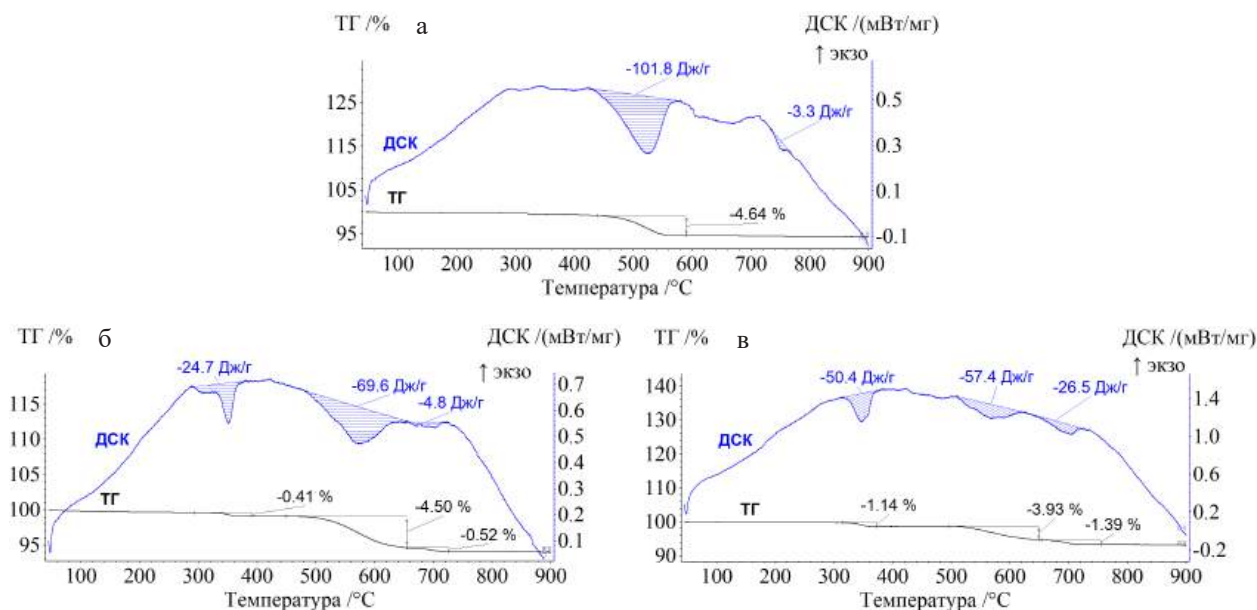


Рис. 2. ТГ/ДСК кривые при нагреве для образцов LiLa_0 (а), $\text{LiLa}_{0.06}$ (б) и $\text{LiLa}_{0.2}$ (в)

Список литературы

1. Mahmoudi M., Kavanlouei M., Maleki-Ghaleh H. Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2015. – Vol. 54. – P. 31–39.
2. Lysenko E.N., Vlasov V.A., Nikolaeva S.A., Nikolaev E.V. TG, DSC, XRD, and SEM studies of the substituted lithium ferrite formation from milled $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ precursors. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2023. – Vol. 148. – P. 1445–1453.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ИОДЗАМЕЩЕННЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

А. С. Загузин^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
niic@niic.nsc.ru

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

Химия металл-органических координационных полимеров (MOF, МОКП) уже много лет является объектом изучения. Ученые проявляют к ней большой интерес по нескольким причинам. Во-первых, можно создавать структуры с нужными характеристиками. Во-вторых, эти полимеры имеют очень большую площадь поверхности. В-третьих, они очень устойчивы и их относительно легко синтезировать. Металл-органические полимеры могут быть использованы во многих областях. Например, они используются для сбора и разделения газов. Также они используются в качестве катализаторов и сенсоров. Одно из главных преимуществ этих полимеров – это возможность выбирать металл и органическое соединение для создания материала с нужными физико-химическими свойствами. В основном, металлы, используемые в этих полимерах, относятся к d- и f-элементам. Органические соединения представляют собой карбоновые кислоты и N-донорные лиганды.

В настоящее время проводятся исследования, направленные на создание новых и улучшение существующих «строительных блоков», которые используются для создания металл-органических полимеров. Один из возможных вариантов таких «строительных блоков» – это галогенированные карбоновые кислоты. Они интересны тем, что могут образовывать нековалентные связи, такие как галогенную связь (ГС). Это может помочь им взаимодействовать с определенными веществами, что может улучшить их свойства для сбора и определения веществ. Хотя пока было проведено не так много исследований на эту тему, уже полученные результаты выглядят многообещающими [1–5].

В данной работе нами были синтезированы новые МОКП на основе анионов таких иодза-

мещенных дикарбоновых кислот, как 2-иодтерефталевая (2-I-bdc), 5-иодизофталевая (I-ipa), 2,5-дииодтерефталевая (2,5-I-bdc), 2,2'-диiodo-4,4'-дифенилдикарбоновая кислота (I₂-bpdc) и другие [1–5]. Полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Изучены их сорбционные и фотолюминесцентные свойства.

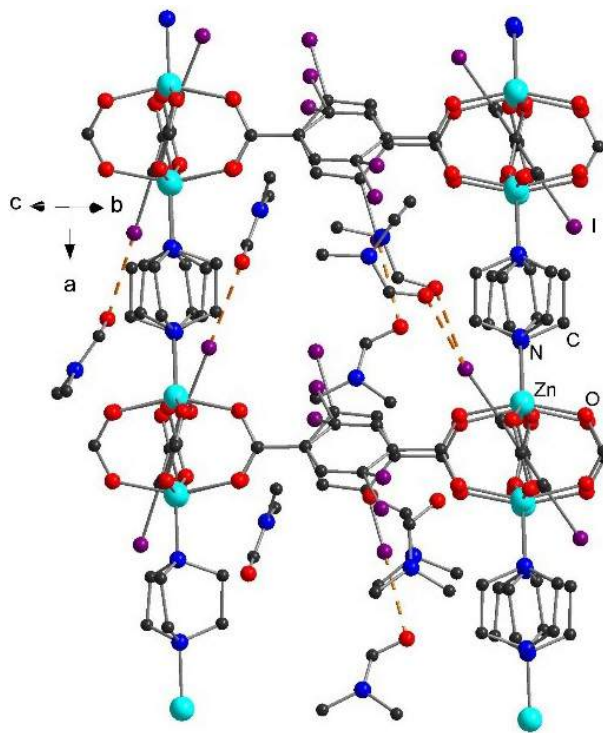


Рис. 1. Фрагменты полимерной $[Zn_2(2,5-I-bdc)_2dabco]$. Оранжевым пунктиром показана галогенная связь

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант № 21-73-20019).

Список литературы

1. Zaguzin A.S. et al. // *Molecules*. MDPI. – 2022. – Vol. 27. – № 4. – P. 1305.
2. Zaguzin A.S. et al. // *J. Struct. Chem.* – 2023. – Vol. 64. – № 11. – P. 2157.
3. Zaguzin A.S. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2023. – Vol. 49. – № 7. – P. 414.
4. Zaguzin A.S. et al. // *J. Mol. Struct. Elsevier B.V.* – 2022. – Vol. 1255. – P. 132459.
5. Novikov A.S. et al. // *J. Struct. Chem.* – 2022. – Vol. 63. – № 11. – P. 1880.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОРДИЕРИТОВЫХ СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

Е. Е. Звягина, Ш. М. Шарафеев, В. В. Шеховцов

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

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

eez14@tpu.ru

В настоящее время нано- и микрозернистую кордиеритовую керамику с высокими физико-механическими и диэлектрическими характеристиками получают путем кристаллизации стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [1]. В процессе кристаллизации стекла могут образовываться побочные фазы клиноэнстатита $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и других соединений, которые оказывают негативное влияние на физико-механические характеристики материалов. Перспективным и энергоэффективным подходом к получению расплавов и покрытий на основе силикатов и оксидов различного состава является использование термической плазмы [2]. Использование плазменных установок позволяет производить нагрев расплавов в условиях, значительно превышающих температурный диапазон, реализуемый в традиционных печных агрегатах. Ограниченное применение плазменных установок для получения керамических материалов обусловлено сложностью прогнозирования и моделирования свойств конечных материалов в зависимости от исходного компонентного состава шихты для плавления.

Целью данной работы является установление влияния компонентного состава сырьевой смеси на процессы кристаллизации и спекания кордиеритовых стекол, полученных путем плавления в термической плазме.

В качестве материалов для получения кордиеритовых стекол были использованы смесь на основе природных талька и каолина, а также смесь на основе чистых оксидов. Смешение ком-

понентов проводилось в планетарной мельнице в среде дистиллированной воды. Часть смеси на основе природного сырья подвергалась обжигу в гранулированном состоянии при 1300°C . Полученный спек дробился и измельчался до полного прохождения через сито с размером ячейки 63 мкм. В качестве нуклеаторов зародышеобразования для кристаллизации стекол в состав материалов вводились добавки TiO_2 и ZrO_2 в количестве 5 %. Плавление материалов проводилось на электроплазменном стенде. Полученные аморфные материалы без объемных и поверхностных кристаллических включений дробились и измельчались до размера частиц менее 63 мкм. Из порошковых стекол прессовались образцы в виде дисков, которые подвергались обжигу при температуре $900\text{--}1350^\circ\text{C}$.

По результатам ДСК температура образования зародышей кристаллизации составляет $550\text{--}600^\circ\text{C}$, а кристаллизация кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ происходит при температуре порядка 1000°C . Добавка TiO_2 является эффективным катализатором, снижающим температуру кристаллизации стекол на $20\text{--}50^\circ\text{C}$. Добавка ZrO_2 увеличивает температуру кристаллизации кордиерита на $5\text{--}10^\circ\text{C}$ из стекол вследствие увеличения их вязкости. Согласно результатам рентгенофазового анализа, первичным продуктом кристаллизации является алюмосиликат магния состава $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ со структурой высокотемпературного кварца, который при увеличении температуры обжига диссоциирует на аморфный кварц и кордиерит.

Взаимодействие остаточного незакристаллизованного стекла с SiO_2 также приводит к образованию кордиерита. При введении нуклеаторов в состав шихт при кристаллизации соответствующих стекол образуются побочные продукты в виде $\text{Mg}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ и тетрагональный ZrO_2 .

Заметное спекание измельченных стекол начинается при температуре 1300 °С и выше. Керамика на основе стекол без добавок нуклеаторов при температуре обжига 1300–1350 °С характеризуется открытой пористостью порядка 15–20 %. Высокая пористость материалов обусловлена высокой степенью кристаллизации кордиерита с минимальным содержанием остаточной стеклофазы, в результате чего кордиеритовые материалы на основе данных стекол спекаются по твердофазному механизму.

Стекла, полученные на основе предварительно синтезированного кордиерита, характеризуются более низкими температурами кристаллизации по сравнению со стеклами из смесей природных компонентов или чистых оксидов, предположительно, вследствие образования при плазменной обработке расплава, имеющего более близкую к кордерииту структуру, что также обуславливает более интенсивное спекание соответствующих стеклопорошков в диапазоне температур 1300–1350 °С до открытой пористости 2–4 %. Технология получения силикатных стекол в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ путем плавления в термической плазме представляется перспективной для получения кордиеритовых керамических и стеклокристаллических материалов.

Список литературы

1. Xu X. // *J. Eur. Cer. Soc.* – 2021. – V. 41. – № 2. – P. 1593–1602.
2. Volokitin O.G. // *Glass Phys. Chem.* – 2018. – V. 44. – № 3. – P. 251–253.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК РАЗЛИЧНОЙ MORFOLOGИИ НА СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА

Р. С. Золин, С. М. Петрунин

Научный руководитель – к.т.н., доцент И. С. Полянских

ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова»

r.zolin48@gmail.com

Введение

Наиболее распространенным материалом в современном строительстве является тяжелый бетон. Основной функциональной задача – это восприятие и передача физико-механической нагрузки [1]. Однако, для повышения функциональной нагрузки требуется регулирование электротехнических свойств бетона [2].

Введение модифицирующих компонентов различной морфологической структуры позволяет повысить физико-механические характеристики минеральной матрицы, а в случае применения электропроводящих добавок – понизить и стабилизировать удельное объемное сопротивление. В свою очередь, это позволит применять их в качестве микронагревательных элементов конструкционных и отделочных материалах.

В исследованиях [2] установлено, что применение углеродсодержащих компонентов приводит к снижению удобоукладываемости смеси.

Для нивелирования данного эффекта вводят различные химические добавки: пластификаторы, гиперпластификаторы [2].

Таким образом, представленные в данной работе аспекты влияния комплексного модифицирования на физико-механические и электротехнические свойства тяжелого бетона являются актуальными для современного строительного материаловедения.

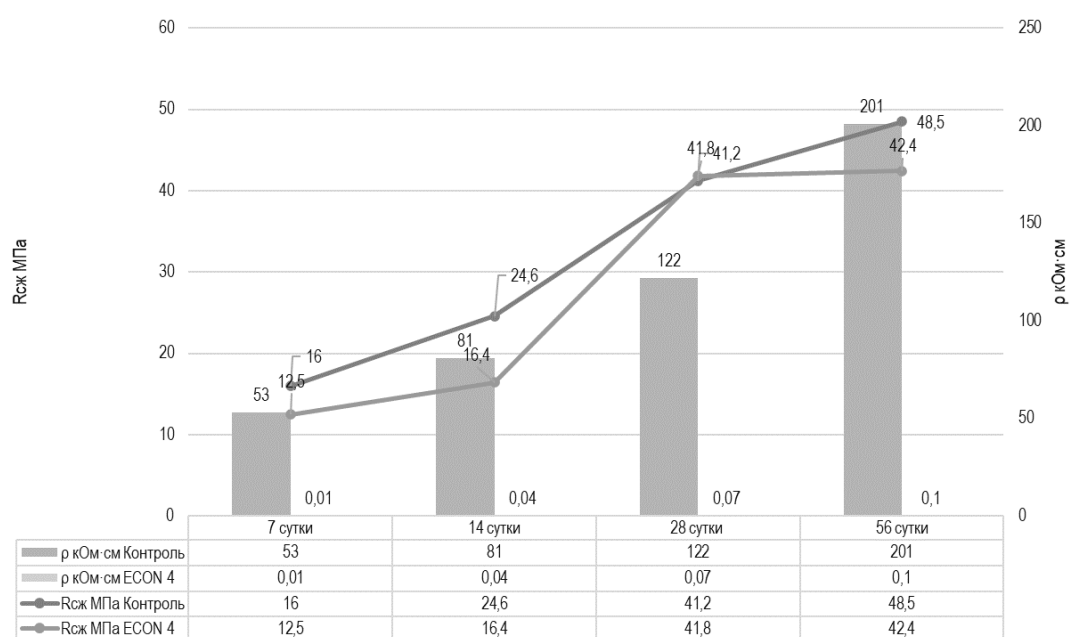
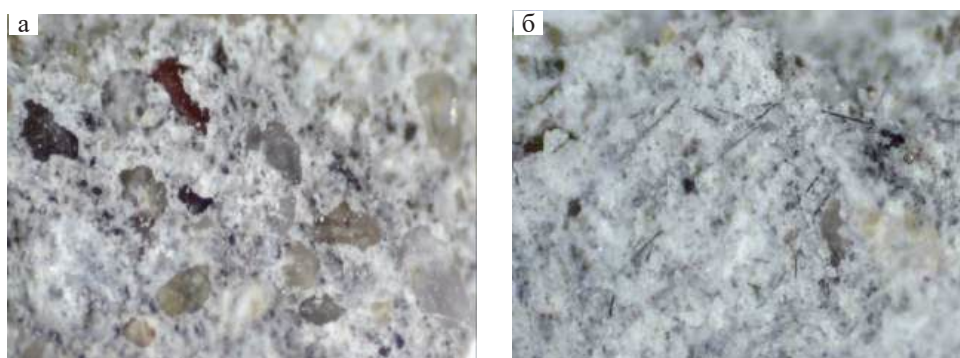
Материалы и методы исследований

В рамках исследования составы тяжелого бетона были модифицированы комплексом добавок: углеродное волокно «Monsterfiber» (длина – 6 мм.; плотность – 1,68–1,80 г/см³); гиперпластификатор «Stahement-2000-M»; кварцевый песок, с $M_k = 2,25$; щебень, фракции 5–20 мм; кальций азотнокислый;

Соотношение компонентов экспериментальных составов представлено в таблице 1.

Таблица 1. Таблица экспериментальных составов (в расчете на 1 м³)

Составы	ЦЕМ I 42.5	Крупный заполнитель	Кварцевый песок	Углеродное волокно	Пластификатор	Нитрат кальция	Водоцементное соотношение	Плотность
Контрольный состав	410	1000	820	–	–	–	0,4	2,4
ECON 4	454	1131	909	4,5	2,27	4,54	0,34	2,65

**Рис. 1.** Результаты механических и электротехнических испытаний серии образцов контрольного и электропроводящего (ECON 4) составов**Рис. 2.** Макроструктура образцов исследуемых составов тяжелого бетона (увеличение ×190): а. контрольный состав; б. состав ECON 4

Результаты и обсуждения

Результаты испытаний показали, рис. 1, что введение в состав микрофибры в количестве 1 % от массы вяжущего позволило снизить удельное объемное сопротивление до 0,1 кОм•см, при этом механическая прочность модифицированный состава, составила .

Анализ макроструктуры позволил установить, что применение поликарбоксилатного пластификатора позволяет обеспечить равномерное распределение фибры в минеральной матрице, рис. 2.

Выводы

Введение углеродного волокна совместно с гипрепластификатором позволяет снизить удельное объемное сопротивление до 0,1 кОм•см и повысить механическую прочность, на 17 % выше контрольного.

Установлено, что использование химических добавок способствует оптимальному распределению частиц углеродной фибры в структуре минеральной матрицы, что снижает объемное сопротивление матрицы.

Список литературы

1. Баженов Ю.М. *Технология бетона* : учебник. – М. : АСВ, 2007. – 528 с.
2. Бернацкий А.Ф., Целебровский Ю.В., Чунчин В.А. *Электрические свойства бетона*. – М. : Энергия, 1980. – 208 с.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) ГЛАУКОНИТОВЫМ СОРБЕНТОМ

М. С. Игумнов¹, В. А. Анисимова¹, К. А. Михалко¹, К. Б. Ким¹,
С. И. Нифталиев¹, П. Е. Белоусов²

Научный руководитель – д.х.н., профессор С. И. Нифталиев

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, Россия, Воронеж, проспект Революции, 19
kmkseniya@yandex.ru

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
119017, Россия, Москва, пер. Старомонетный, д. 35
pitbl@mail.ru

Медь является одним из наиболее распространенных тяжелых металлов, загрязняющих окружающую среду [1]. Она может попадать в воду и почву из различных источников, таких как промышленные предприятия, сельскохозяйственные угодья и транспортные средства [2, 3]. Целью работы было изучить особенности сорбции ионов меди (II) на глауконитовом сорбенте.

В работе в качестве сорбента использовался глауконит (Каринского месторождения, Челябинская обл.). Глауконит относится к железистым слюдам. Он имеет слоистую структуру, состоящую из тетраэдрических и октаэдрических слоев. В структуре глауконита могут происходить изоморфные замещения, в результате чего возникает не скомпенсированный заряд в тетраэдрических сетках. Кроме того, на базальных поверхностях глауконита имеются активные сорбционные центры. Эти центры представляют собой гидроксильные группы, которые способны связывать ионы металлов. Высокий заряд в

тетраэдрических структурах и присутствие активных сорбционных центров на базальных поверхностях минерала способствуют интенсивной сорбции глауконита в отношении катионов металлов. Это делает глауконит эффективным сорбентом для очистки воды от различных металлов, в том числе меди.

Изучение сорбции ионов меди (II) проводили в статических условиях из растворов сульфата меди с концентрациями от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $11 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Содержание ионов меди определяли спектрофотометрическим методом (Unico AC85). По полученным экспериментальным данным рассчитывали статическую емкость:

$$Q = \frac{C_o - C_p}{m} \cdot V,$$

где C_o – концентрация меди в исходном растворе, мг/мл; C_p – равновесная (остаточная) кон-

центрация извлекаемого иона в растворе, мг/мл; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г.

При сорбции исходным глауконитом максимальное значение сорбции достигается через 40 минут. При продолжении процесса сначала наблюдается насыщение, а затем незначительное уменьшение значения сорбции, что связано с переходом металла из сорбента в фильтрат. В изученном диапазоне исходных концентраций, сорбция меди глауконитом описывается уравнениями Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха. Чтобы рассчитать параметры сорбции, экспери-

ментальные данные были представлены в виде изотерм в линеаризованной форме (таблица 1).

Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} в интервале исходных концентраций от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $11 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ показывают, что наилучшим образом они описываются уравнением Ленгмюра с высокими значениями коэффициентов корреляции. Это указывает на хемосорбцию, а отрицательные значения ΔG говорят о самопроизвольности процесса сорбции. Это означает, что сорбция ионов Cu^{2+} на глауконите является энергетически выгодной и происходит без внешнего воздействия.

Таблица 1. Обработка изотерм сорбции ионов меди (II) по моделям

Адсорбционная модель									ΔG , кДж/ моль
Ленгмюра			Темкина			Фрейндлиха			
A max	K _L	R ²	∞	K _T	R ²	K _F	1/n	R ²	
23,7529	29,5273	0,9923	2,3969	6,9986	0,9919	1,8386	0,4654	0,9899	−8,2426

Список литературы

1. Тихомирова В.В., Смирнова П.С. // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2022. – № 10. – С. 124.
2. Fjällborg B., Dave G. // *Environment International*. – 2003. – V. 28. – № 8. – P. 761–769.
3. Jha S. *Metals Metalloids Soil Plant Water Systems* // *Academic Press*. – 2022. – P. 111–130.

КОНТРОЛЬ ПРИМЕСЕЙ В ЭЛЕКТРОННЫХ ГАЗАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ

В. М. Илекис, А. О. Ушаков, А. В. Муслимова

Научный руководитель – к.т.н. П. Б. Молоков

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65

ilekis111@gmail.com

Ввиду быстрорастущего объема рынка микроэлектроники и увеличения технологичности процессов, растет потребность в высокочистых газах при их производстве. Такими представителями являются фторсодержащие газы – гексафторид вольфрама (ГФВ) и трифторид бора (ТФБ). Например, ТФБ высокой чистоты, используется в электронной промышленности в качестве источника легирующей примеси Р-типа для процессов эпитаксии кремния и германия, диффузии и ионной имплантации [1].

Современные требования к полупроводникам постоянно растут и заключаются в уменьшении геометрии интегральных схем. Чтобы соответствовать требованиям, в производстве

необходимо постоянно уменьшать содержание примесей в используемых газах. Поэтому необходим метод анализа по определению газов достаточной чистоты.

Оба рассматриваемых газа обладают токсическими свойствами и имеют второй класс опасности, а также характеризуются высокой реакционной способностью. Это накладывает существенные ограничения на выбор оборудования аналитического контроля данных фторсодержащих газов.

Исходя из этого, целью данной работы являлось исследование и разработка методов контроля примесей газовой ИК-спектроскопией высокочистых фторсодержащих газов (на уровне от

0,1–2 ppm до 1000 ppm), которые используются при создании электронных компонентов.

Для получения ГФВ используют элементный фтор, который в производственных условиях получают среднетемпературным электролизом расплава дигидрофторида калия [2]. Получаемый фтор содержит следующие примеси: HF, OF₂, CO₂, C_nF_{2n+2}, SF₆ и др. Перечисленные соединения могут также присутствовать в следовых количествах в получаемом ГФВ.

ТФБ получают методом прямого фторирования или методами термического разложения соединений бора и фтора. В зависимости от способа его получения в конечном продукте будут присутствовать различные примеси. По сравнению с методом прямого фторирования, метод термического разложения проще в реализации, но в продуктах синтеза будут содержаться SO₂, SO₄²⁻, HF, H₂O и другие примеси [1].

Основными методами аналитического контроля газов являются: газовая хроматография и ИК-спектроскопия.

В данной работе рассмотрено использование ИК-спектроскопии для аналитического контроля примесей ТФБ и ГФВ. Данный метод легко встраивается в технологический процесс; есть возможность непрерывного анализа образца; возможность влиять на чувствительность и разрешение измерений, подбором размеров кюветы.

Такие газовые примеси как Ar, O₂, N₂ и H₂ не имеют дипольный момент, потому их невоз-

можно детектировать методом ИК-Фурье спектроскопии. Примеси паров воды, CO₂, SO₂, HF и SiF₄ имеют спектры поглощения ИК-излучения в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. Работы выполнялись на ИК-Фурье спектрометре IR-8000 МСТ производства ООО «Сибирские Аналитические Системы», г. Красноярск (номер в ГРСИ РФ 90985-24).

Анализ спектров показал, что спектры большинства рассматриваемых газов не накладываются друг на друга. Исключение составляет наложение SO₂ и BF₃ (в области 1360 см⁻¹), наложение спектров паров воды на спектр HF (от 3555 до 3955 см⁻¹). Для учета возможных спектральных наложений при количественном определении рассматриваемых примесей предложено использование метода проекций на латентные структуры (PLS). Этот метод, наряду с методом абсолютной градуировки, доступен в широко используемом ПО при ИК-спектроскопии. Метод PLS отличается достаточно высокой точностью, позволяет разрешить спектральные наложения и снизить погрешность определения.

В дальнейшем планируются исследования: проверка условий анализа, подобранных на данном этапе на поверочных газовых смесях, отработка стадий пробоподготовки и экспериментальное опробование разрабатываемых методик измерений на рабочих образцах трифторида бора и гексафторида вольфрама.

Список литературы

1. Патент CN116879461. Метод анализа трифторида бора электронного качества : CN 116908336 A : заявл. 28.08.2023 опублик. : 20.10.2023 / Beijing Gao Mai Ke Instrument S & T Co ltd; Пекин – 8 с.
2. Софронов В.Л., Полянская А.В., Молоков П.Б. и др. Анализ углеродных материалов, используемых в качестве анодов в производстве фтора // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330 (4). – С. 78–88.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

М. Р. Каймонов

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

Факультет Наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

119991, Россия, Москва

M.R.Kaimonov@yandex.ru

Проследив за историей керамических материалов для костных имплантатов, можно выделить четыре поколения материалов: биоинертные (керамика на основе алюминия, циркония, титана); биоактивные материалы (керамика на основе гидроксиапатита или биостекло); биоактивные и биодеградируемые (керамика на основе трикальций фосфата); материалы, применяемые в конструкциях тканевой инженерии. Вектор развития современных керамических биоматериалов направлен на достижение синергетического эффекта от их применения в конструкциях тканевой инженерии. На сегодняшний день существует несколько путей по достижению и реализации поставленных целей, одним из которых является исследование композитов состава биостекло (Bioglass 45S5) – фосфат кальция. Данные материалы, разработанные и исследованные по традиционным подходам в обширной четырехкомпонентной системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$, обладают уникальными биоактивным и механическими свойствам, что позволяет расширить границы их применения. Тем не менее, в литературе довольно мало упоминаний касательно изучения квазибинарных систем, входящих в систему $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$, и исследованию материалов на их основе, что открывает новые горизонты в данной области.

В настоящей работе представлены исследования, посвященные изучению свойств композиционных керамических материалов на основе силикатов натрия и фосфатов кальция на примере квазибинарной системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$.

Для изучения квазибинарной системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ были подготовлены две серии порошковых прекурсоров. В качестве исходных компонентов были взяты трикальций-

фосфат (ТКФ) и $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ для первой серии, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,87\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ – для второй серии порошковых прекурсоров. Исходные компоненты были взяты в мольных соотношениях с учетом содержания количества воды и ее потери при термической обработке. Сформованные таблетки по каждой серии были обожжены в интервале температур 500–1100 °С.

Установлено, что фазовый состав композиционных керамических материалов, обожженных при 500 °С, представлен фазами отличными от исходных, что говорит о возможности получения низкотемпературных керамических материалов. Наблюдается спекание композиционных керамических образцов, обожженных при 1100 °С, и формирование преимущественно натрий-кальциевых фосфатов ($\beta\text{-NaCaPO}_4$ и/или $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$) при высоком содержании трикальцийфосфата в смеси и натрий-кальциевых силикатов ($\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) при низком содержании трикальцийфосфата в смеси.

Установлено, что фазовый состав композиционных керамических материалов, обожженных в интервале температур 500–1100 °С, представлен биосовместимыми фазами, которые в отдельности или совокупности исследованы научными группами в испытаниях *in vitro* и/или *in vivo*, что позволяет рассматривать полученные керамические материалы для конструкций тканевой инженерии, с учетом подтверждения их биосовместимости. Прочность полученных композиционных керамических материалов в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ находится в интервале прочности для губчатой кости (2–12 МПа).

Данное исследование показывает перспективу дальнейшего изучения квазибинарных систем и свойств разрабатываемых материалов.

СВОЙСТВА СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Е. М. Канищева

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

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
emk17@tpu.ru

В области неразрушающего контроля, техники и медицины активно используются сцинтилляторы – материалы, способные преобразовывать высокоэнергетическое излучение в видимое. Данное явление делает возможным изучение внутренней структуры исследуемых объектов без их разрушения. Неорганические сцинтилляторы чаще всего представляют собой монокристаллы различного состава, например, йодид цезия, йодид натрия, германат висмута, вольфрамат кадмия и др. Также к неорганическим сцинтилляторам относятся стекла, которые с технологической точки зрения являются более удобным для использования по сравнению с монокристаллами. Так, например, сцинтиллятор на основе стекла может обладать сложной комплексной геометрией. Также имеется возможность регулирования его спектральных характеристик путем модифицирования его химического состава. Однако существующие стекла уступают по своим функциональным свойствам коммерческим монокристаллическим сцинтилляторам. Это обусловлено сложностью структуры стекла, которая не позволяет с известной степенью достоверности производить моделирование его сцинтилляционных свойств в зависимости от его состава, а также ограниченным числом составов известных стеклообразных сцинтилляторов. Вследствие этого, возрастает научный интерес к системному исследованию составов стекол для получения материалов с высокими показателями сцинтилляции.

Целью работы являлось изучение технологических свойств стекол на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

Выбор системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в качестве хоста для сцинтилляторов был обусловлен тем, что изотопы бора и лития имеют большое сечение захвата тепловых нейтронов, что делает возможным их использование в качестве соответствующих детекторов [1]. В ходе предварительных экспериментов по варке стекол было установлено, что материалы с содержанием Li_2O более 30 % мол. имеют склонность к кристаллизации, поэтому в качестве базового состава было выбрано стекло $30\text{Li}_2\text{O}-70\text{B}_2\text{O}_3$ (LB). Для увеличения

склонности стекла к поглощению рентгеновского излучения, повышения химической активности стекол, а также для снижения их кристаллизационной способности было принято решение усложнить состав с эквимольной заменой оксида бора в составе стекла на оксиды алюминия, кремния и молибдена. Исследуемая система имеет вид $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MoO}_3$ (далее LBASM) с содержанием Li_2O более 30 % мол., MoO_3 10 % мол., также SiO_2 в пределах 0–15 % мол., аналогично Al_2O_3 0–15 % мол. Варка стекол проводилась при температуре 950–1050 °С.

Стекло LB характеризуется гигроскопичностью и взаимодействует с влагой воздуха вследствие высокого содержания ионов лития. Было установлено, что химическая стойкость стекол состава LB является неудовлетворительной, то есть относится к V гидролитическому классу (при кипячении растворяется в воде). Стекло серии LBASM-0 (Al_2O_3 – 15 % и SiO_2 – 0 %) является более химически стойким – при кипячении частицы коагулируют, образуя стекловидные пластинки, относится к IV классу. При увеличении концентрации оксида кремния, химическая стойкость возрастет.

Температуры стеклования, определенные по методу ДТА, составляют 400–420 °С, что примерно на 80–100 °С меньше расчетных значений (SciGlass, метод Priven-2000). Полученные стекла являются кристаллизующимися, температура их кристаллизации по данным СТА составляет 550–620 °С. Основным продуктом кристаллизации стекла LB является диборат лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ как наиболее близкий по химическому составу. Введение в состав стекла оксида алюминия приводит к кристаллизации алюмобората лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и молибдата лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$, в то время как в стеклах с добавкой оксида кремния не наблюдается образование кремнийсодержащих фаз (боросиликатов или силикатов лития). Особенностью стекол LBASM является образование метастабильных ликваций, что ограничивает применение данных стекол в качестве оптических материалов вследствие образования микронеоднородностей в их микроструктуре. Введение 0,5 % мол. оксида

сурьмы в качестве поверхностноактивного вещества при варке не позволило решить данную проблему вследствие образования капельной

ликвации в стеклах. Для дальнейших исследований в состав стекол вводился оксид тербия [3], стекла обладают УФ-люминесценцией.

Список литературы

1. Дергин А.А. и др. // Журн. физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 4. – С. 421–427.
2. Пустоваров В.А. Люминесценция твердых тел. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2017. – 132 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОКОМПОЗИТА IN VITRO ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ НА ОСНОВЕ $\text{CaSiO}_3/\text{ГАП}$

О. В. Капустина

Научный руководитель – к.х.н., н.с. О. О. Шичалин

Дальневосточный федеральный университет

kapusto.2001@mail.ru

Возникновение костных дефектов может быть вызвано травмами, заболеваниями костей, такими как остеосаркома, остеопороз, инфекциями, функциональной атрофией, врожденными заболеваниями [1]. В настоящее время основным методом восполнения костных дефектов является установка биосовместимого импланта, способного к остеорегенерации.

Среди материалов, применяемых для восстановления костной ткани наиболее перспективными, являются силикат, гидроксипатит (ГАП) и фосфат кальция [2]. Данные материалы обладают высокой биосовместимостью за счет элементного и структурного сходства с нативной тканью и способны стимулировать остеогенез.

Биокерамика, используемая для регенерации костной ткани, связывается с живой костью через слой гидроксипатита, который образуется

на поверхности материала. Ключевое значение так же имеет соотношение скоростей растворения биоматериала и нарастания костной ткани.

В данной работе была исследована эффективность *in vitro* для серии биоконпозитов, содержащих различное соотношение силиката кальция и ГАПа, полученных ранее методом мокрого осаждения с последующей гидротермальной обработкой при 150 °С.

Для исследования кинетики образования слоя ГАПа на поверхности материалов, а также скоростей растворения биоматериала и нарастания костной ткани образцы выдерживались в растворе искусственной плазмы крови (ИПК) в течение 7, 14, 28 дней со сменой раствора каждые 2 дня. Далее образцы высушивались и взвешивались. Элементный состав определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа.

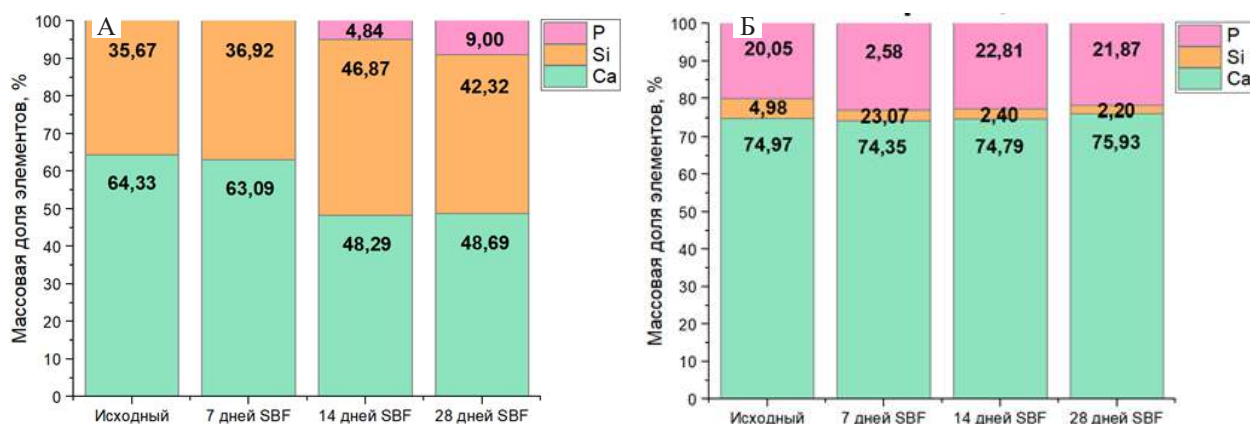


Рис. 1. Изменение элементного состава образцов при выдерживании в растворе SBF

Увеличение массовой доли фосфора в образцах свидетельствовало об образовании на поверхности гидроксиапатита. Это наблюдалось для образцов с соотношением $\text{CaSiO}_3/\text{ГАП}$ 100/0, 40/60 (рис. 1). В остальных образцах массовая доля фосфора либо уменьшалась, либо оставалась практически неизменной.

При преобладании процесса растворения масса образца последовательно уменьшается, процесса формирования гидроксиапатита – увеличивается.

Преобладание процесса формирования слоя ГАПа на поверхности матрицы наблюдалось для образцов с массовой долей силиката кальция больше 40 %. Для образцов с меньшим содержанием силиката кальция преобладающим был процесс растворения матрицы (рис. 2).

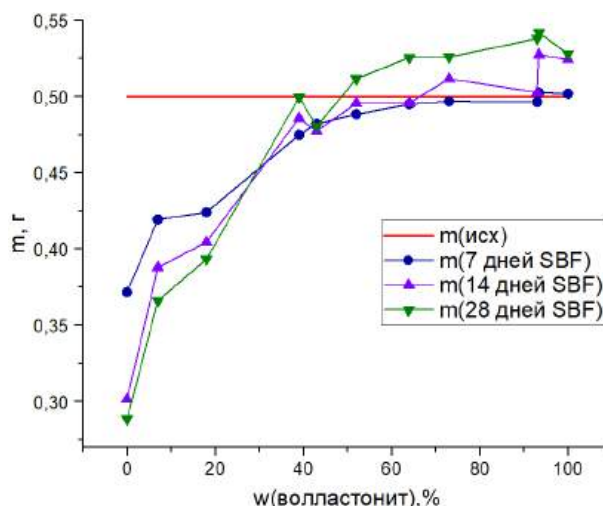


Рис. 2. Зависимость изменения массы образцов от времени выдерживания в растворе SBF

Список литературы

1. Pan P. et al. // *Advanced Science*. – 2001. – V. 8. – P. 126.
2. Oliveiraa J.M. et al. *Osteochondral Tissue Engineering Nanotechnology, Scaffolding-Re-*

lated Developments and Translation: Nanotechnology, Scaffolding-Related Developments and Translation. Luxembourg : Springer Link, 2018. – 470 p.

ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Re (I)

К. С. Кисель

Институт химии

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26
k.kisel@spbu.ru

Из-за разнообразия задач в области визуализации и определения ключевых параметров исследуемых биологических объектов, а также терапии различных заболеваний разработка новых биосовместимых зондов с настраиваемыми фотофизическими и физико-химическими характеристиками остается актуальной междисциплинарной задачей. Благодаря высокой стабильности, низкой токсичности, возможности модификации координационной сферы атома металла для придания растворимости в водных средах, а также эффективной люминесценции, дииминные комплексы рения (I) являются одними из наиболее перспективных кандидатов, пригодных для биомедицинских применений [1].

Представленное здесь исследование посвящено разработке люминесцентных систем на основе комплексов рения (I), несущих фос-

финовые лиганды с бипиридилным (P-bpy) и терпиридилным (P-terpy) фрагментами, потенциально применимыми для селективного связывания с катионами металлов, а также лиганды, содержащие олигоэтиленгликолиевые группы для придания водорастворимости и биосовместимости конечным комплексам (Схема 1).

Функционализация как дииминного, так и фосфинового лигандов ОЭГ-группами заключалась во взаимодействии ОЭГ-амин с соответствующими прекурсорами, содержащими карбоксильную или сукцинимидную группы соответственно, посредством образования амидной связи.

Синтез соединения P-bpy проводился согласно стандартной методике, которая включает в себя литиирование Br-фенильного производного бипиридила и последующее связывание с

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЁКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NiO}$

Ф. К. Ключев^{1,2}, М. Ю. Конон¹, Е. А. Семенова¹, Д. П. Данилович²

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. ИХС РАН М. Ю. Конон

¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН

Россия, Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет)

Россия, Санкт-Петербург

vivi.veve.vivi@gmail.com

Легирование стекол оксидами никеля обуславливает возникновение в них новых функциональных свойств (оптических, электрических, магнитных) [1, 2]. Свойства стекол, содержащих оксиды никеля, зависят от типа стеклообразной матрицы, в которую они вводятся. Натриево-боросиликатная (НБС) система имеет в своём составе два стеклообразователя, что способствует усвоению оксидов переходных металлов. Стёкла НБС системы широко используются для синтеза пористых стекол (ПС), находящих практическое применение в технологиях сорбции и мембранного разделения. Целью данной работы было изучение химической устойчивости стекол НБС системы, легированной оксидом никеля, для оценки возможности получения из них ПС.

Объектами исследования в настоящей работе были стёкла составов $6\text{Na}_2\text{O}-(24-x)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-x\text{Ni}_2\text{O}_3$, где $x = 2-6$ мол. %. SiO_2 вводили в шихту в виде молотого кварцевого стекла, Na_2O вводили через соду и B_2O_3 – через борную кислоту. Стекла были синтезированы в платиновом тигле при температуре 1420–1450 °С. Далее расплав отливался в металлическую прямоугольную форму, после чего полученные блоки стекла отжигали в муфельной печи. После отжига все стекла были термообработаны при 550 °С в течение 96–144 ч, что было направлено на наведение ликвационной структуры, необходимой для получения ПС. Морфологию распределения фаз изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование кинетики выщелачивания компонентов стекла проводили в 3 М растворе HCl при 100 °С. Для этого две полированные пластины стекол размерами 10×10×1

мм³ помещали в 500 мл раствора кислоты. Каждый час отбирали пробы раствора (15 мл), и проводили количественный анализ в них компонентов стекла с помощью стандартных методик аналитической химии [3]. Пористость и объем пор, полученных ПС определяли весовым методом. Сравнение полученных результатов проводили с данными для НБС стёкол, легированных оксидами железа близких составов [4].

Установлено, что все стёкла обладают ликвационной структурой с взаимопроникающими фазами. Показано, что повышение концентрации NiO до 4 мол. % в стеклах не сказывается на скорости выщелачивания. При повышении концентрации NiO до 6 мол. % приводит к уменьшению скорости выщелачивания. Для полного извлечения Na_2O и NiO для стекол, содержащих NiO меньше 6 мол. % требуется 2 ч., а с большим содержанием 7 ч. Выявлено, что стекла выщелачиваются «нацело», т.е. получают ПС в виде неразрушающихся пластин. Параметры порового пространства полученных никельсодержащих ПС сравнивали со значениями для ПС, синтезированных из железосодержащих стекол близких составов [4].

Показано, что ПС из никельсодержащих стёкол обладают несколько меньшими значениями пористости по сравнению с железосодержащими аналогами (табл. 1). В свою очередь с повышением концентрации оксида никеля значения пористости практически не меняются.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН на 2024 год (номер государственной регистрации № 1023032900385-8-1.4.3).

Таблица 1. Параметры порового пространства: объём пор (V , см³/г), пористость (W , %)

Состав	Стёкла с Ni			Стёкла с Fe [4]		
	6/70-2*	6/70-4	6/70-6	6/70-2	6/70-4	6/70-6
V	0,24	0,24	0,20	0,31	0,36	0,31
W	35	34	31	40	44	40

* – числа в обозначении стекла соответствуют: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2-\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ по синтезу, мол. %.

Список литературы

1. Cizman A., Idczak K., Krupinski M., et al. Comprehensive studies of activity of Ni in inorganic sodium borosilicate glasses doped with nickel oxide // *Applied Surface Science*. – 2021. – V. 558. – 149891.
2. Huang Y., Zhang Y., Lin S., et al. Sol gel synthesis of NiO nanoparticles doped sodium borosilicate glass with third-order nonlinear optical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 686. – P. 564–570.
3. Конон М.Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург, 2016. – 139 с.
4. Konon M., Antropova T., Zolotov N., et al. Chemical durability of the iron-containing sodium borosilicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2022. – V. 584. – 121519.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКОЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ p-n ПЕРЕХОДА

Д. В. Комаров, А. А. Дитц

Научный руководитель – к.т.н., доцент А. А. Дитц

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
dvk66@tpu.ru

Защита p-n перехода является важным этапом в технологии полупроводникового производства. Защитное покрытие может иметь различную природу, но наиболее перспективными являются покрытия из неорганических стекол [1, 2, 3]. В России данное направление на текущий момент практически не развито. Тем не менее, для обеспечения технологического суверенитета страны необходимо создавать и производить стекла для защиты p-n переходов.

Разработка новых составов – это длительный и дорогостоящий процесс. В связи с этим, одним из вариантов ускорения данной работы является вариант применения для этих целей уже промышленно выпускаемых стекол. В данной работе рассмотрен ряд электровакуумных стекол, производимых в промышленных объемах, не применяющихся и не применявшихся ранее для защиты p-n перехода, но отвечающих требованиям к таким стеклам. Для анализа применимости стекол предварительно проводили моделирование их физико-химических свойств. В качестве одного из критериев пригодности использовали коэффициент термического расширения (КТР). КТР стекла должен быть согласован с КТР основного материала p-n перехода – кремнием ($\alpha = 4,0 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) [4]. Этому критерию удовлетворяют несколько групп стекол: вольфрамовые и молибденовые. В специальном программном пакете «SciGlass» было

проведено моделирование составов промышленных стекол различных стеклообразующих систем, данные представлены в таблице 1.

Стекла марок С38-1, С38-2, С39-1, С40-1 по значению КТР являются согласованными с кремнием. Низкая температура варки стекол марок С38-1, С38-2, С39-1, С40-1 обеспечивает возможность использования более простого печного оборудования. Все марки стекол, за исключением С39-2, удовлетворяют требованиям к электроизоляционным стеклам – имеют электрическое сопротивление более 10^{10} Ом•см и низкую диэлектрическую проницаемость (не более 7 Тл на 1 МГц).

По химическому составу все стекла, кроме С39-1, являются бессвинцовыми, что не приводит к загрязнению экологии и вреду для человека в процессе их производства и эксплуатации.

Результаты

В ходе моделирования основных физико-химических свойств среди стекол вольфрамовой и молибденовой групп определены марки стекла, удовлетворяющие основным критериям их пригодности для защиты p-n перехода, имеющие относительно низкие температуры варки и не содержащие в своём составе свинца. Определены марки стекол, которые могут быть получены при меньших энергетических затратах – С38-1, С38-2, С39-1, С40-1, С47-1, С48-1 и С48-2.

Таблица 1. Технологические свойства стёкол по результатам моделирования

Марка стекла	ρ при 20 °С, г/см ³	ТКЛР, град ⁻¹ • 10 ⁻⁶	Температура варки (при $\log \eta = 2$), °С	Tg, °С	Поверхностное натяжение, Н/м:		Электрическое сопротивление при 20 °С ($\log \rho$), Ом • см	Диэлектрическая проницаемость (ϵ) при 20 °С на 1 МГц, Тл
					500 °С	1000 °С		
C37-1	2,51	4,22	2002	791	0,384	0,367	18,02	6,32
C38-1	2,14	3,88	1458	526	0,188	0,181	17,84	4,05
C38-2	2,18	3,88	1458	551	0,194	0,187	18,87	4,16
C39-1	2,34	3,60	1523	597	0,222	0,211	17,28	4,38
C39-2	2,57	4,39	1954	803	0,371	0,353	8,76	6,13
C40-1	2,23	3,83	1541	576	0,224	0,212	16,17	4,37
C47-1	2,34	4,48	1456	580	0,239	0,226	14,10	4,75
C48-1	2,22	4,73	1448	538	0,207	0,197	16,83	4,54
C48-2	2,25	4,88	1461	544	0,211	0,201	17,69	4,69
C48-3	2,74	5,82	1791	782	0,402	0,383	12,62	6,68

Список литературы

1. Саркаров Т.Э. // Неделя Науки. – 2017. – Т. 1. – С. 164–166.
2. Vasile V.N. Obreja. // International Spring Seminar on Electronics Technology. – 2007. – № 30. – P. 287–292.
3. Chenming Hu. Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits. Berkeley: Prentice Hall, 2010. – P. 351.
4. Казьмина О.В., Беломестнова Э.Н., Дитц А.А. Химическая технология стекла и ситаллов: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 170 с.

КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ С ИМИНОАЦЕНАФТЕНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

В. И. Комлягина^{1,2}, Н. Ф. Ромашев¹, И. В. Бакаев¹, А. Л. Гущин¹
Научный руководитель – к.х.н., н.с. Н. Ф. Ромашев

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3
v.komlyagina@g.nsu.ru

²Новосибирский государственный университет
630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Иминоаценафтенны являются широко известным и хорошо изученным классом ароматических акцепторных редокс-активных лигандов. Как правило их подразделяют на моно- и диимины (Ar-mian и Ar-bian соответственно). Координация таких лигандов к металлоцентру приводит к возникновению различных взаимодействий между координирующим металлом и лигандом. Ключевым свойством таких комплексных соединений является способность обратимо принимать до четырех электронов [1].

Варьирование арильных заместителей в Ar-mian и Ar-bian позволяет тонко настраивать окислительно-восстановительные и стерические свойства, в следствие чего, комплексы M-bian нашли применение в таких областях исследования, как катализ, бионеорганическая химия, оптика и др.

В ходе данной работы при помощи микроволновой активации было синтезировано 5 новых комплексов рутения (II) вида $[\text{Ru}(\text{Ar-mian})_2\text{Cl}_2]$, где Ar = 2,6-диизопропилфенил (dpp), 2,4,6-триметилфенил (tmp) и 3,5-трифторметилфенил

(CF₃). Полученные комплексы имеют ожидаемое октаэдрическое строение координационного узла (рис. 1). При этом для комплексов с менее громоздкими заместителями в арильных кольцах (tmp и CF₃) было выделено по два геометрических изомера (цис- и транс-изомеры по отношению к положению хлоридных лигандов), тогда как при реакции с dpp-mian селективно образуется только цис-изомер.

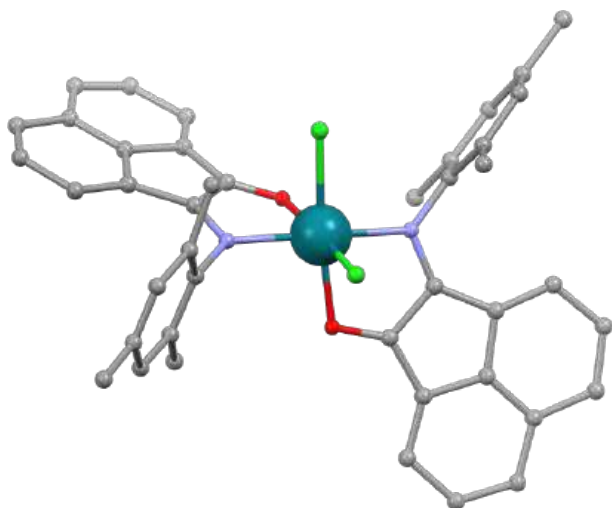


Рис. 1. Строение комплекса [Ru(tmp-mian)₂Cl₂]

Циклическая вольтамперометрия растворов комплексов в дихлорметане выявила наличие одного обратимого процесса окисления

в диапазоне 0,75–0,85 В (отн. Ag/AgCl) и двух последовательных процессов восстановления, первый из которых является обратимым для всех соединений и лежит в диапазоне от –0,17 до –0,61 В (отн. Ag/AgCl), тогда как второй процесс обратим для комплексов содержащих dpp-mian и CF₃-mian, но необратим для комплексов [Ru(tmp-mian)₂Cl₂]. С помощью DFT-расчетов было показано, что ВЗМО для всех комплексов преимущественно локализована на атоме рутения, а НСМО – на кетоиминном фрагменте в Ag-mian. Следовательно, процессы окисления относятся к редокс паре Ru^{II}/Ru^{III}, а процессы восстановления – к восстановлению Ag-mian.

В ЭСП растворов комплексов наблюдаются максимумы поглощения в ближней ИК-области в диапазоне 762–947 нм. Данные переходы предположительно соответствуют переносу заряда с Ru на Ag-mian. Исходя из данных ЦВА и ЭСП была проведена оценка энергетических зазоров между граничными орбиталями, наименьшее значение около 0,8 эВ было найдено для цис-изомера комплекса [Ru(CF₃-mian)₂Cl₂].

Также в рамках данной работы были получены комплексы [Ru(η⁵-C₈H₁₁)(dpp-bian)Cl], [Ru(tmp-mian)(tmp-bian)Cl₂] и [Ru(Py-mhan)(cod)Cl], где Py-mhan = 2-(пиридилгидразино) аценафтенон. Для них была исследована кристаллическая и электронная структура, а также окислительно-восстановительные свойства.

Список литературы

1. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Fukin G.K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – 42. – 28. – 3294–3298.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ МИНИМАЛЬНОЙ ПОРИСТОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДОБАВКИ НИТРИДА БОРА

К. А. Конкина^{1,2}, Е. В. Маслова²

Научный руководитель – к.т.н., начальник лаборатории А. А. Анашкина

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»
Москва, Россия
ksenia2001dance@yandex.ru

²АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина»
Обнинск, Россия

В современном мире постоянно повышаются требования к изделиям из кварцевой керамики в связи с её уникальными свойствами

(однородностью и изотропностью свойств по объёму, высокой термостойкостью и стабильными диэлектрическими характеристиками в

широком интервале температур) [1]. Проблема в распространении такого материала заключается в наличии определенного значения пористости, что ограничивает использование получаемых изделий.

В данной работе был исследован процесс получения беспористой керамики с применением добавки нитрида бора зарубежного и российского производства. Данная добавка является хорошим активатором спекания при добавлении её в шликер из кварцевого стекла, вне зависимости от дисперсности высококонцентрированной суспензии. Важным условием введения нитрида бора служит одновременное добавление достаточного количества воды. Дополнительная технологическая операция связана с гидрофобностью нитрида бора, и его отрицательным влиянием на изменяющиеся свойства шликера при введении без добавочной жидкости, что в дальнейшем может повлиять на качество образцов [2].

Для получения изделий с требуемыми заданными характеристиками и сравнения их свойств было приготовлено три партии изделий: из кварцевой керамики, из кварцевой керамики с добавлением BN (российского производства), из кварцевой керамики с добавлением BN (зарубежного производства). Применяемые порошки нитрида бора различались в значениях удельной

поверхности, связанных со спецификой их производства на разных предприятиях.

Концентрация вводимой активной добавки составляла 0,5 мас. % в обоих случаях. Перемешивание нитрида бора происходило на валковой мельнице с добавлением мелющих шаров для улучшения распределения добавки в шликере. Все образцы после формования подвергались сушке и обжигу при 1240 °С с выдержкой на конечных температурах 3 часа. При измерении основных параметров удалось добиться положительных результатов в получении пористости, стремящейся к нулю (табл. 1).

При сравнении заготовок, полученных из разного состава шликера, можно отметить, что активация спекания с помощью добавления в суспензию нитрида бора позволила увеличить плотность образцов и значительно снизить пористость и водопоглощение.

Результаты данной работы свидетельствуют о выборе верного направления исследования для получения высокоплотной кварцевой керамики и изготовления изделий с минимальным поглощением влаги другой контактирующей жидкой и воздушной фазы. Дальнейшие исследования будут направлены в сторону изучения различных свойств кварцевой керамики с введением добавки нитрида бора и возможности импортозамещения.

Таблица 1. Свойства образцов

Наименование параметра	С добавкой BN		Без добавки
	Российское производство	Зарубежное производство	
Кажущаяся плотность $\rho_{об.}$, г/см ³	2,14	2,12	2,00
Открытая пористость П, %	0,27	0,51	6,69
Водопоглощение W, %	0,13	0,24	3,33

Список литературы

1. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Анашкина А.А. // Новые огнеупоры. – 2010. – № 7. – С. 38–44.
2. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 2. Материалы, их свойства и области применения: Справочное издание / Под редакцией Пивинского Ю.Е. – М. : «Теплоэнергетик», 2008. – 464 с.

ПОЛИИОДО-ХЛОРОМЕТАЛЛАТЫ Bi и Sb: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО КЛАССА ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. А. Коробейников^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. Н. Усольцев¹

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
korobeynikov@niic.nsc.ru

Галогенидные комплексы р-элементов обладают выдающимся разнообразием структурных типов и рядом физических свойств, потенциально применимых в материаловедении. В частности, экспериментальные фотовольтаические элементы, созданные на основе галогенидов свинца менее чем за десятилетие достигли эффективности в 25 % [1, 2]. Однако низкая стабильность и токсичность свинца не позволяют рассматривать их как замену или дополнение современным фотовольтаическим устройствам. Предпринимаются попытки замены свинца галогенидами иных элементов, таких как Ge, Sn, Bi, Sb и Te.

С точки зрения координационной химии галогенидных комплексов особенный интерес представляет возможность формирования полигалоген-галогенметаллатов [3]. В данных соединениях галогенметаллатные анионы свя-

зываются с молекулами дигалогенов или же с полигалогенидными анионами путём специфического нековалентного взаимодействия – *галогенной связи*. В последние несколько лет получено множество полигалогенметаллатов различных элементов. Большая часть из них, как например, полииодовисмутаты, содержат один и тот же галоген в координационной сфере металла и полигалогенидном фрагменте [4, 5]. В ряде случаев, где это не ограничено окислительно-восстановительными свойствами галогенов, возможно получение гетерогалогенидных соединений – $\text{Cat}_3\{[\text{Bi}_2\text{Cl}_9](\text{Br}_2)\}$, $\text{Cat}_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$ [6]. Тем не менее, анализ Кембриджской структурной базы данных и ряда научных публикаций выявил, что несмотря на достаточно большое количество полигалогенидных соединений, ни одного полииодо-хлорометаллата получено не

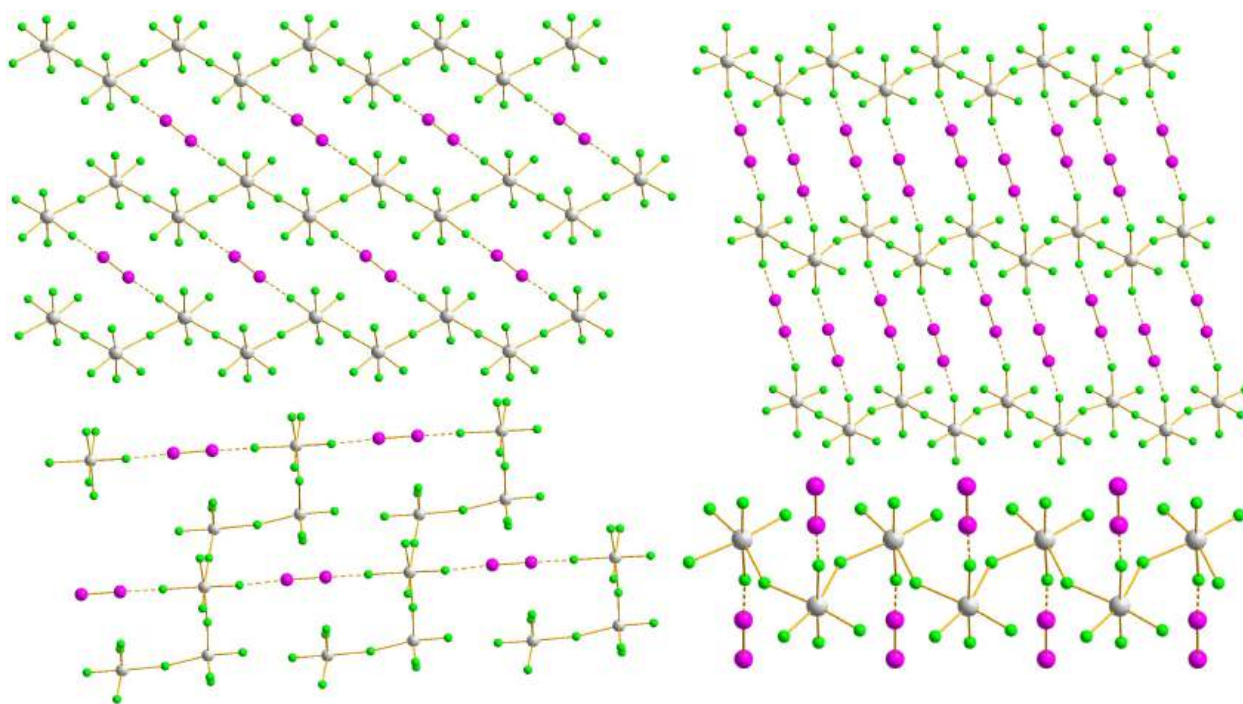


Рис. 1. Разнообразие структурных типов полученных соединений висмута (III), сурьмы (III) и теллура (IV)

было, хотя получение таких соединений теоретически возможно.

В данной работе обсуждается получение ряда полииодо-хлорометаллатов висмута (III) и сурьмы (III). Структура соединений и особенности нековалентных взаимодействий были исследованы при помощи рентгеноструктурного анализа. Ряд описанных структурных типов встречается в химии полигалогенметаллатов

впервые. Для всех полученных комплексов были записаны спектры комбинационного рассеяния. Для соединений, фазовая чистота которых была подтверждена методом рентгенофазового анализа, была оценена термическая стабильность и ширина запрещенной зоны.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант № 23-73-10054).

Список литературы

1. Kojima A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 17. – P. 6050.
2. Green M.A. et al. // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* – 2022. – Vol. 30. – № 7. – P. 687.
3. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.* – 2018. – Vol. 367. – P. 1.
4. Shestimerova T.A. et al. // *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 57. – № 7. – P. 4077.
5. Usoltsev A.N. et al. // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – № 23. – P. 17320.
6. Novikov A.V. et al. // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry.* – 2020. – Vol. 8. – № 42. – P. 21988.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КВАРЦЕВОЙ МУКИ

А. А. Котелков

Научный руководитель – старший преподаватель И. О. Усольцева

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30
aak276@tpu.ru

Кварцевая мука представлена частицами, размеры которых менее 0,1 мм и обладает следующими физико-химическими свойствами: твердость, абразивная стойкость, химическая стойкость, низкий коэффициент термического расширения, низкая маслосмкость, антикоррозионность. Данные качества позволяют использовать её при производстве различных строительных смесей, порошковых покрытий, защитных покрытий, различных шихт, варке стекла [1].

Данная работа была направлена на изучение возможности получения кварцевой муки в роторно-пульсационном аппарате за счет механического воздействия, заключающегося в ударных и истирающих нагрузках, и гидродинамического воздействия, заключающегося в больших сдвиговых напряжения среды, развитой турбулентности, пульсациях давления и скорости потока среды [2].

Таким образом, цель – получение кварцевой муки и проведение ситового анализа, для установления дисперсности полученного продукта.

Получение кварцевой муки заключалось в измельчении исходного сырья – маршалита, который представляет собой обогащенные пе-

ски. Для установления дисперсности исходного сырья проводился ситовый анализ при помощи набора стандартных сит по ГОСТ 9077-82, результаты представлены в таблице 1.

После установления дисперсности исходного сырья проводится измельчение в роторно-пульсационном аппарате: в накопительную емкость наливали дистиллированную воду 25 л, на блоке управления РПА выставляли необходимое количество оборотов ротора 50 Гц и по мере циркуляции среды засыпали исходное сырье в накопительную ёмкость до соотношения Т:Ж = 1 : 12,5. Далее полученная суспензия сливается в специальный кубоконтнер и отстаивается час, после отправляется на фильтрацию с последующей сушкой в тигельной печи при 120 °С до полного удаления влаги.

Высушенный продукт классифицировали при помощи набора стандартных сит по ГОСТ 9077-82. Результаты ситового анализа продукта представлены в таблице 2.

На рисунке 1 представлена сводная гистограмма ситового анализа сырья и продукта.

На рисунке 2 представлена характеристика крупности полученного продукта.

По форме кривой можно сделать вывод, что в полученном продукте преобладают мелкие зерна. Полученный продукт характеризуется в

основном фракцией 0,05 мм (44,82 %), что говорит о равномерности диспергирования и гранулометрического состава.

Таблица 1. Гранулометрический состав сырья

Исходное сырье	Гранулометрический состав					
№ сита	1,6	1,2	1,0	0,8	0,63	–0,63
остаток на сите, %	0,00	0,00	4,19	28,56	40,21	27,21

Таблица 2. Гранулометрический состав продукта

Исходное сырье	Гранулометрический состав					
ПО ГОСТ 9077-82	0,16	0,1	0,063	0,05	–0,05	Сумма
остаток на сите, %	20,33	9,35	16,68	8,83	44,82	100

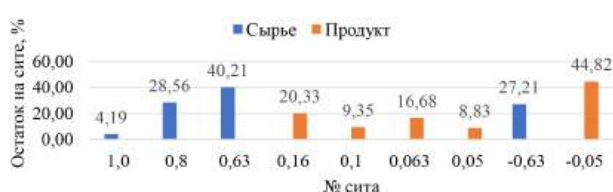


Рис. 1

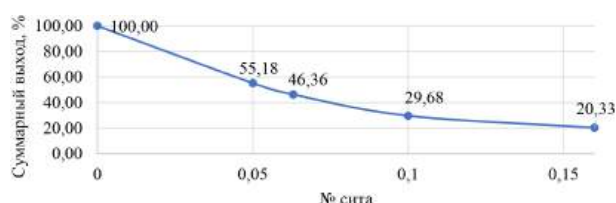


Рис. 2. Характеристика крупности продукта

Список литературы

1. Пустовгар А.П., Иванова И.С., Еленова А.А., Абрамова А.Ю., Адамцевич А.О. Влияние кварцевой муки на технологические свойства самоуплотняющихся бетонных смесей // Вестник МГСУ. – 2018. – Т. 13. – Вып. 6 (117). – С. 717–728.
2. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа. Теория и практика. – М. : Машиностроение-1, 2001. – 247 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Д. В. Котоногов

Научный руководитель – к.т.н., м.н.с. Ш. М. Шарафеев

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
dvk99@tpu.ru

Изделия из корундовой керамики на основе оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ широко используются в составе различных приборов, устройств и механизмов вследствие ее высоких диэлектрических и физико-механических свойств. Одним из наиболее распространенных видов корундовых материалов является спековая керамическая масса ВК 94-1 (22ХС), которая сочетает в себе относительно низкую температуру синтеза спека (1320–1350 °С) и окончательного обжига

изделий (1530–1580 °С), а также крайне высокие электрофизические свойства [1, 2]. Недостатком данной керамики является ее высокая склонность ко вторичной рекристаллизации с неравномерным ростом зерен вследствие наличия в ее составе Cr_2O_3 и MnO_2 . Структура керамики 22ХС с относительно крупными (30 мкм и более) и неравномерными по размеру зёрнами затрудняет ее использование в качестве износостойких деталей, в т. ч. в составе кернов и

калибрующих рамок фильер для производства изделий строительной керамики. В связи с этим актуальным является поиск и исследование составов корундовой керамики, обладающих низкой склонностью к росту зерен при обжиге, а также доступностью сырьевых материалов.

Цель работы – разработка составов износостойкой корундовой керамики в системе $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

В качестве стеклообразующей композиции был выбран состав эвтектической точки диаграммы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (47,1 % CaO , 12,0 % Al_2O_3 , 40,9 % SiO_2 , $T_{\text{пл}} = 1265^\circ\text{C}$). Выбор данного эвтектического состава обусловлен достаточно высоким содержанием оксида кальция, что должно делать соответствующий расплав более активным по отношению к корунду при синтезе и спекании керамики [3]. Состав керамической массы – 94,0 % Al_2O_3 , 3,2 % CaO , 2,8 % SiO_2 – рассчитывался исходя из соображений сохранения содержания оксида алюминия на уровне массы 22ХС для получения сопоставимых результатов по прочностным характеристикам. Для предотвращения образования гидравлически активных соединений (силикаты и алюминаты кальция), а также дополнительного снижения температуры образования расплава в составе керамики заменяли оксид кальция на оксид бария в эквивалентном количестве от 0 до 2 % мас.

При синтезе спека наблюдается полный переход низкотемпературных форм оксида алюминия в корунд уже при температуре обжига 1300°C , однако достаточное уплотнение спеков достигается только при температуре $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$. Фазовый состав спеков представлен в основном корундом и стеклофазой, однако на рентгеновских дифрактограммах фиксируются слабоинтенсивные рефлексы анортита $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, геленита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$

и цельзиана $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Окончательный обжиг образцов, сформованных из измельченных до удельной поверхности $5000\text{--}6000\text{ см}^2/\text{г}$ спеков, проводился в температурном диапазоне $1500\text{--}1580^\circ\text{C}$. Установлено, что оптимальной температурой обжига керамики является температура 1550°C , при 1580°C происходит пережог керамики, сопровождающийся увеличением пористости и снижением кажущейся плотности. Согласно результатам рентгенофазового анализа, при увеличении содержания оксида бария в составе керамики образуется не только цельзиан, но и моноалюминат кальция $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Образование последнего предположительно происходит еще на этапе синтеза спека вследствие связывания большей части SiO_2 в алюмосиликат бария в процессе твердофазного синтеза компонентов.

Наиболее предпочтительным для получения керамических материалов для износостойких изделий имеет состав 94 % Al_2O_3 , 2,2 % CaO , 1 % BaO и 2,8 % SiO_2 , поскольку он при синтезе спека и окончательном обжиге не образует побочных кристаллических фаз за счет образования эвтектических расплавов в системах $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. При температуре обжига 1550°C данный состав характеризуется нулевым водопоглощением, открытой пористостью порядка 0,04 % и кажущейся плотностью $3,71\text{ г}/\text{см}^3$. Огневая линейная усадка материала составляет 22,4 %. Предел прочности при изгибе полученной керамики составляет $450\pm 40\text{ МПа}$ что практически в 1,5 раза превышает показатели образцов из керамики 22ХС. Однако, предел прочности при сжатии разрабатываемой керамики составляет $580\pm 60\text{ МПа}$, что в 1,4–1,5 раз меньше аналогичного показателя для керамики 22ХС.

Список литературы

1. Балкевич В.Л. *Техническая керамика*. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
2. Батыгин В.Н. *Вакуумноплотная керамика и ее спай с металлами*. – М.: Энергия, 1973. – 408 с.
3. Преснов В.А. *Керамика и ее спай с металлом в технике*. – М.: Атомиздат, 1969. – 232 с.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТАВА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

А. С. Кубанская, И. В. Корчунов

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

Российский Химико-технологический Университет им. Д. И. Менделеева

Москва, Миусская пл., 9

nastia.kubanskaia.01@mail.ru

Процесс горения твердого топлива, происходящий в печи производственных предприятий, вызывает физические и химические реакции, приводящие к существенному изменению минерального состава топлива. В результате этого преобразования образуются минералы, обладающие гидравлической активностью или проявляющие пуццолановые свойства. Включение золошлаковых отходов (ЗШО) с различной реакционной способностью в состав цемента приводит к изменению свойств материала.

Результаты и обсуждение

Эффективность использования тех или иных зол в составе цемента обуславливается различными факторами, и чаще всего зависят от структуры золы, ее фазового состава и дисперсности. Применение отходов производств, не обладающих постоянством химико-минералогического состава, в строительных материалах в некоторых случаях затруднительно. Однако, путем изучения предложенных в статье свойств зол можно судить об эффективности использования добавок в составе цемента с точки зрения их позитивного влияния на структуру и характеристики цементного камня. Ниже приведены основные из них:

Удельная поверхность, определенная методом низкотемпературной адсорбцией азота (далее $S_{уд}$ по МНАА) – это количественная характеристика, измеряемая в единицах площади, которая описывает доступную для взаимодействия с другими веществами поверхность материала. Для определения удельной поверхности по МНАА образцов проводят анализ изотерм адсорбции-десорбции азота. Определение удельной поверхности с использованием уравнения Ленгмюра сводится к определению величины ёмкости монослоя A_{∞} адсорбированного газа [1].

Модуль основности (гидравлический модуль) представляет собой отношение содержания основных оксидов к сумме кислотных оксидов. При $M_o > 1$ золошлаки – основные и

обладают вяжущими свойствами; при $M_o < 1$ золошлаки – кислые, могут служить пуццолановой добавкой [2].

Водородный показатель: Золы, проявляющие явные или латентные гидравлические свойства, следует относить к основным золам, проявляющие пуццоланические свойства – к кислым. Кислая зола-уноса представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий преимущественно из сферических частиц, обладающий пуццоланическими свойствами и состоящий в основном из реакционноспособных SiO_2 и Al_2O_3 . Остальное – Fe_2O_3 и другие соединения [3].

Пуццоланическая активность – способность материалов, богатых кремнеземом, реагировать с гидроксидом кальция с образованием гидратов силиката кальция (определено по ГОСТ Р 56593-2015).

Содержание стеклофазы, %: Стеклофаза – это аморфная (некристаллическая) часть материала, которая обычно образуется при быстром охлаждении расплавленных компонентов и обладает повышенной активностью (определено по ГОСТ 9758—2012).

Эти характеристики и свойства играют важную роль при проектировании состава строительных материалов, и их оценка помогает оптимизировать процессы и обеспечивать высокое качество конечных продуктов. Изученные характеристики представлены в виде таблицы 1.

Выводы

1. С увеличением содержания стеклофазы в ЗШО, увеличивается удельная поверхность внутренних активных центров, что также подтверждается данными определения удельной поверхности по МНАА. Дефектность поверхности становится больше и как следствие увеличивается реакционная способность добавки и прочностные характеристики цементного камня.

2. Пуццоланическая активность кислотных зол обеспечивает повышение прочностных характеристик цементного камня на 10–30 % в зависимости от их вида и состава.

Таблица 1. Физические свойства золошлаковых отходов

Свойства	ЗШО «ТЭС» Коломна»	ЗШО «Дзержинская ТЭЦ»
$S_{уд}$ по МНАА, м ² /кг	246	296
Модуль основности	0,08	0,12
Водородный показатель	Кислая	Кислая
Пуццоланическая активность, мг	23	35
Содержание стеклофазы, %	65,3	80
Прочность при сжатии портландцемента класса прочности 42,5 Н с 15 % ЗШО на 7 сут, МПа	35,2	43,8
Прочность при сжатии портландцемента класса прочности 42,5 Н с 15 % ЗШО на 28 сут, МПа	47,9	54,9

Список литературы

1. Парфенова Л.М. Применение зол тепловых электростанций в бетонах // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. – 2013. – С. 68–72.
2. Герк С.А., Смолий В.А. Исследование состава и структуры отходов топливно-энергетического комплекса с применением электронно-микроскопического и элементного анализа // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2013. – С. 76–79.
3. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен Пеннети. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Magazine of Civil Engineering. – 2011. – С. 16–21.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛИКВИРОВАВШИХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ Cr_2O_3

М. К. Лаврова, М. Ю. Конон, Е. А. Семенова, Д. П. Данилович, А. С. Саратовский
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. М. Ю. Конон

Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН
may.lavrova@mail.ru

Легирование стекол оксидами переходных металлов может придавать им дополнительные свойства. В частности, введение ионов хрома позволяет создавать материалы для применения их в качестве оптических и электронных устройств [1]. Оксид хрома (III) также благоприятно влияет на электрические и диэлектрические свойства различных стекол [2]. Данная работа посвящена исследованию влияния введения Cr_2O_3 на электропроводность натриевоборосиликатных (НБС) стекол.

Стекла составов (по синтезу, мол. %) $8Na_2O-(22-x)B_2O_3-70SiO_2-xCr_2O_3$, где x меняется от 0,3 до 6 мол. % были синтезированы традиционной варкой из шихты в платиновом тигле в силитовой печи с непрерывным перемешиванием расплава в течение 2 ч при температуре 1450–1550 °С и с последующим отжигом. Полученные стекла подвергали термообработке на воздухе в муфель-

ной печи при температуре 550 °С в течение 48 ч для наведения ликвационной структуры. Анализ морфологических особенностей распределения фаз в стеклах проводился методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Идентификация кристаллических фаз в стеклах осуществлялась методом рентгенофазового анализа (РФА). Определение удельного объемного сопротивления (ρ) в температурном диапазоне 100–400 °С (скорость нагрева 5 °С/мин) проводилось с помощью тераомметра Е6-13М в двухконтактной измерительной ячейке, в качестве электродов был использован графит. Образцы представляли собой плоскопараллельные прямоугольные пластины с нанесенным на их поверхность графитом. По результатам эксперимента были рассчитаны величины удельной электропроводности (σ) и энергии активации (E_a).

Во всех синтезированных стеклах в результате термообработки образуются двухкаркасная ликвационная структура и кристаллические включения с присутствием в них ионов хрома. По результатам РФА установлено, что единственной хромсодержащей кристаллической фазой для всех стекол как отожженных, так и термообработанных (кроме образца, содержащего 0,3 % мол. Cr_2O_3), является $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (эсколаит).

Рассчитанные значения E_a для исследованных стекол сравнивались с НБС стеклом состава $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ (8/70) без Cr_2O_3 [3]. Энергия активации для стекла 8/70 составила $E_a = (1,07 \pm 0,08)$ эВ, у хромсодержащих стекол значения находились, в зависимости от состава, в диапазоне $E_a = (1,08 \div 1,16)$ эВ. При сопоставлении величин выявленные отклонения лежали в пределах погрешности измерения, что косвенно указывает на неизменный характер проводимости.

Проведено сравнение полученных значений логарифма удельного электросопротивления при 200 °С ($\lg \rho_{200^\circ\text{C}}$) исследованных стекол с НБС стеклом 8/70 и с железосодержащими

НБС стеклами близких составов [4]. Для стекла 8/70 значение составило $\lg \rho_{200^\circ\text{C}} = (9,91 \pm 0,28)$ Ом•см. Для НБС стекол с добавками эти же значения зависели от состава и находились в диапазоне $\lg \rho_{200^\circ\text{C}} = (9,61 \div 9,88)$ Ом•см для железосодержащих и $\lg \rho_{200^\circ\text{C}} = (9,27 \div 9,69)$ Ом•см для хромсодержащих стекол. Величины удельного сопротивления стекол с оксидом хрома (III) практически не отличаются от тех же показателей для стекла 8/70 и стекол с Fe_2O_3 . Предположительно, Cr_2O_3 не оказывает влияния на электропроводность НБС стекол.

При анализе экспериментальных данных не обнаружено значительных отличий между значениями E_a и $\lg \rho$ хромсодержащих стекол и этими величинами для стекла 8/70 и железосодержащих стекол. Можно заключить, что исследованные стекла обладают ионной проводимостью по натрию.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00086, (<https://rscf.ru/project/22-73-00086/>) с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

Список литературы

1. Ravi Kumar G., Gopi Krichna M., Rao M.C. // *Optik*. – 2018. – V. 173. – P. 78–87.
2. Singh A.K., Gautam C.R., Madheshiya A., Dwivedi R.K. // *J Mater Sci: Mater Electron*. – 2017. – V. 28. – P. 4161–4169.
3. Антропова Т.В. Дисс. ... док. хим. наук. – Санкт-Петербург: Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, 2005. – 588 с.
4. Конон М.Ю. Дисс. ... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург: Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, 2016. – 139 с.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОФОСФОРА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ-ИТТРИЯ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

М. М. Леденёв

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии Л. Н. Мишенина

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет
tsu.ledenevmm@gmail.com

Целью данной работы являлось получение однофазного алюмината бария-иттрия, активированного ионами европия методом горения, исследование состава фаз соединений и их люминесцентных характеристик. Фазовый состав устанавливался методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) (прибор: Rigaku MiniFlex 600), обработка данных проводилась в программном обеспечении ReX [1] и базы дан-

ных COD и ICSD. В качестве структурной модели использовали CIF файл BaNdAlO_5 .

Алюминат бария-иттрия и люминофоры на его основе получены методом горения растворов нитратов бария (Ba^{2+}), иттрия (Y^{3+}), европия (III) (Eu^{3+}) и алюминия (Al^{3+}) с использованием мочевины в качестве топлива. Продукт синтезирован при температуре 1300 °С из прекурсора, выдержанного при температуре 500 °С в течение 15 минут. Данный подход позволяет получить

равномерное распределение элементов во время начала и на протяжении всего периода синтеза. Переход нитратов в карбонаты позволяет снизить температуру начала образования смешанных оксидов и алюминатов смешенного состава с последующим переходом в целевой алюминат состава $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_5$.

Фазовый состав образцов установили методом РФА с уточнением кристаллической структуры полнопрофильным методом Ритвельда. При указанных условиях синтеза образец является однофазным. По наличию сдвига дифракционных максимумов, а также отсутствию фаз, содержащих соединения европия, было подтверждено замещение атомов иттрия атомами европия.

Кристаллофосфоры на основе алюмината бария-иттрия были синтезированы со следующим содержанием активатора: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 моль. Спектры фотолюминесценции для данной серии кристаллофосфоров были получены при возбуждении длиной волны 394 нм. (Рис. 1). Спектры излучения содержат широкую полосу с максимумом при 415 нм, которая связана с наличием ионов европия (II) и переходом $^5\text{D}_0-^8\text{S}_{7/2}$ и набор линий в области 530–750 нм, соответствующие $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ переходам иона Eu (III), также наблюдается пик эмиссии зеленого цвета, что связано с усилением излучения Eu^{3+} при переходе $^5\text{D}_0-^7\text{F}_3$ с помощью переноса энергии между Eu^{2+} и Eu^{3+} . Таким образом, вероятно, что в структуре происходит образование смешанно-валентного люминофора солегированного европием (II) и европием (III), что согласуется с величинами радиусов ионов, входящих в решетку матрицы, замещая ионы

бария или иттрия ($r(\text{Eu}^{2+}) = 0,14$ нм; $r(\text{Ba}^{2+}) = 0,135$ нм; $r(\text{Eu}^{3+}) = 0,13$ нм; $r(\text{Y}^{3+}) = 0,10$ нм).

Для количественной оценки цвета использована программа LED Color Calculator, определены координаты (CIE 1931 2°) цветности полученных люминофоров [2]. Цвета всех люминофоров лежат в синей части координатной плоскости. Образец с концентрацией активатора 0,05 М имеет координаты (0,174261; 0,118145), 0,10 М (0,177997; 0,119840), 0,15 М (0,180972; 0,121896), 0,20 М (0,184485; 0,123686), 0,25 М (0,188562; 0,126606), 0,30 М (0,191212; 0,123535) и 0,35 М (0,194657; 0,130251). Исходя из данных о цветности и интенсивности люминесценции, оптимальным количеством иона-активатора, для данной серии люминофоров, является 0,35 моль. Именно при данной концентрации наблюдается максимум в красной и зеленой частях спектра, в синей области данное значение соответствует среднему показателю интенсивности.

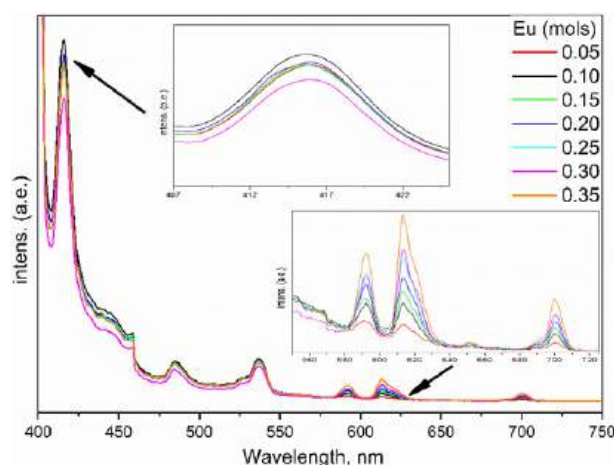


Рис. 1. Эмиссионные спектры для образцов, длина волны возбуждения 394 нм

Список литературы

1. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 4. – P. 538–539.
2. Luo M.R. *Encyclopedia of color science and technology*. Berlin Heidelberg, Springer, 20.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю. М. Литвинова, Я. М. Гайфулин, К. А. Брылев

ФГБУН институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
litvinova@niic.nsc.ru

Область химии металл-органических координационных полимеров (МОКП) бурно развивается на протяжении нескольких десятков лет. Несмотря на огромное количество уже полученных разнообразных МОКП, разработка новых методов синтеза и дальнейшее исследование таких соединений не теряет актуальности и по сей день. Одним из путей развития данной области химии является получение МОКП с целевыми физико-химическими свойствами в качестве основы для конструирования мультифункциональных материалов, отвечающих постоянно возрастающим требованиям для разнообразных областей науки и техники. Существует множество подходов к синтезу МОКП. Одним из наиболее удобных является синтез из заранее синтезированных комплексов – строительных блоков с известной геометрией. Такие блоки представлены как моноядерными, так и полиядерными комплексами различной размерности. Примером таких полиядерных комплексов выступают кластерные комплексы – полиядерные соединения, содержащие в своей структуре связи металл-металл. В частности, октаэдрические кластерные комплексы рения и молибдена с ядрами $\{M_6Q_8\}^{n+}$ ($M = \text{Re}$, $Q = \text{S/Se/Te}$, $n = 2$; $M = \text{Mo}$, $Q = \text{Cl/Br/I}$, $n = 4$) обладают яркой фосфоресценцией в красной области спектра [1, 2], а также обладают способностью к генерации синглетного кислорода [3, 4]. Возможность варьировать внешнее лигандное окружение делает такие комплексы удобными для синтеза МОКП. В данной работе был разработан метод синтеза и исследованы физико-химические свойства МОКП на основе октаэдрических цианидных кластерных комплексов рения или молибдена и катионов $3d$ - и $4f$ -металлов в присутствии органических про-лигандов. Соединения на основе катионов $4f$ -металлов и ароматических дикарбоновых кислот были получены для кластерного комплекса рения $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4+}$. Взаимодействие водного раствора соли кластерного комплекса с водным раствором $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Tm}$) в присутствии аниона 2,5-фурандикарбоновой или 2,5-тиофендикарбоновой кис-

лоты приводит к образованию оранжевого кристаллического порошка соединения с каркасной структурой. Сорбционные характеристики соединений демонстрируют высокие коэффициенты селективности для смесей CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 . Люминесцентные свойства таких соединений определяются кластерным ядром, что выражается в виде присутствия эмиссии в красной области спектра при возбуждении УФ-излучением. Весь ряд полученных соединений демонстрирует обратимые редокс переходы в твердом теле, сопровождающимися радикальным изменением цвета порошка с оранжевого на зеленый и тушением люминесценции. Такие свойства позволяют данным соединениям выступать в качестве сенсоров на ряд окислителей и восстановителей, использующихся в промышленности, таких как бром и гидразин. Также в данной работе был разработан подход к получению высоколюминесцентных координационных полимеров на основе кластеров. Было показано, что включение в структуру МОКП катионных комплексов серебра приводит к «усилению» люминесценции кластерного комплекса за счет Фёрстеровского переноса энергии. В качестве источника серебра был использован еще один цианометаллат – дицианоаргентат калия. В результате была получена серия соединений на основе кластерных комплексов рения $[\text{Re}_6Q_8(\text{CN})_6]^{4+}$ ($Q = \text{S, Se}$), катионов серебра и органических молекул пиридинового ряда. Соединения имеют различную размерность, однако все они демонстрируют улучшение спектральных характеристик в твердом теле по сравнению с исходной солью кластерного комплекса. Аналогичный подход был использован и для кластерного комплекса молибдена $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CN})_6]^{4+}$. Включение в структуру МОКП катионов Ag^+ , координированных P -донорными лигандами, приводит к значительному увеличению времен жизни и квантового выхода. Кроме того, полученные соединения обладают высокой термической стабильностью и устойчивостью к гидролизу в широком диапазоне pH.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 19-73-20196).

Список литературы

1. Yoshimura T., Ishizaka S., Sasaki Y., Kim H.-B., Kitamura N., Naumov N.G., Sokolov M.N., Federov V.E. // *Chem. Lett.* – 1999. – V. 28. – № 10. – P. 1121–1122.
2. Maverick A.W., Gray H.B. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 105. – № 5. – P. 1298–1300.
3. Gao L., Peay M.A., Gray T.G. // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – № 23. – P. 6240–6245.
4. Jackson J.A., Turro C., Newsham M.D., Nocera D.G. // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – № 11. – P. 4500–4507.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ОЛОВА (IV), МОДИФИЦИРОВАННОГО НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Е. А. Ляпко, Л. М. Димова

ФГБОУ ВО ИГУ

664003, Россия, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
kalyaliapko@gmail.com

Научно-технический прогресс требует поиска новых методов получения чистых веществ и повышения эффективности их очистки. Химия ионообменных материалов предлагает новые и усовершенствованные сорбенты для очистки различных природных, промышленных и бытовых объектов.

Неорганические ионообменники отличаются от синтетических ионообменных смол своей химической стабильностью и исключительной способностью поглощать небольшие количества катионов и анионов. Эти соединения могут быть фосфатами четырехвалентных металлов, таких как цирконий, титан, германий, свинец, гафний и олово.

Модификация – это эффективный метод, позволяющий точно изменить свойства сорбента в нужном направлении путем введения различных модификаторов. Это особенно важно при синтезе сорбентов с заданными свойствами, так как позволяет воистину настроить их характеристики. Используя эту методику, мы можем с уверенностью добиваться желаемых результатов и гарантировать, что наши сорбенты отвечают важным требованиям [1].

Спектр неорганических ионитов обширен, что позволяет применять их для концентрирования и извлечения щелочных металлов из различных природных источников.

Цель изыскания – синтезировать и изучить структуру неорганического полимера на основе

фосфата олова, модифицированного неорганическими кислотами. Для достижения поставленной цели были синтезированы примеры модифицированного фосфата олова (IV). Синтез проводился методом прямого и высокотемпературного осаждения с добавлением борной кислоты в качестве модификатора в процессе синтеза [3–5].

По этим рентгеноструктурного анализа, образцы, полученные прямым осаждением, оказались рентгеноаморфными, а высокотемпературным – были уделены высокотемпературные кислые кристаллические фосфаты состава $\text{Sn}(\text{HPO}_{0,4})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, межплоскостные расстояния и условные интенсивности которых согласуются с литературными данными. Фосфаты были систематизированы как моноклинная сингония с параметрами решетки $a = 8,20 \text{ \AA}$, $c = 5,02 \text{ \AA}$, $c = 16,74 \text{ \AA}$ и $\beta = 110,20^\circ$. Результаты ИК-спектроскопии говорят о минимальных структурных изменениях в сорбентах при модификации. Спектры пропускания в ИК-диапазоне характеризуются группами полос поглощения: $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1624$ и 1637 см^{-1} ; $\text{st}(\text{OH}) = 3403 \text{ см}^{-1}$; $1006, 1027 \text{ см}^{-1}$ – HPO_4^{-1} и H_2PO_4 [6].

Результаты изыскания представлены ниже.

Исходя из полученных этих, можно наблюдать при введении модификатора следующий ряд селективности:



Таблица 1

Сорбент	C, моль	$E_{Na}^+, \%$	$E_K^+, \%$	$E_{Li}^+, \%$	$E_{Mn}^+, \%$	$E_{Fe}^+, \%$
Борная кислота	0,003	3	35	6	60	68

Список литературы

1. Назарова К.А., Даткова Е.А., Димова Л.М. // Синтез и ознакомление ионообменных свойств сорбентов на основе фосфата олова (IV), измененных солями металлов // Вестник Ир.ГТУ. – 2012. – № 3 (62).
2. Димова Л.М. Современные неорганические материалы; учеб. пособие / Л.М. Димова, Е.А Даткова. – Иркутск; Изд.Игу, 2012. – 157.
3. Смирнов Г.И. Фосфаты металлов – ионообменники при глубокой очистки солей; учеб. Пособие / Г.И. Смирнов, Л.М. Димова. – Иркутск; Изд. Игу, 2009. – 96.
4. Никольский Б.П. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольский и П.Г. Романкова. – Л. : Химия, 1982. – 416 с.
5. Гришкова В.М., Димова Л.М. Сравнительная характеристика некоторых неорганических ионообменников по степени сорбции щелочных металлов // Вестник Иркутского университета / ФГБОУ ВО «ИГУ». Ежегод. науч.-теорет.конф.аспирантов и студентов: материалы. – Иркутск : Издательство ИГУ, 2022. – Вып. 25. – С. 45–46.
6. Димова Л.М., Иванникова А.С., Игонина Ю.Ю. Внедрение передового опыта и практическое применение результатов инновационных исследований: сборник статей Международной научно-практической конференции (05 июня 2021 г., г. Новосибирск). – Уфа : Аэтерна, 2021. – 347 с.

РАЗЖИЖЕНИЕ СЫРЬЕВОГО ШЛАМА С ПОМОЩЬЮ РАЗЖИЖИТЕЛЯ ФИРМЫ «ПОЛИПЛАСТ» ЛИТОПЛАСТ Р

Дж. С. Мазманиян¹, А. А. Саргсян², Т. М. Саргсян²,
А. С. Багдагулян², Г. Б. Папян³, С. В. Мазманиян³
Научный руководитель – к.т.н., начальник лаборатории
ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн» С. В. Мазманиян

¹Колледж Национального Политехнического Университета Армении
0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна, 105

²Национальный университет архитектуры и строительства Армении
0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна, 105

³ООО «Раздан Цемент Корпорэйшн»
0308, Армения, Котайкская область, г. Раздан, ул. Горцаранаин, 1

⁴ООО «Армат-Груп»
0086, Армения, г. Ереван, ул. Арташисяна, стр. 105

Как известно для производства 1 кг клинкера требуется 1,56 кг сухой сырьевой смеси.

В зависимости от содержания воды в шламе получают следующие минимальные энергозатраты в МДж: 20 % – 1,06, 30 % – 1,81, 40 % – 2,82, 50 % – 4,32.

Очевидно, что снижение влажности шламов приведет к значительному энергосбережению, которое будет более существенным, чем больше снизится влажность.

Цель наших испытаний :

- Определение влияние добавки «Литопласт Р» на растекаемость сырьевого шлама;

- Определение наиболее эффективного типа технологической добавки с учетом полученных показателей.

Расчет вводимой добавки производился по формуле:

$$M_{\text{разж.}} = \frac{M_{\text{шлам.}} \cdot (100 - W_{\text{шлам.}})}{100} \cdot \frac{D_{\text{разж.}}}{K_{\text{разж.}} \cdot 1000}$$

где $M_{\text{шлам.}}$ – масса навески шлама, $M_{\text{шлам.}} = 100$ гр;
 $W_{\text{шлам.}}$ – влажность шлама, %; $D_{\text{разж.}}$ – удельный расход разжижителя, кг/т клинкера; $K_{\text{разж.}}$ – коэффициент расхода сухого шлама на клинкер, $K_{\text{разж.}} = 1,54$.

В таблице 1 приведены результаты исследования.

Из данных приведенных в таблице 1 можно сделать следующие выводы:

- С помощи разжижителя фирмы «Полипласт» Литопласт Р можно снизить влажность сырьевого шлама на 6,5 %.
- Введение технологической добавки Литопласт Р приводит к увеличению растекаемости шлама.

Таблица 1. Результаты исследования

№№	Тип добавки	Влажность шлама, %	Удельный расход разжижителя, кг/т клинкера	Растекаемость, мм, раз	
				3 мин.	3 сут.
1	Без добавки	38,8	–	59	–
2	Без добавки (подсушенный шлам)	32,3	–	50	–
3	Образец с Литопласт Р		1	62	61

Список литературы

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М. : Стройиздат, 1979. – 476 с.
2. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М. : Высшая школа, 1989. – 384 с.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГРАДАЦИИ ДИКЛОФЕНАКА

В. М. Макарова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

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

valerym.a.c@yandex.ru

На сегодняшний день проблема загрязнения водной экосистемы фармацевтическими загрязнителями (ФЗ) актуальна во всем мире. Полное удаление ФЗ из водных сред может быть достигнуто с применением технологий интенсивного окисления, в частности, процессов гетерогенного и гомогенного фотокатализа. Обнаружена [1] значительная фотокаталитическая активность железосодержащих металлокерамических композиционных материалов (КМ) на основе BN и Si₃N₄ в процессах деградации органических поллютантов, обусловленная совместным действием гетерогенного фотокатализа и гомогенной си-

стемы на основе реакции Фентона: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$.

Активность композитов в гетерогенном фотокатализе зависит от адсорбции участников процесса на поверхности катализатора, которая протекает главным образом на активных центрах. В связи с этим актуально изучение природы кислотно-основных центров поверхности КМ на основе Si₃N₄. В качестве ФЗ использовали диклофенак (DCF, pKa = 4,1).

В работе исследованы металлокерамические КМ, полученные горением ферросилиция в атмосфере азота в автоволновом режиме. Фазовый состав КМ представлен в таблице 1. Для

оценки кислотно-основных свойств поверхности материалов определены следующие кислотно-основные параметры: локальная кислотность $q_{(ц(pKa))}$, интегральная кислотность H_0 , а также получено распределение центров адсорбции (РЦА) по кислотной силе. Кривые РЦА построены с применением набора из 17 индикаторов Гаммета в диапазоне $pK_{a_{ind}}$ от $-0,29$ до $+12,80$ (рис. 1). Методика эксперимента описана в работе [2]. Поверхность композитов характеризуется разнообразием центров Льюиса и Бренстеда, что говорит об их адсорбционной активности к большому кругу ФЗ. При этом большее количество активных центров с pKa 4,1 наблюдается на поверхности композитов № 3 и № 4, что по-

зволяет предполагать проявление более высокой активности к DCF.

Оценка интегральной кислотности поверхности проведена методом pH-метрии (рис. 2). Функция кислотности (H_0) поверхности композитов, которая является обобщающей величиной от всех центров ($\sum q_{(ц(pKa))}$) (табл. 1), указывает на слабокислотный характер.

Композиты проявляют высокую фотокаталитическую активность по отношению к DCF в условиях УФ облучения с добавкой H_2O_2 (табл. 1), что делает их перспективными материалами для удаления диклофенака и других ФЗ из водных объектов.

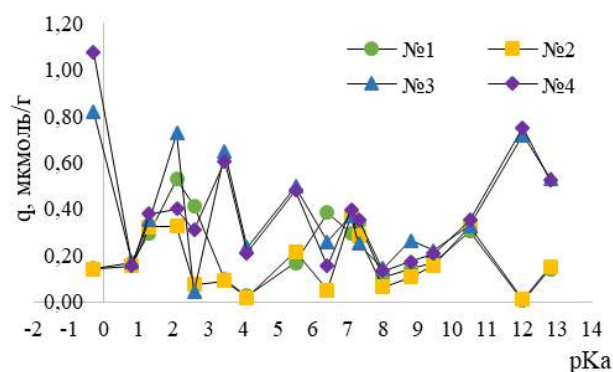


Рис. 1. РЦА индикаторов на поверхности образцов

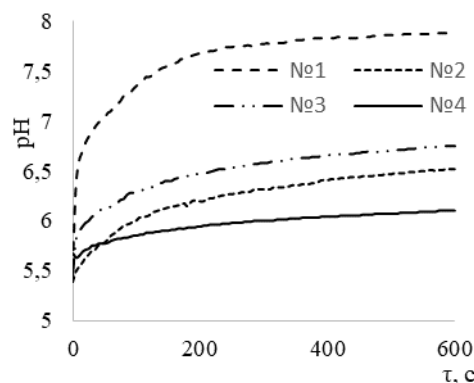


Рис. 2. Кинетические кривые ΔpH суспензий образцов

Таблица 1. Фазовый состав, функции кислотности (H_0) композитов и степень деструкции (R, %) DCF ($C_{DCF} = 25$ мг/л, $C_{H_2O_2} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{kt} = 1 \cdot 10^{-1}$ г, $\tau = 10$ мин, $pH = 3$)

Композит	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Фазовый состав	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$ (C_3N_4)	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC, Si_2N_2O , $\alpha\text{-Fe}$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC, Si_2N_2O , $\alpha\text{-Fe}$ (C_3N_4)
H_0	5,34	5,54	5,93	5,78
R, % (УФ + H_2O_2)	58	74	67	84

Список литературы

1. Скворцова Л.Н., Болгару К.А., Шерстобоева М.В., Дычко К.А. // ЖФХ. – 2020. – Т. 94. – № 6. – С. 926.
2. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод : учебное пособие. – СПб. [и др.] : Лань, 2017. – 284 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТА СО СТРУКТУРОЙ ФЕРРЬЕРИТ МЕТОДОМ СВЧ ВОЗДЕЙСТВИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТИЛЕНДИАМИНА В КАЧЕСТВЕ СТРУКТУРООБРАЗУЮЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ

А. С. Макова^{1,2}, А. В. Чеснокова², М. Н. Тер-Акопян², Л. М. Кустов^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., профессор Л. М. Кустов

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 47

amakova1997@gmail.com

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

119049, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 4

В настоящее время цеолит со структурой феррьерит (FER) вызывает большой интерес исследователей для его использования в качестве катализатора благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Двумерная система 10-членных ($5,4 \cdot 4,2 \text{ \AA}$) и 8-членных ($4,8 \cdot 3,5 \text{ \AA}$) каналов образует пористую структуру данного цеолита [1]. Большинство способов синтеза цеолита FER основано на гидротермальной обработке с использованием различных структурообразующих агентов (этилендиамина, циклогексиламина, пиперидина и др.). Тем не менее, у этого подхода есть несколько недостатков, главный из них – длительность синтеза [2]. К альтернативным методам синтеза цеолитов относят микроволновый (СВЧ) метод, имеющий ряд преимуществ перед традиционным методом синтеза: однородность фазового состава получаемого продукта, сокращение времени кристаллизации, образование более мелких частиц и др [3].

В данной работе цеолит FER был получен методом СВЧ воздействия при температуре $190 \text{ }^\circ\text{C}$ при варьировании времени синтеза (6–12 ч.). Мольный состав исходного геля был следующий: $0,6\text{Na}_2\text{O} : 1\text{SiO}_2 : 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 : 50\text{H}_2\text{O} : 1,3\text{ЭДА}$, где ЭДА – этилендиамин – структурообразующее соединение. Полученные продукты центрифугировали, сушили при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение ночи и прокаливали на воздухе при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. При помощи ионного обмена с 1 М раствором NH_4NO_3 была получена Н-форма цеолита FER.

Использование современных физико-химических методов анализа, таких как рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, инфракрасная спектроскопия (ИК) с использованием различных молекул-зондов (CO , CD_3CN и пиридина), позволило изучить структурные и кислотные свойства полученных материалов.

Результаты РФА показывают, что из всех исходных гелей сформировался цеолит со струк-

турой FER. При этом все полученные цеолиты имеют высокую кристалличность и не содержат примесных фаз. Обработка СЭМ-снимков показала, что полученные цеолиты состоят из агломератов разного размера, при этом с увеличением времени синтеза увеличивается размер кристаллов.

Показано, что на текстурные характеристики цеолита FER оказывает влияние время микроволнового воздействия: повышение времени синтеза способствует росту доли микропор (V_μ/V_Σ) и уменьшению площади внешней поверхности за счет роста упорядоченности системы.

Перед ИК спектроскопией образцы подверглись вакуумной обработке при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. В полученных ИК спектрах вакуумированных образцов FER было показано, большее время микроволновой обработки приводит к упорядоченности системы за счет роста интенсивности полосы 3600 см^{-1} (мостиковые $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$) и снижению интенсивности полос 3745 см^{-1} (изолированные Si-OH группы) и 3650 см^{-1} (изолированные группы Al-OH) [4].

Количество кислотных центров у синтезированных образцов FER в зависимости от времени СВЧ воздействия было изучено ИК спектроскопией с использованием пиридина. Результаты показывают, что количество кислотных центров Бренстеда увеличиваются с повышением времени микроволнового облучения. Результаты исследования кислотных свойств, полученных ИК спектроскопией с использованием ацетонитрила, также показали схожую тенденцию.

Таким образом, было показано, что увеличение времени микроволнового воздействия с 6 до 12 ч. приводит к улучшению физико-химических характеристик получаемых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).

Список литературы

1. Pinar A.B., Márquez-Álvarez C., Grande-Casas M., Pérez-Pariente J. // *Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 263. – P. 258–265.
2. Catizzone E., Migliori M., Mineva T., van Daele S., Valtchev V., Giordano G. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – Vol. 296. – P. 109987.
3. Majdinasab A.R., Yuan, Q. // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 2400–2410.
4. Nachtigall P., Bludský O., Grajciar L., Nachtigallová D., Delgado M.R., Areán C.O. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 11. – № 5. – P. 791–802.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА НА ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

А. Ю. Манакова

Научный руководитель – к.т.н., доцент А. А. Дитц

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
manakova21@tpu.ru

Ежегодно население планеты уменьшается, в следствии различных заболеваний, в списке которых не последнее место занимают онкологические заболевания. Человечество не одно десятилетие стремится найти способ борьбы с этим ужасным диагнозом, и делает в этом определенные успехи, одним из которых стало применение компактных импульсных высоковольтных наносекундных генераторов, относящихся к классу мощной импульсной техники, которая стала развиваться с конца XX века.

Основной проблемой создания данных установок является использование жидкости в качестве диэлектрика на формирующих линиях. Являясь охлаждающим агентом и обеспечивая отвод теплоты, выделяющейся внутри электрооборудования, жидкие диэлектрики никак не защищены от искрения, которое может возникнуть в процессе работы, и, следовательно, делают установку пожароопасной и недолговечной, тк есть риск возгорания и самой жидкости, и продуктов ее испарения/разложения.

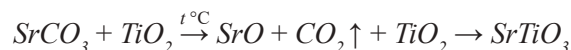
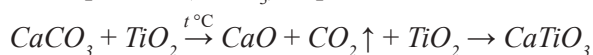
Решением данной проблемы может быть использование керамической изоляции с заданными параметрами. Однако при создании высокотехнологичных ресурсных генераторов с ресурсом

108 импульсов и выше любой твердый диэлектрик обладает недостатком в виде накопления дефектов в результате частичных пробоев в материале. В связи с этим для обеспечения надежной работы генераторов разрабатываемая керамика должна иметь следующие характеристики: низкая пористость, высокая однородность по объему, высокая электрическая

прочность (150÷200 кВ/см), низкая пористость (< 5 %) и заданная диэлектрическая проницаемость (70÷100). Данная работа связана с разработкой керамического диэлектрика для создания установок лечения онкологических заболеваний на основе ускорителей.

Для достижения этой цели были определены следующие задачи: получение субмикронных порошков титанатов; получение керамических материалов, на основе синтезированных титанатов.

Твердофазный синтез титанатов вели по классической технологии из следующих материалов оксид титана (TiO_2) марки ОСЧ порошка карбоната кальция (CaCO_3) марки ЧДА и карбоната стронция (SrCO_3) марки Ч.



Порошки реагентов отвешивались в стехиометрическом соотношении, смешивались в шаровой мельнице в среде растворителя, затем гранулировались и после проводили синтез. Синтез вели в муфельной печи, образцы вводили в разогретую печь при температурах 1100 и 1200 °С с разными временами выдержки от 10 до 120 минут.

Для определения оптимальных условий получения титанатов, изучали кинетику их синтеза. Определяли расход исходных компонентов и выход продуктов по данным рентгенофазового анализа.

Твердофазный синтез позволил получить целевой продукт из исходных компонентов. Ча-

стички титанатов имеют субмикронный размер. Определены оптимальные условия синтеза для титаната стронция (1100 °С, 60 мин)) и титаната кальция (1100 °С, 40 мин).

Синтезировано по 2 кг титанатов кальция и стронция для получения керамических материалов.

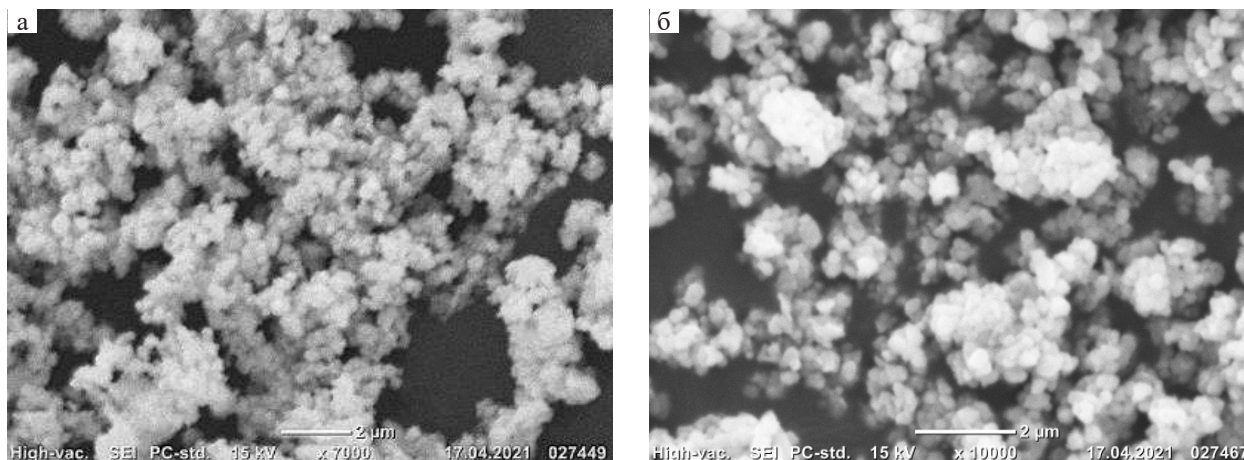


Рис. 1. Микроснимки синтезированных титанатов

а) SrTiO_3 синтезированного при 1100 °С и выдержке 60 мин; б) CaTiO_3 синтезированного при 1100 °С и выдержке 40 мин

Список литературы

1. Крстелев Е.Г., Лотоцкий А.П., Маслеников С.П. Мощные электроимпульсные системы. Часть 2. Учебное пособие. – М. : МИФИ, 2008. – 144 с. – ISBN 978-5-7262-1090-2.
2. Ушаков В.Я. Электрическое старение и ресурс монолитной полимерной изоляции. – М. : Энергоиздат, 1988. – 152 С.
3. Воробьев Г.А., Еханин С.Г., Несмелов Н.С. Электрический пробой твердых диэлектриков // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 6. – С. 1048–1052.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ АНОРТИТОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ С КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$

А. В. Меженин, Н. П. Сергеев

Научный руководитель – к.т.н., м.н.с. Ш. М. Шарафеев

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
avm106@tpu.ru

Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ может быть легко получен как из различного природного (кальцийсодержащего и глинистого), так и техногенного (зол, шлаков, шламов) сырья, отличается низкой теплопроводностью (3,7 Вт/м·К) и коэффициентом термического расширения ($4,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) при высокой температуре плавления (1553 °С) [1]. Плотноспечённая анортитовая керамика имеет нулевую открытую пористость, высокую механическую прочность (200–300 МПа), низ-

кую плотность (2,60–2,70 г/см³), достаточно высокую износо- и кислотостойкость. Недостатком чисто анортитовой керамики является неудовлетворительная спекаемость, которая улучшается без потери эксплуатационных свойств при введении ряда минерализующих добавок, таких как оксиды MgO и Fe_2O_3 [2, 3].

Целью работы является изучение влияния комплексной добавки MgO и Fe_2O_3 на спекание

и свойства анортитовой керамики на основе модельных смесей из природного сырья.

Для получения керамики использовалась эквимоллярная смесь каолина марки КАХ-1 и мела марки МТД-2, к которой в качестве добавок вводили до 20 % мас. прокаленного карбоната магния квалификации ЧДА (MgO) и окиси железа для ферритов марки А (Fe_2O_3) в различных соотношениях. Образцы-диски, сформованные полусухим прессованием, обжигались при температурах 1200–1350 °С с выдержкой 2 часа и исследовались гидростатическим методом для определения пористости и кажущейся плотности и рентгенофазовым методом для установления фазового состава.

Составы, без учёта потерь при прокаливании смеси мела и каолина в стехиометрии анортита, и их свойства представлены на рисунке 1. Керамика на основе чистого анортита спекается по твердофазному механизму и обладает высокой остаточной пористостью 32,5 % даже при температуре обжига 1350 °С. Добавка Fe_2O_3 в смесях с каолином и мелом практически не участвует в твердофазных реакциях, однако является плавнем при температурах более 1340 °С (эвтектика между Fe_2O_3 и анортитом). Добавка MgO взаимодействует с метакаолинитом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с образованием шпинели MgAl_2O_4 и форстерита Mg_2SiO_4 , что приводит к образованию избыточного относительно стехиометрии анортита оксида кальция и появлению эвтектических расплавов в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Комплексная добавка MgO и Fe_2O_3 позволяет получать плотноспечённую керамику при температурах обжига 1250–1300 °С. Наилучшую спекаемость демонстрируют материалы с содержанием MgO от 10 % и Fe_2O_3 от 2,5 %, однако при увеличении температуры обжига на 25 °С для них характерен пережог (в ряде случаев сопровождаемый полным расплавлением), что указывает на узкий интервал спекшегося состояния. Данные синхронного термического анализа показывают, что спекание материалов протекает с участием жидкой фазы, расплав интенсивно образуется за счёт эвтектик в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температурах порядка 1170 °С и 1265 °С и эвтектики в системе $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 1215 °С.

Фазовый состав данных материалов представлен анортитом, стеклофазой и побочными фазами форстерита Mg_2SiO_4 , магнезиоферрита MgFe_2O_4 , шпинели MgAl_2O_4 , а также твёрдых растворов $\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$, которые должны положительно сказываться на механических свойствах керамики. При увеличении количества добавки MgO до 15 % и более в составе материалов появляются также другие фазы, предположительно, диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Исследованные составы керамики представляют интерес для получения строительных, конструкционных материалов, пенокерамики, легких керамических проппантов.

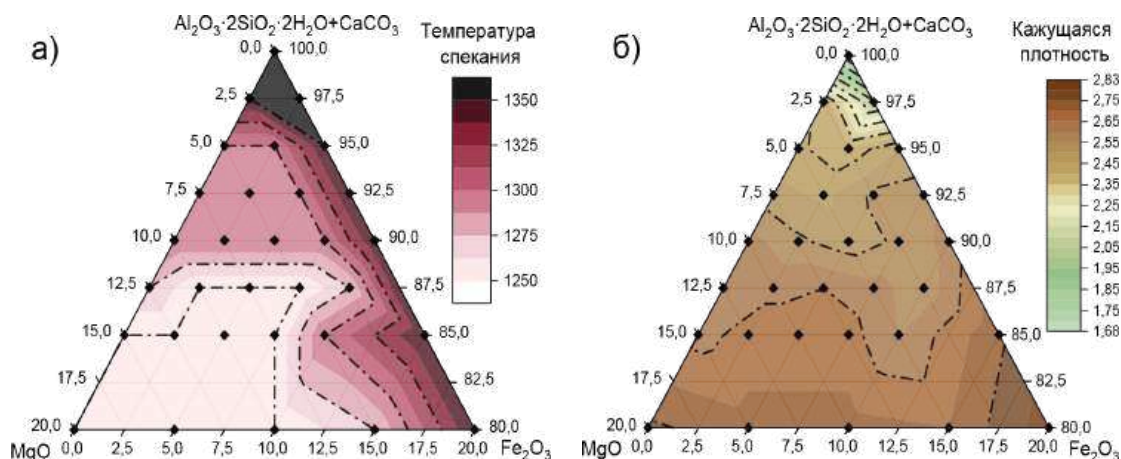


Рис. 1. Зависимость температуры спекания (а) и кажущейся плотности спечённой керамики (б) от состава смеси

Список литературы

1. *Fuertes V. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2022. – V. 42. – Iss. 2. – P. 307–326.*
2. *Liu M. et al. // Constr. Build. Mater. – 2020. – V. 259. – P. 120398.*
3. *Ren X. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2015. – V. 25. – Iss. 1. – P. 137 – 145.*

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧЕЙ НА СИНТЕЗ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ КЛИНКЕРОВ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ

Мин Хеин Хтет

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.

Бетон на основе портландцемента является наиболее используемым строительным материалом во всем мире, и на его производство приходится около 5 % антропогенных выбросов CO_2 [1–2]. Альтернативой портландцементу с низким содержанием CO_2 являются сульфоалюминатные цементы (САЦ), которые содержат в качестве компонента клинкера около 30–70 мас. % сульфоалюмината кальция $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (САК).

При исследовании процессов минералообразования при синтезе клинкеров с алюминатными шлаками, было показано, что шлаки вторичной переплавки алюминия содержат много различных примесных элементов – ионов калия, натрия, хлоридов, фосфатов и др. [3]. Поэтому для исследований вначале из чистых компонентов были синтезированы сульфоалюминатные клинкера с различным содержанием (0,5–5,0 мас. %) добавок KNO_3 , NaCl , CaHPO_4 , KCl и NaNO_3 . Исходные смеси были обожжены в течение 60 минут при температурах 1300 °C и 1350 °C.

После обжига в клинкерах определяли содержание неусвоенного оксида кальция. При введении в сырьевую смесь микродобавок NaCl , KNO_3 , CaHPO_4 и KCl и NaNO_3 происходит изменение скорости процессов минералообразования. В присутствии KNO_3 , CaHPO_4 , KCl и NaNO_3 количество введенной добавки сильно

влияет на наличие свободного CaO . Степень связывания CaO , как правило, повышается с увеличением концентрации добавки. С другой стороны, количество введенного NaCl не влияет на содержание свободного CaO в клинкере. Наиболее перспективными следует считать составы и режимы обжига, при которых образуется максимальное количества сульфоалюмината кальция (таблица 1).

Синтезированные клинкера были измельчены до удельной поверхности 350 m^2/kg . В начале определяли водопотребность и сроки схватывания САЦ. Нормальная густота для всех составов составила 45 мас. %. Начало и конец схватывания цементов изменялся с 25 до 80 минут (начало) и с 160 до 330 минут (конец), соответственно, в зависимости от их состава.

Далее были изучены прочностные показатели цементного камня в возрасте от 1 до 28 суток. Для дальнейших исследований физико – химическими методами анализа формовали малые образцы 1×1×3 см (таблица 2).

Присутствие щелочей оказало значительное влияние на развитие прочности. Наибольшей прочностью в марочном возрасте характеризуется состав 4, содержащий 0,5 мас. % KCl , синтезированный при 1350 °C 60 мин – прочность на сжатие составила 47,1 МПа, а на изгиб – 7,0 МПа. Наименьшей прочностью обладал состав 5, со-

Таблица 1. Составы сульфоалюминатных клинкеров

	1	2	3	4	5
Добавка	0,5 мас. % NaCl	0,5 мас. % KNO_3	0,5 мас. % CaHPO_4	0,5 мас. % KCl	1,5 % NaNO_3
Режим обжига	1300 °C 60 минут	1300 °C 60 минут	1300 °C 60 минут	1350 °C 60 минут	1350 °C 60 минут

Таблица 2. Прочность САЦ с щелочами

Составы	При изгибе, МПа. Твердение, сутки				При сжатии, МПа. Твердение, сутки			
	1	3	7	28	1	3	7	28
1	4,0	4,8	4,9	6,6	8,1	15,2	17,7	39,8
2	3,9	4,5	4,7	6,0	7,1	14,4	17,3	38,3
3	3,5	3,9	4,2	5,3	4,6	12,6	13,6	31,3
4	4,4	5,0	6,2	7,0	14,6	21,3	28,6	47,1
5	3,3	3,6	4,0	4,9	2,2	6,5	12,8	28,5

держаний 1,5 мас. % NaNO_3 (синтезированный при температуре 1350 °С 60 мин) – прочность на сжатие 28,5 МПа, на изгиб – 4,9 МПа.

Приведенные результаты показывают, что очень важно при синтезе сульфоалюминатных клинкеров учитывать состав и свойства примесных элементов сырьевых материалов.

Список литературы

1. Canbek O., Shakouri S., Erdogan S.T. // *Cement and Concrete Composites*. – 2020. – Vol. 106, February 2020. – 103475.
2. Ben Haha M., Winnefeld F., Pisch A. // *Cement and Concrete Research*. – 2019. – Vol. 123, September 2019. – 105778.
3. Мин Хейн Хмет, Бурлов И.Ю., Потапова Е.Н. / В сб. *Химия и химическая технология в XXI веке. Т. 1. – Томск : Изд-во ТПУ, 2023. – С. 125–126.*

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИГОДНОСТИ ДИАТОМИТОВ РОССИЙСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ СЕРНОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

И. В. Морозков

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. В. С. Деревщиков

Череповецкий государственный университет
igor.morozkov@mail.ru

Производство серной кислоты контактным методом широко используется во всем Мире. Наиболее важным этапом в производстве серной кислоты является каталитическое окисление диоксида серы на ванадиевых катализаторах. Качество сернокислотного катализатора (СК) на практике тесно связано с качеством его носителя, поэтому использование высококачественных носителей заметно улучшает работу СК. Как правило носителем СК выступают: силикатный материал природного (диатомит) и синтетического происхождения (силикагель).

Диатомит (инфузорная земля, кизельгур) – это легкая тонкопористая осадочная порода, состоящая из кремнистых скелетных останков диатомовых водорослей.

Преимущества использования диатомита над искусственным силикагелем в производстве СК: низкая стоимость, механическая прочность, экологическая безопасность; недостатки: удельная поверхность, объем пор, элементный состав. В связи с необходимостью подбора высококачественного диатомита для производства СК возникла актуальная задача определения оптимальных характеристик природного носителя.

Целью настоящей работы являлся поиск информации о текстурных свойствах, структуре и составе (оптимальных характеристиках) диатомита. На основании имеющихся литературных и экспериментальных данных оценивалась пригодность отечественных диатомитов Российской Федерации для возможности их использования в производстве высокоактивных СК.

На первом этапе работы выполнен поиск информации о характеристиках различных видов диатомита. Проанализированы данные каталитической активности катализатора, носителем, которых являются диатомиты отечественного и импортного производства. Из полученных данных были установлены характеристики диатомитов, определяющие перспективы его использования для разработки высокоактивного и стабильного ванадиевого СК [1–3]:

- высокое содержание аморфного вещества SiO_2 ($\geq 90\%$);
- отсутствие или минимальное содержание кристаллических компонентов – кварца;
- наличие гидроксильного покрова;
- минимальное содержание примесей полуторных оксидов металлов, таких как Al_2O_3 и Fe_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 5\%$);
- высокая удельная поверхность ($\geq 18 \text{ м}^2/\text{г}$);
- оптимальная пористая структура, включающая мелкие (10–20 нм) и крупные (транспортные) поры (100–300 нм), а также требуемый объем пор после катализатора после синтеза ($\geq 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$).

На втором этапе работы рассмотрены доступные месторождения диатомитов на территории РФ и проанализировано соответствие диатомитов оптимальным характеристикам.

Список литературы

1. Лаврищева С.А. Автореферат дисс. Модифицированные ванадиевые катализаторы для окисления диоксида серы канд. техн. Наук. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургском государственном технологическом институте, 2005. – 20 с.
2. Лаврищева С.А. // Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 1. – С. 105–109.
3. Издательский дом Геликон: сайт. – URL: <https://helion-ltd.ru/diatomaceous-earth-occurrences/>.

Основные месторождения РФ [1–3]:

- Кольский полуостров – $\text{SiO}_2 = 91,4\text{--}95,0\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,6\text{--}4,0\%$.
- Карелия – $\text{SiO}_2 = 83,5\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 7,2\%$.
- Инзенское (Поволжье) – $\text{SiO}_2 = 81,9\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 8,4\%$.
- Камышловское (Сибирь) – $\text{SiO}_2 = 80,0\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 10,1\%$.
- Кингисеппское (Ленинградская обл.) – $\text{SiO}_2 = 76,3\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 16,2\%$.

Перечисленные месторождения расположены в порядке снижения качества диатомита. Следует отметить, что диатомит Кольского месторождения соответствует критериям категории высококачественных диатомитов, и, вероятно, может быть использован в производстве сернокислотных катализаторов.

В рамках проделанной работы были определены оптимальные характеристики диатомита применительно к использованию в производстве высокоактивных СК. Анализ доступных отечественных месторождений показал наличие на территории страны высококачественных диатомитов, расположенных на Кольском полуострове, пригодных для производства СК.

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТАЛЛАМИ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

А. Д. Муравьев, В. А. Муханов, А. В. Иванов

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

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов

alex.mur97@mail.ru

Углеродным материалам, обладающим рядом выдающихся, а зачастую и уникальных физико-химических свойств, находится широкое применение в самых различных областях науки и техники. Металлургия, атомная и тепловая энергетика, нефте- и газопереработка, аэрокос-

мическая промышленность, электроника и машиностроение – лишь основные из них.

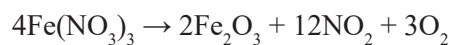
К таким материалам относится и терморасширенный графит (ТРГ), а также получаемая на его основе графитовая фольга. Низкая насыпная плотность и значительное поровое пространство

в сочетании с гидрофобностью обуславливают возможность использования ТРГ в качестве сорбента жидких углеводородов. Графитовая же фольга, образующаяся при прессовании ТРГ или его прокатке без связующего, находит применение в производстве уплотнительных изделий [1].

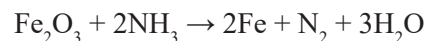
Модификация ТРГ ферромагнитными металлсодержащими фазами может расширить область его применений. В литературе можно найти примеры использования такого ТРГ в качестве магнитного сорбента [2], основы для создания экранов от электромагнитного излучения [3], компонента катализатора для процессов Фишера-Тропша. Методики введения металлсодержащей фазы в большинстве таких работ предполагают нанесение прекурсора для образования металла (в виде органической или неорганической соли) на заранее полученный ТРГ в твердой или растворенной форме, а затем его термообработку в среде азота или аргона, в ходе которой прекурсор разлагается с образованием металла или оксида. Однако, поскольку ТРГ представляет собой легкую пеноподобную массу, любая его постобработка будет являться низкопроизводительным процессом, а также приведет к нарушению пористой структуры материала, что негативно скажется на его свойствах.

В данной работе мы предлагаем новую технологичную методику получения металлсодержащего ТРГ, суть которой заключается в термообработке в инертной атмосфере смеси окисленного графита с нитратом железа, кобальта, никеля (или несколькими нитратами сразу) и меламина.

Под действием высокой (900 °С) температуры происходит терморасширение графита. В зависимости от состава соль разлагается с образованием того или иного оксида:



который восстанавливается аммиаком, образующимся в больших количествах при разложении меламина



Состав металлсодержащей фазы исследовался методом рентгенофазового анализа, а для железосодержащих образцов уточнялся дополнительно с помощью мессбауэровской спектроскопии. Морфология поверхности частиц ТРГ и ее элементный анализ были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа, совмещенного с рентгеновским анализатором. Намагниченность образцов была измерена с помощью весов Фарадея. Кроме того, для некоторых образцов ТРГ была оценена сорбционная емкость по воде, октану и нефти.

Таким образом, в ходе работы были изучены особенности разложения нитратов металлов триады железа при получении модифицированного ТРГ. Определены условия получения материала с высокой намагниченностью и сорбционной емкостью по нефти, представляющего собой чешуйки ТРГ, на которых равномерно распределены частицы чистого металла или сплава с размерами от долей микрона (для отдельных капелек) до нескольких микронов (для их агрегатов). Предложена технологичная методика синтеза магнитного ТРГ.

Список литературы

1. Chung D.D.L. *A review of exfoliated graphite* // *J Mater Sci.* – 2016. – Vol. 51. – № 1. – P. 554–568.
2. Wang G., Sun Q., Zhang Y., Fan J., Ma L. *Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution* // *Desalination.* – 2010. – Vol. 263. – № 1–3. – P. 183–188.
3. Xu Z., Huang Y., Yang Y., Shen J., Tang T., Huang R. *Dispersion of iron nano-particles on expanded graphite for the shielding of electromagnetic radiation* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2010. – Vol. 322. – № 20. – P. 3084–3087.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОЙ КЕРАМИКИ

А. М. Мурашко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Я. Ю. Филиппов

Факультет наук о материалах МГУ имени М. В. Ломоносова
murashkoam@my.msu.ru

Одним из основных направлений современной регенеративной медицины является разработка биорезорбируемых материалов для замещения поврежденных участков костной ткани. Среди таких материалов выделяют керамику на основе фосфатов кальция, поскольку её химический состав аналогичен минеральной составляющей костной ткани. Коммерчески доступные материалы на основе гидроксиапатита/трикальциевого фосфата (ТКФ) обладают недостаточной скоростью растворения в среде организма, в связи с чем перспективно создание керамики на основе более растворимых высокотемпературных модификаций ТКФ и двойного фосфата кальция-натрия. Приведенные соединения при растворении могут создавать различные уровни pH в зависимости от соотношения Ca/Na в смеси. В организме человека поддерживается нейтральный pH 7,4, который согласно расчетам может быть получен для $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ с

приближенным значением $x = 0,273$. Фазовая диаграмма данной системы в высокотемпературной области недостаточно изучена, в связи с чем необходимо провести ее уточнение для определения условий получения бифазной керамики с заданным соотношением $(\text{Ca} + \text{Na})/\text{P}$. Таким образом, целью данной работы стало исследование фазовых равновесий в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 .

Для уточнения квазибинарного разреза фазовой диаграммы системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 в высокотемпературной области от 1000 до 1400 °C были изготовлены порошки ТКФ и ренанита методом твердофазных реакций. ТКФ был получен в результате помола прекурсоров пирофосфата и карбоната кальция с последующей термообработкой при температуре 950 °C. Ренанит был изготовлен с использованием смеси ТКФ и карбоната натрия путем её термообработки при 900 °C. Для изучения фазовой диаграммы

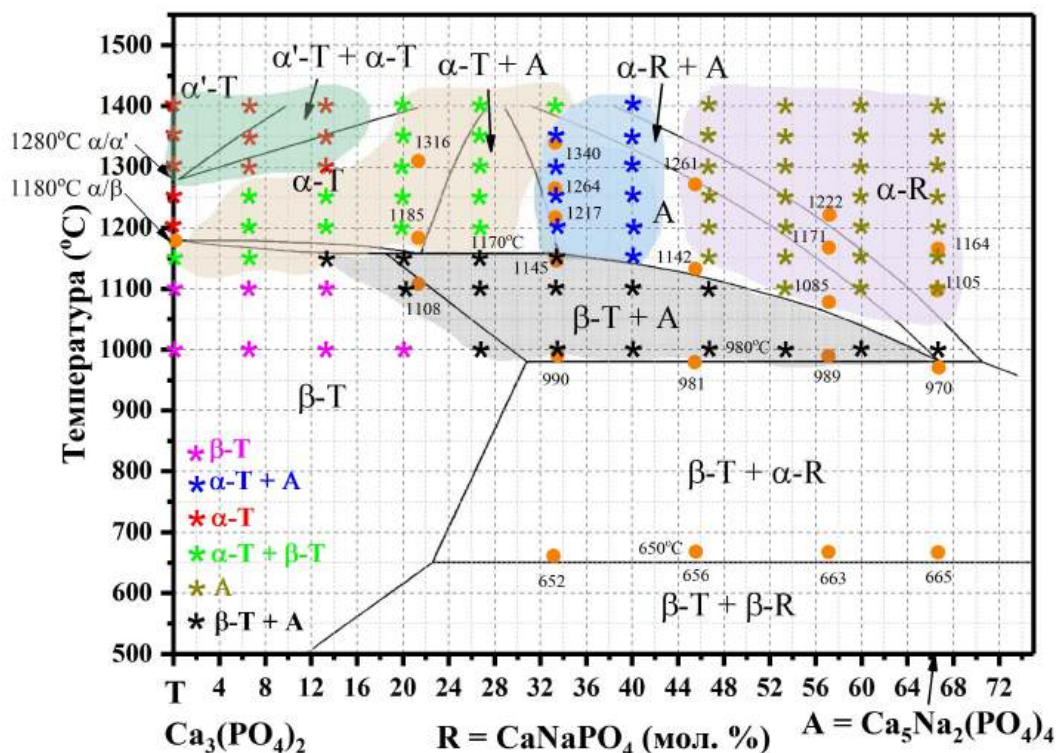


Рис. 1. Теоретическая фазовая диаграмма системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 с нанесенными данными РФА после закалки порошковых смесей (звездочки)

было решено использовать смесь ТКФ и фазы «А» $\text{Ca}_3\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$ с целью уменьшения влияния диффузионных процессов на достижение равновесия при термообработке. Перед получением фазы «А» путем термообработки смеси ТКФ и ренанита была определена область ее термической устойчивости, в результате чего была выбрана оптимальная температура для ее получения (1200 °С). Далее были изготовлены смеси на основе ТКФ и фазы «А» с шагом в 10 моль. % (11 составов), которые подвергались термообработке при температурах 1000 °С, 1100 °С, 1150 °С, 1200 °С, 1250 °С, 1300 °С, 1350 °С, 1400 °С с медленным охлаждением и закалкой.

По данным РФА установлено, что в результате заковки, как и ожидалось, удастся стабилизировать высокотемпературные фазы (рис. 1), однако при медленном охлаждении для составов от 30 до 90 мол. % фазы «А» образуются низкотемпературные фазы ТКФ и ренанита, которые

обладают недостаточной скоростью растворения в среде организма. При заковке составов в высокотемпературной области α -ренанит не был получен, что связано с его быстрым переходом в β -фазу. Установлено, что в области твердого раствора на основе α -ТКФ при переходе к составам с большим содержанием натрия образуется β -ТКФ, что может быть связано со стабилизацией фазы β -ТКФ вследствие вхождения катиона натрия с меньшим радиусом в его структуру. Для составов с $x = 0,273$ в высокотемпературной области обнаружено образование α -ТКФ и «А» фазы. В связи с этим было принято решение получать керамику путем заковки при температурах 1200 и 1250 °С. В результате такой термообработки в полученных образцах отсутствуют видимые трещины, а также наблюдается небольшое количество закрытых пор

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-79-10103.

СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ РУД, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИХ ОБОГАЩЕНИЕ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКУЮ ПЕРЕРАБОТКУ КОНЦЕНТРАТОВ

А. Е. Помогаева

Научный руководитель – доцент ОЯТЦ ТПУ Е. Л. Бойцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
aep26@tpu.ru*

Хромитовые руды – ценное сырье для различных отраслей промышленности. Основная цель обогащения таких руд заключается в увеличении соотношения содержания хрома (Cr_2O_3) к железу (FeO) и снижение содержания в ней оксида магния (MgO), который является нежелательной примесью [1]. Целью настоящей работы являлось изучение комплекса металлургических свойств хромовых руд с целью выработки рекомендаций для подготовки руд к их дальнейшей переработке и анализу. Объектом исследования является хромовая руда марки ХШП-01 Приволжского месторождения. Проведение анализа состава руды для переработки руды осуществлялось на основе эксперимента обогащения хромовой руды путем окислительного обжига. При проведении работы использовались современные методы анализа: рентгенофлуоресцентный анализ, дифференциальный термический

анализ, магнитная сепарация. В результате эксперимента образовались две фракции. Первая, известная как хромовый концентрат, главным образом обогащена хромом, демонстрируя высокую концентрацию этого элемента. Вторая фракция, названная магнитным концентратом, характеризуется преобладанием железа с добавлением примесей, таких как магний, кремний и другие элементы в незначительных количествах. Наличие примесей в магнитном концентрате подтверждает возрастающую магниевую восприимчивость руды после окислительного обжига. Этот процесс инициирует кристаллические и химические преобразования, способствуя обогащению магнием. Более того, исследование выявило значительное влияние нагрева в процессе обогащения на формирование магнитных фракций в хромовой руде.

Список литературы

1. *Металлургия хрома* / Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. – М. : Металлургия, 1965. – 362 с.
2. Пашкев А.И., Пашкев И.Ю., Михайлов Г.Г. *К вопросу о комплексной переработке хромовых руд Массива Рай-Из.*

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКЛОПРИПОЕВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОТЕПЛОПРОВОДНЫХ ИЗОЛЯТОРОВ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ УСТАНОВОК ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ

Л. С. Потапенко, А. А. Дитц

Научный руководитель – к.х.н., доцент НОЦ Н. М. Кижнера А. А. Дитц

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

lsp5@tpu.ru

Сейчас в качестве изоляторов в электронно-лучевой сварке применяют керамические детали на основе оксида алюминия, такие изделия обладают низкой теплопроводностью (до 24 Вт/м·К), что приводит к значительным габаритам установки для обеспечения теплоотвода. Использование в качестве изоляторов керамики на основе нитрида алюминия (AlN) с теплопроводностью 160–180 Вт/м·К позволит значительно улучшить отвод тепла, повысить мощность и уменьшить габариты прибора для электронно-лучевой сварки.

При изготовлении деталей изоляторов больших размеров из керамики на основе AlN методом шликерного литья и последующем спекании, в керамике образуются дефекты (поры, трещины), не позволяющие в дальнейшем использовать такие изделия. Решением этой проблемы может стать изготовление необходимых изоляторов соединением нескольких деталей с помощью пайки стеклоприпоем. Такое решение

позволит избежать всех негативных явлений при формировании.

Применение ранее разработанных и широко применяемых стеклоприпоев для оксидной керамики невозможно, в связи со значительным отличием КТЛР и отсутствием сродства компонентов стекла и керамики из нитрида алюминия.

В связи с этим требуется разработать новые составы стеклоприпоев пригодные для применения с нитридной керамикой.

Для поиска пригодных стеклообразных систем в программе SciGlass проводили моделирование составов стёкол и расчеты их свойств. Выбор составов с оптимальными свойствами проводился на основании трех основных параметров: температура варки (рассчитана как температура, при которой десятичный логарифм вязкости равен двум), коэффициент линейного термического расширения при температуре 20 °С, поверхностное натяжение расплава.

В работе было рассмотрено несколько стеклообразующих систем, но для работы были

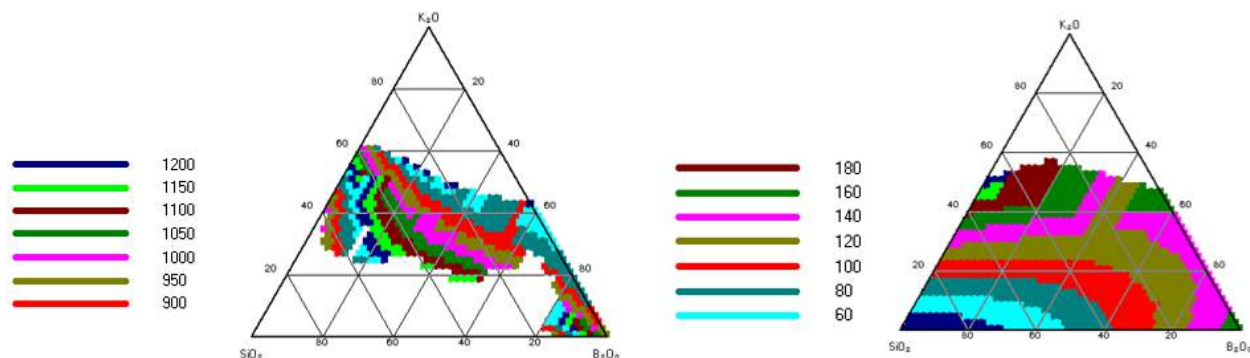


Рис. 1. Диаграммы свойств системы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ температура варки, в °С (слева) и ТКЛР $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (справа)

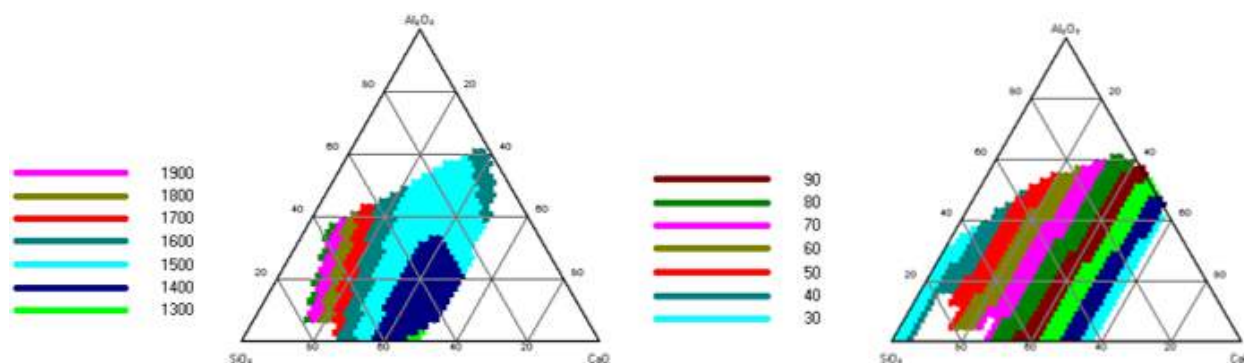


Рис. 2. Диаграммы свойств состава № 4 температура варки, в °C (слева) и ТКЛР $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (справа)

Таблица 1. Свойства состава № 1

Содержание компонентов, в масс %				Свойство		
SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	КТЛР, K ⁻¹	T (log η = 2), °C	σ , мН/м
8,5	17	58	16,5	5,176	809,9	138,4

Таблица 2. Свойства состава № 2

Содержание компонентов, в масс %			Свойство		
B ₂ O ₃	BaO	ZnO ₂	КТЛР, K ⁻¹	T (log η = 2), °C	σ , мН/м
55	35	10	5,192	922,5	162,0

Таблица 3. Свойства состава № 3

Содержание компонентов, в масс %						Свойство		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	КТЛР, K ⁻¹	T (log η = 2), °C	σ , мН/м
53	20	5,5	7,5	10	4	4,587	1816,8	312,4

Таблица 4. Свойства состава № 4

Содержание компонентов, в масс %								Свойство		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Si ₂ O	MnO	CoO	КТЛР, K ⁻¹	T (log η = 2), °C	σ , мН/м
66,3	3,5	20,9	3	5	0,2	0,6	0,5	4,356	1325,8	188,6

выбраны SiO₂–B₂O₃–R₂O, SiO₂–A₂O₃–CaO, BaO–B₂O₃–ZnO₂. На основе данных определены области наложения требований, рисунок 1–2.

На основании этих критериев внутри областей перекрытия требований были выбраны составы экспериментальных стёкол, которые будут сварены и для них будет определена возможность их использования в качестве стеклоприпоев для алюмонитридной керамики, составы и

рассчитанные свойства представлены в таблицах 1–4. Следующий этап – это варки стекла и проведение исследований свойств. Также для всех экспериментальных составов будет измерен угол смачивания керамики стеклом, определен КТЛР, а также будут получены спай образцов керамики и проведено измерение прочности полученного соединения.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

К. М. Райымкулова

Научный руководитель – магистр М. К. Райымкулова

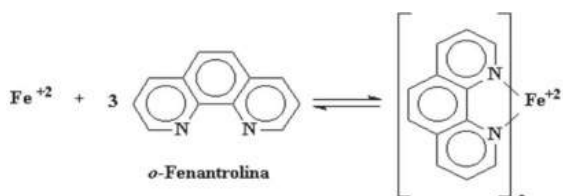
Казахский национальный педагогический университет имени Абая

г. Алматы, Казахстан

madina_rk@bk.ru

Среди различных продуктов питания наиболее часто используются злаки, хлебобулочные изделия. Также считалось, что в гречке содержится много железа. Основной целью является определение содержания железа в продуктах питания и хлебобулочных изделиях.

Определение количества железа в этих пищевых продуктах – двухвалентное железо основан на образовании красного комплексного соединения с ортофенантролином.



о – фенантролин қызыл түсті комплекс

Далее присоединение этого красного комплекса осуществляется фотоэлектроколориметрическим методом. Оптическую плотность определяли путем измерения на приборе КФК-3. Теоретические основы фотоэлектроколориметрического метода были разработаны Бугером-Ламбертом-Бером [1].

Оптическая плотность: $D = \varepsilon_\lambda Cl$;

Здесь, ε_λ – λ – молярный коэффициент поглощения на данной длине волны. C – концентрация, l – толщина раствора (длина кюветы).

Минерализация пищевых продуктов. В первую очередь обрабатывают посуду для минерализации. Наливаем в водяную ванну уксусную кислоту и держим посуду 1 час, чтобы очистить ее. На исследование берется масса пробы различных продуктов в соответствии с методикой [2].

Измеренную массу сначала помещают в сушильный шкаф при температуре 140 °С на один

час. К сухой массе добавим 2–3 см³ (1 : 1) азотной кислоты и нагреваем водяной бане до прекращения выделения пара. Данную процедуру лучше повторить 2 раза. Поместите образец в муфельную печь на 30 минут до 450 °С, каждый раз повышая на 50 °С. Крупы (пшеничная, гречневая и др.) необходимо минерализовать при температуре 500 °С в течение 10–15 часов, пока цвет золы не побледнеет.

Охладите золу и смочите ее по каплям азотной кислотой (1 : 1). Золу нагревают на бане до образования сухого остатка и помещают в сушильный шкаф при температуре 140 °С. Охладите образец далее положите образец в холодной муфельной печи и постепенно повышайте температуру до 300 °С и подержите еще 0,5 часа. Минерализация завершится тогда, когда цвет образец не станет белый или бледно-окрашенным.

Далее поместите образец в мерную колбу объемом 50 см³ и добавьте 1 см³ гидроксилamina. Далее добавить ацетат натрия CH₃COONa или ацетат аммония CH₃COONH₄ до тех пор, пока pH не станет в пределах 4–6. Добавьте 1 см³ ортофенантролина и перемешайте, далее до метки наливаем дистиллированную воду. Через 15 минут измеряем оптическую плотность на приборе фотоэлектроколориметре КФК-3 при $\lambda = (490 \pm 10)$ нм волны в кювете шириной 20 мм. Далее строим градуированный график.

Подсчет результатов: $X = m_1/m$

Здесь, m_1 – содержание железа на градуировочном графике, мкг; m – масса пробы, взятой на исследование, г.

Согласно результатам, в гречке содержится больше железа, чем в пшенице. Также выяснилось, что концентрация железа в ржаном хлебе выше, чем в белом. Поэтому людям с низким содержанием гемоглобина полезно есть гречневую кашу и ржаной хлеб.

Таблица 1. Содержание железа в исследуемых зерновых продуктах

№	Продукты	Масса железа, мкг/г	№	Продукты	Масса железа, мкг/г
1	Гречка	4,85	3	Белый хлеб	3,35
2	Ржаной хлеб	3,85	4	Пшеница	2,70

Список литературы

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.
2. Межгосударственный стандарт Продукты пищевые. Метод определения железа ГОСТ 269286, 1986.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР В СИСТЕМЕ $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

К. А. Рахимбеков, К. А. Богинич, А. Н. Платонова, А. П. Новикова

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

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
kar@tpu.ru

Ga_2O_3 представляет собой широкозонный (4,8 эВ) полупроводниковый материал, химически стабильный при высоких температурах. Данный оксид сочетает в себе хорошую электропроводность и прозрачность, которые широко используются в коммерческих приложениях в основном в качестве прозрачных и проводящих покрытий, детекторов или электродов. SnO_2 также является оксидным полупроводником n-типа с хорошей электропроводностью. Этот материал обладает отличными фотоэлектрохимическими свойствами, что применяется в твердотельных газовых сенсорах [1].

На сегодняшний день разработано много различных способов получения наногетероструктур $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ – от термического испарения до гидротермальных методов. Как правило, требуется организовывать сложные многоступенчатые процессы, включающие заполнение или покрытие наночастиц [2] желаемыми исходными материалами. Нет сомнений в том, что одноступенчатый метод сэкономил бы время и затраты в процессе изготовления. Разработка простых и эффективных одноступенчатых методов изготовления наногетероструктур, по-прежнему, является важной задачей. В данной работе приводятся результаты экспериментов, основанных на электроискровой эрозии, позволяющей

получать наногетероструктуры в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$.

Электроискровой метод включает в себя пропускание электрического тока через оловянные электроды, контактирующие со слоем гранул олова в среде водного раствора перекиси водорода. В ходе процесса гранулы олова начинают эродировать с образованием наноструктурного диоксида олова, и в зону реакции также добавляется порошок оксида галлия. Полученный раствор отстаивается в течении 24 часов и далее сушится в течении 4 часов при температуре 100 °С. Согласно результатам рентгенофазового анализа, в полученных материалах обнаружены фазы моноклинного оксида галлия Ga_2O_3 и орторомбического оксида олова SnO_2 .

На основе полученных наногетероструктур были изготовлены электроды, которые использовались в качестве рабочих в фотоэлектрохимических исследованиях. Полученные наногетероструктуры $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ имеют большой потенциал использования в зеленой энергетике в устройствах фотоэлектрохимической генерации водорода. Применение наногетероструктур $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ позволит обеспечить эффективный канал для передачи заряда, регулировать ширину запрещенную зону (band alignment) композиционного материала и усиливать фотоэлектрический эффект.

Список литературы

1. Zhilong Song, Songman Xu, Min Li, Wenkai Zhang, Haoxiong Yu, Yang Wang, Huan Liu // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 618. – Part B. – 232–237.
2. Andrzej Stafiniak, Joanna Prażmowska, Joanna Kutrowska-Girzycka, Ryszard Korbutowicz, Łukasz Pawlaczyk, Joanna Jadczyk, Jarosław Serafińczuk, Regina Paszkiewicz // *Materials Science and Engineering: B*. – 2022. – V. 282.

НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ WS_2-SnO_2 ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА

К. А. Рахимбеков, Д. А. Молочкова
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. В. Ан

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
kar@tpu.ru

В конце прошлого столетия ведущие производители, такие как Honda и Fujishima, разработали электроды для расщепления воды под воздействием солнечных лучей. С этого момента данный способ стал рассматриваться как альтернатива существующим методам получения водорода. На сегодняшний день на возобновляемые источники энергии приходится малая доля коммерческого производства водорода, основная часть производства водорода осуществляется с использованием ископаемого топлива [1].

В данной работе рассмотрен электроискровой метод получения наногетероструктур WS_2-SnO_2 фотоэлектрохимического назначения. Данные наногетероструктуры синтезировались при электроискровом диспергировании оловянных гранул при приложении напряжения к оловянным электродам в водном растворе пероксида водорода с одновременным добавлением наноструктурного дисульфида вольфрама. Полученные наногетероструктуры WS_2-SnO_2 обладают лучшим поглощением видимого света, а также низкой рекомбинацией электронно-дырочных пар и демонстрирует комбинированный эффект этих двух материалов для превосходного протекания реакции выделения водорода. Также обоснованием разработки двухкомпонентной наногетероструктуры служит то, что однокомпонентные фотоэлектродные материалы обладают низкой эффективностью при расщеплении солнечной воды из-за их низкого диапазона поглощения света, быстрой рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок и ограниченных краевых активных центров. Синтез нанокомпозитов путем комбинирования различных материалов является наиболее многообещающим подходом для преодоления ограничений однокомпонентных фотокатализаторов и повы-

шения их эффективности при фотоэлектрокаталитическом расщеплении воды [2].

Полученные наногетероструктуры WS_2-SnO_2 были исследованы методом рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu-7000S (излучение $CuK\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Shimadzu, Киото, Япония). Дифрактограмма исследованного образца представлена на рисунке 1.

На рисунке можно увидеть дифракционные пики наногетероструктур WS_2-SnO_2 при $21,5^\circ$, $27,2^\circ$, $34,1^\circ$, $41,7^\circ$ и $55,2^\circ$, относящиеся к орторомбическому SnO_2 . Дифракционные пики при $12,8^\circ$, $34,2^\circ$, $49,5^\circ$ и $59,5^\circ$ соответствуют фазе гексагонального дисульфида вольфрама WS_2 .

Электроды, изготовленные на основе синтезированных наногетероструктур, были использованы в фотоэлектрохимических исследованиях при естественном и искусственном освещении.

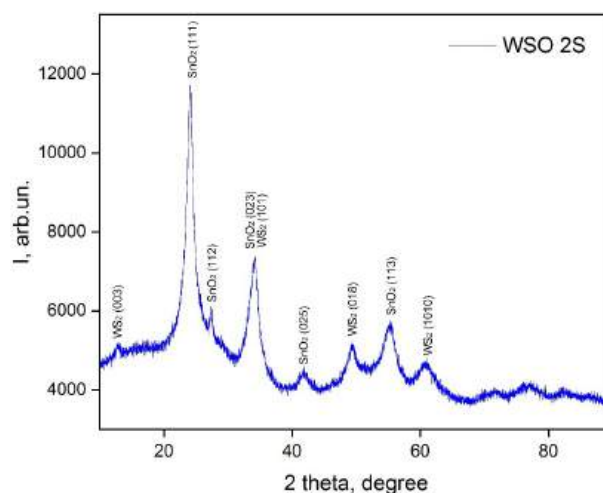


Рис. 1. Дифрактограмма наногетероструктуры WS_2-SnO_2

Список литературы

1. Tekalgne M., Hasani A., Heo D.Y., Le Q.V., Nguyen T.P., Lee T.H., ... Kim S.Y. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – 124. – 1. – 647–652;
2. Kim K., Yankowitz M., Fallahazad B., Kang S., Movva H.S., Larentis S., Corbet C.M., Taniguchi T., Watanabe K., Banerjee S.K., LeRoy B.J., Tutuc E. // *Nano Lett.* – 2016. – 16. – 1989–1995.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) И ПЛАТИНЫ (II) С БИС(ИМИНО)АЦЕНАФТЕНАМИ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ АГЕНТЫ

Н. Ф. Ромашев¹, В. И. Комлягина^{1,2}, И. В. Бакаев¹, А. Л. Гущин¹

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3
romashev@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

Открытие цисплатина, как противоопухолевого агента во второй половине 20 века, произвело революцию в лечении онкологических заболеваний, однако, клинические ограничения побудили исследователей к созданию множества аналогов цисплатина, многие из которых действуют по схожему механизму, при котором ион Pt (II) ковалентно связывается с молекулами ДНК, т.е. направлены на одну биомишень. Важным шагом в дизайне эффективных противоопухолевых препаратов стало получение биоактивных полифункциональных соединений, способных запускать несколько маршрутов токсического действия. Мы предположили, что введение редокс-активного ароматического диимина в структуру комплекса Pt (II) может привести к мультимодальному механизму действия, включающему как взаимодействие комплекса с ДНК, так и генерацию активных форм кислорода (АФК), что приведет к повышению противоопухолевой активности.

Металлокомплексы на основе бис(имино)аценафтенон привлекают внимание исследователей с 1990-х годов. К настоящему времени такие соединения нашли применение в различных областях исследований, включающими в себя катализ, молекулярную электронику, оптику и

др. Несмотря на это, исследований по противоопухолевой активности комплексов M/BIAN практически не проводилось, однако, в недавних работах было показано, что такие комплексы способны встраиваться между парами азотистых оснований ДНК и генерировать активные формы кислорода (АФК) в клеточной среде, что приводит к гибели раковых клеток [1, 2].

В рамках данной работы были разработаны методы синтеза семейства гетеролептических комплексов палладия и платины с 1,2-бис(2,6-диизопропилфенил)иминоаценафтенон (dpp-bian) и 1,2-бис(2,4,6-триметилфенил)иминоаценафтенон (tmp-bian) состава $[M(BIAN)Cl_2]$, $[M(BIAN)(dmit)]$, $[M(BIAN)(dsit)]$, $[Pd(BIAN)(bpy)]^{2+}$ (M = Pd, Pt) (Рис. 1). Полученные соединения были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа, их кристаллическая структура была определена с помощью рентгеноструктурного анализа. Окислительно-восстановительные свойства были изучены с помощью циклической вольтамперометрии. Установлено, что для всех комплексов характерно наличие двух обратимых волн восстановления, отвечающих за последовательное двухэлектронное восстановление BIAN. С помощью МТТ-тестирования было показано, что все комплексы обладают

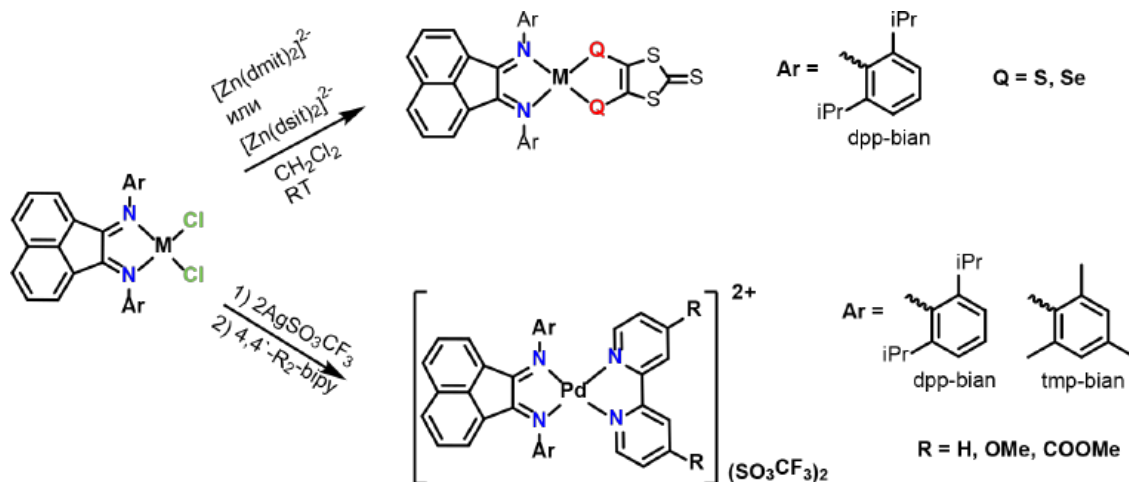


Рис. 1. Схема синтеза гетеролептических комплексов палладия и платины

цитотоксическими свойствами на агрессивных линиях клеток рака молочной железы и рака толстой кишки в низком микромолярном диапазоне. Установлено, что редокс-активная природа

лиганда BIAN приводит к генерации АФК в клеточной среде, что является нетипичным механизмом действия для комплексов Pd (II) и Pt (II).

Список литературы

1. Romashev N.F., Abramov P.A., Bakaev I.V., Fomenko I.S., Samsonenko D.G., Novikov A.S., Tong K.H., Ahn D., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Ryadun A.A., Patutina O.A., Sokolov M.N., Babak M.V., Gushchin A.L. // *Inorg. Chem.* – 2022. – 61. – 2105–2118.
2. Komlyagina V.I., Romashev N.F., Besprozvannykh V.K., Arakelyan J., Wu C., Chubarov A.S., Bakaev I.V., Soh Y.K., Abramov P.A., Cheung K.L., B. Kompan'kov N.B., Ryadun A.A., Babak M.V., Gushchin A.L. // *Inorg. Chem.* – 2023. – 62. – 11541–11553.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК К ЦЕМЕНТАМ И БЕТОНАМ МЕТОДОМ КАРБОНИЗАЦИИ

Д. М. Рыжик

Научный руководитель – к.т.н., профессор С. П. Сивков

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
ryzhik.den@yandex.ru

При производстве портландцемента и бетона на его основе в атмосферу выбрасывается большое количество парникового газа CO_2 .

Одним из наиболее простых способов снижения выбросов CO_2 является введение в состав портландцемента и бетона активных минеральных добавок, не оказывающих негативного влияния на качество конечного материала. К таким добавкам относят доменный гранулированный шлак, золы-уноса тепловых электростанций, природные пуццоланы, микрокремнезем, метакаолин и др.

К сожалению, в настоящее время ресурсы высококачественных минеральных добавок в мире практически исчерпаны. Поэтому поиск новых активных минеральных добавок или разработка технологии их получения являются весьма актуальной задачей.

Одним из сравнительно новых направлений решения указанной проблемы является карбонизация природных или искусственных алюмосиликатов щелочноземельных металлов кальция и магния газообразным CO_2 при повышенных температурах и давлении и в присутствии воды. Образующаяся при этом угольная кислота H_2CO_3 , являясь более сильной, разрушает соли более слабой кремневой кислоты H_4SiO_4 и формирует нерастворимые карбонаты CaCO_3 и MgCO_3 , а также высокодисперсные аморфные $\text{Si}(\text{OH})_4$ (SiO_2) и $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Таким образом, в результате карбонизации образуется смесь высокоактивных оксидов и кремния и алюминия, проявляющих пуццоланические свойства (способность к поглощению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из жидкой фазы при твердении цемента), а также смесь карбонатов кальция и магния, которые с успехом применяются в качестве инертной минеральной добавки к цементам и бетонам, не оказывающей, при малых концентрациях, заметного негативного влияния на их прочность.

Дополнительным преимуществом технологии карбонизации является поглощение и связывание CO_2 в нерастворимые соединения, что приводит к еще большему снижению выбросов парникового газа в атмосферу.

В данной работе в качестве алюмосиликатного компонента искусственного происхождения использовался частично закристаллизованный металлургический шлак Выксунского металлургического завода, образующийся при рафинировании стали в специальных ковшах-печах.

Химический анализ металлургических шлаков показал, что они на 98–99 % состоят из оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO и SO_3 .

Минералогический состав шлаков, в зависимости от скорости их охлаждения, представлен в основном стеклофазой, двухкальциевым силикатом C_2S β - и γ -модификации, алюминатами кальция C_3A и C_{12}A_7 , периклазом MgO и четырехкальциевым алюмоферритом C_4AF .

Минералогические шлаки способны взаимодействовать с водой с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция переменного состава и обладают слабой гидравлической (но не пуццоланической!) активностью.

Предварительно термодинамическими расчетами было установлено, что все компоненты металлургического шлака в температурном интервале от 0 до 100 °С и в присутствии H₂O способны вступать в реакции с CO₂ с образованием рентгеноаморфных гидроксидов кремния, алюминия, железа и мелкокристаллических CaCO₃ и MgCO₃. Изобарно-изотермический потенциал ΔG_T^0 соответствующих химических реакций имеет отрицательное значение, что указывает на возможность их протекания.

Процесс карбонизации металлургических шлаков проводился в специально изготовленных ячейках-реакторах при давлении CO₂ до 1,5 МПа и температурах до 150 °С в течение от 2 до 72 часов. Скорость процесса карбонизации увеличивается с ростом давления углекислого газа и температуры обработки. Полная карбони-

зация шлака при максимальном давлении и температуре была достигнута через 8 часов.

Продукты карбонизации были исследованы методом рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота БЭТ. Результаты анализа подтвердили указанные выше предположения о составе и структуре продуктов карбонизации металлургических шлаков.

Исследование пуццоланической активности полученных продуктов методом поглощения Ca(OH)₂ из насыщенного водного раствора показало, что их пуццоланическая активность составляет 600–900 мг/г добавки, что заметно (в 1,3–1,5 раза) выше, чем активность метакаолина или микрокремнезема.

Предварительные исследования показали перспективность использования карбонизированных металлургических шлаков в качестве активной минеральной добавки к цементам и бетонам для повышения их прочности, плотности и снижения усадочных деформаций.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

С. С. Сафронова, М. А. Вшивцев, Л. А. Мочалов,
М. А. Кудряшов, И. О. Прохоров, Е. А. Слаповская
Научный руководитель – д.т.н., с.н.с. Л. А. Мочалов

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
Ssafnn@mail.ru

Сульфид кадмия (CdS) представляет собой полупроводниковый материал II–VI группы с прямой запрещенной зоной 2,42 эВ при комнатной температуре. Обширные исследования этого материала были проведены в связи с его потенциальным применением в качестве активного слоя в транзисторах (TFT), фотоэлектрических устройствах, солнечных элементах, фотопроводниках. Исторически для выращивания тонких пленок CdS использовались различные методы, в том числе: термическое испарение, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), химическое осаждение в ванне (CBD), атомно-слоевое осаждение (ALD), сублимация в ближнем пространстве (CSS), импульсное лазерное осаждение (PLD) [1].

Получение тонких плёнок CdS происходило на подложки из высокочистого стекла размером 10×10×1 мм³ методом плазмохимического осаж-

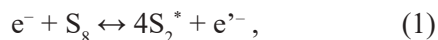
дения. В качестве исходных реагентов использовали элементарные Cd (5N), S (6N), а в качестве плазмообразующего газа и газа носителя – Ar (5N). Элементы загружались в специальные емкости-тигли, выполненные из высокочистого кварца и оснащенные резистивными нагревателями и термопарами для контроля температуры. Давление в системе было постоянным и поддерживалось на уровне 0,1 Торр.

Исследования возбужденных частиц в неравновесном разряде во время синтеза осуществлялось методом оптической эмиссионной спектроскопии при помощи спектрометра AvaSpec-Mini4096CL (UV + VIS + NIR) (Avantes, Голландия) в диапазоне 200–1000 нм с разрешением 0,12 нм.

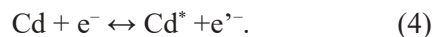
ОЭС плазменного разряда смесей Ar-S, Ar-Cd, Ar-Cd-S предоставлен на рис. 1. Возбужденные состояния Cd (I) можно видеть при 260,2,

313,3, 326 нм и т. д., Cd (II) – при 257,3, 274,8, 441,5 нм. Спектр серы S₂-S₈ находится в интервале 260–630 нм.

Было установлено, что молекулы S₈ в условиях плазмохимического осаждения подвергаются распаду при взаимодействии с электронами с по реакциям [2]:



Кадмий при взаимодействии с электронами предположительно переходит в возбужденное состояние [3]:



В случае смеси Ar-Cd-S мы наблюдаем уменьшение интенсивности линий серы и кадмия, что может сигнализировать о прохождении реакции с образованием сульфида кадмия, образование которого можно представить следующим образом:



Можно сделать вывод о том, что плазмохимическое осаждение можно рассматривать как ещё один метод получения тонких плёнок сульфида кадмия.

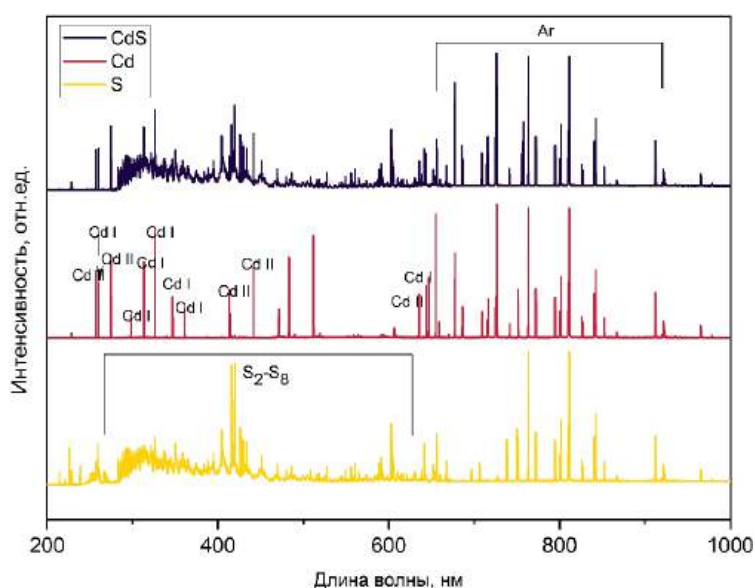


Рис. 1. Эмиссионные спектры S, Cd, CdS

Список литературы

1. Martínez-Landerosa V.H., Hernandez-Como N., Gutierrez-Heredia G., Quevedo-Lopez M.A., Aguirre-Tostado F.S. // *Thin Solid Films*. – 2019. – 682. – 24–28.
2. Leonid Mochalov, Dominik Dorosz, Marcin Kochanowicz, Alexander Logunov, Aleksey Letnianshik, Nikolay Starostin, Sergey Zelentsov, Glenn Boreman, Vladimir Vorotyntsev // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*. – 2020. – 241. – 118629.
3. S. Winston Cram // *Physical Review*. – 1934. – 46 (3). – 205–209.

СТУПЕНЧАТЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ГЕПТАЯДЕРНЫХ 3d-4f ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С Co (II) И АМИНОКИСЛОТАМИ

Д. Д. Семешкина, А. Р. Саварец

Научный руководитель – к.х.н., доцент В. Д. Долженко

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
semeshkina.d@gmail.com

Полиядерные 3d-4f гетерометаллические комплексы РЗЭ с кобальтом представляют собой интерес как потенциальные молекулярные магнетики. В качестве преспективных лигандов для самосборки таких комплексов выступают природные аминокислоты, способные координироваться к ионам металлов донорными атомами карбоксильной и аминогрупп, а также выполнять мостиковые функции [1].

Среди гептаядерных 3d-4f-комплексов выделяют два основных типа в зависимости от взаимного расположения атомов 3d-металла: «октаэдрические» и «тригонально-призматические». Особенностью «октаэдрических» комплексов является предпочтение к лёгким РЗЭ из-за жёсткости каркаса и фиксированного размера внутренней полости [3], тогда как на образование «тригонально-призматических» комплексов радиус РЗЭ не оказывает существенного влияния [2].

В работе [1] «октаэдрические» комплексы состава $\text{Na}[\text{PrCo}_6(\text{Gly})_{12}](\text{ClO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_6$ получают из водного раствора, содержащего глицин и

перхлораты празеодима и кобальта (II) в течение 1 месяца с выходом целевого продукта 25 %. В работе [2] получили ряд комплексов «тригонально-призматического» типа с 2-аминоизомасляной кислотой и $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tm}$. Синтез проводили в течение 3–6 дней.

Таким образом, во всех вышеописанных работах осуществляется one-pot синтез. В настоящей работе предложен новый подход к синтезу комплексов со структурой $\{\text{LnCo}_6\}$ с аминокислотами. В рамках этого ступенчатого подхода последовательно получают «металлолиганд» состава $\text{Co}(\text{AA})_2$, затем в растворе проводят самосборку полиядерного комплекса $[\text{LnCo}_6(\text{AA})_{12}]^{3+}$, который затем осаждают.

Реализация предложенного подхода позволила успешно получить несколько серий комплексов с аминокислотами изолейцином, лейцином и фенилаланином состава $[\text{LnCo}_6(\text{AA})_{12}](\text{X})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$; $\text{AA} = \text{Leu}, \text{Ile}, \text{Phe}$; $\text{X}^- = \text{PF}_6^-, \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$), охарактеризованных методами ЭСДО, ИК, РФА, РСА и ИСП-МС.

Список литературы

1. Zhang J.-J. et al. // *J. of Mol. Struct.* Vol. – 2005. – 748. – № 1–3. – P. 129–136.
2. Sopasis G.J. et al. // *Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 51. – № 2. – P. 1170–1179.
3. Semeshkina et al. // *Rus. J. of Inorg. Chem.* – 2023. – Vol. 68. – № 9. – P. 1273–1281.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕДИ И ЦИНКА

А. А. Смирнова, О. Ф. Ржаницына, Э. Л. Папулова

Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Р. Н. Румянцев

Ивановский государственный химико-технологический университет
326813@bk.ru

В последние годы разработка новых и усовершенствование существующих катализаторов является одной из ключевых задач в области химической промышленности. Одним из наиболее интересных классов являются катализато-

ры на основе оксидов меди цинка и алюминия. Медь-цинк-алюминиевые катализаторы обладают высокой активностью и стабильностью для таких процессов как синтез метанола, конверсия монооксида углерода водяным паром, деги-

дрирования циклогексанола в циклогексанон и др. [1].

Медь играет роль активного центра катализатора, обеспечивая химические реакции на поверхности материала. Цинк служит структурным компонентом, обеспечивая стабильность и долговечность катализатора. Алюминий является поддерживающим материалом, улучшающим свойства медь-цинк-алюминиевого катализатора. Активность, селективность и стабильность работы катализатора в значительной степени от способа получения. Метод получения определяет набор свойств, таких как удельная поверхность и распределение пор по размерам, активную поверхность и дисперсность активного компонента, кислотно-основные свойства поверхности, механическую прочность формованных катализаторов и др. [2].

Соосаждение медь-цинк-алюминиевых катализаторов является одним из методов их получения. Осаждение проводят из нитратов соответствующих металлов с использованием в качестве осадителя растворов карбоната натрия или аммония с последующей промывкой осадка, сушкой и прокаливанием. Этот метод позволяет достичь высокой дисперсности активных компонентов, что способствует повышению эффективности катализатора. Однако для успешного получения катализаторов данным способом необходимо учесть ряд факторов. Важными параметрами являются концентрации растворов солей, pH среды, температура и время осаждения. Точные значения этих параметров зависят от конкретных условий и требуют оптимизации для достижения наилучших результатов.

Целью работы является получение оксалатов меди и цинка, которые будут являться основой для дальнейшего синтеза $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, используемых в производстве метанола и конверсии оксида углерода водяным паром.

Синтез оксалатов меди и цинка проводили методом осаждения из нитратов металлов с использованием в качестве осадителей растворов щавелевой кислоты. Осаждение проводилось из растворов нитратов меди и цинка с концентрацией 1, 2, 3 и 4 моль/л, концентрация осадителя была постоянной – 2 моль/л. Процесс проводили путем сливания растворов с одинаковой скоростью. Полученные осадки центрифугировали, тщательно промывались водой до значения $\text{pH} = 7$, просушивались при температуре 120°C и прокаливались при 350°C в течение 6 часов.

В докладе будут отражены данные по влиянию концентрации растворов нитратов на образование оксалатов меди/цинка и оксидов полученных путем их термического разложения. Для определения состава и физико-химических свойств исходных и полученных компонентов были использованы современные методы исследования такие как: рентгенофазовый анализ, термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия, динамический метод низкотемпературной адсорбции азота, сканирующая электронная микроскопия и др.

В результате работы установлено, что с изменением концентрации растворов нитратов металлов наблюдается изменение удельной поверхности оксидов меди и цинка. Максимальное значение удельной поверхности достигается при взаимодействии растворов нитратов меди и цинка с концентрацией 1 моль/л и раствора щавелевой кислоты с концентрацией 2 моль/л, значение удельной поверхности достигает $53,9 \pm 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$ и $2,3 \pm 0,0 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. При дальнейшем увеличении концентраций растворов нитратов наблюдается снижение величины удельной поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.

Список литературы

1. Румянцев Р.Н., Курникова А.А., Ильин А.А., Афиневский А.В., Борисова Т.Н., Севергина Е.С., Прозоров Д.А., Смирнов Н.Н. Исследование условий керамического и меха-

нохимического синтеза композитов $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Стекло и керамика*. – 2023. – Т. 96. – № 9. – С. 22–32. – DOI: 10.14489/glc.2023.09.pp.022-032.

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА С ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫМИ ГЛИНАМИ

Е. А. Смольская, В. А. Слугина

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

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

125047, г. Москва, пл. Муусская 9

sea.smol@yandex.ru

В настоящее время весь мир озадачен проблемами экологии. В 2022 г. концентрация углекислого газа (CO_2) в атмосфере на 50 % превысила доиндустриальный уровень [1]. Выбросы парниковых газов, к которым относят и углекислый, связаны со сжиганием ископаемого топлива [2]. Так, для производства 1 т портландцементного клинкера требуется 122 кг топлива (угля), при этом в атмосферу выбрасывается 310 кг CO_2 . Помимо этого из сырья при разложении карбонатного компонента выделяется еще 526 кг диоксида углерода. Таким образом, суммарная величина может достигать уже 836 кг CO_2 /1 т клинкера [3]. По итогам 2023 г. в России выпущено 62,6 млн т цемента [4], который на 80–100 % состоит из портландцементного клинкера. Это значит, что только от производства цемента в России примерно столько же было выброшено в атмосферу углекислого газа.

Данную проблемы можно решить путем частичной замены портландцементного клинкера альтернативными добавками, которые, как известно, могут не только снизить выбросы CO_2 , но и даже улучшить качество получаемого цемента [5].

К таким добавкам относятся термоактивированные глины, которые при определенных условиях термообработки обладают пуццоланической активностью, за счет чего способны связывать гидроксид кальция в гидросиликаты и гидроалюминаты кальция при гидратации цемента.

В данной работе исследованы свойства цемента с термоактивированными глинами (т/а), которые обжигали при температуре 600 °С в течение 60 мин и по-разному охлаждали: быстро (Б) и медленно (М). Быстрое охлаждение проводилось в течение 30 мин, медленное – в течение 12 ч. Кроме того, перед обжигом глины обрабатывали – 0,25 % раствором NaOH (далее – Щ) или 0,25 % раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (далее – С).

Установлено, что температура и время обжига существенно влияют на активность глин. Пуццоланическая активность глин была опре-

делена ускоренным способом – методом поглощения извести из известкового раствора. Максимальной активностью характеризуется образец, термоактивированный в присутствии раствора NaOH при $T = 600$ °С в течение 60 мин, быстроохлажденный. Активность составила 95,6 мг/г добавки (активность т/а глины Щ (М) – 74,2 мг/г).

Для подтверждения полученных данных была исследована прочность портландцемента с т/а глинами. Установлено, что прочность на 28 сут твердения для бездобавочного цемента составляет 55,8 МПа на сжатие и 16,4 МПа на изгиб. При добавлении 25 % добавки (от массы цемента) прочность цемента возрастает для всех образцов. Но составы с быстроохлажденной т/а (Б) отличаются более высокой прочностью, по сравнению с т/а глинами медленноохлажденными (М).

Так, прочность цемента с т/а глиной в присутствии С (М) составляет – 19,1 МПа на изгиб и 56,8 МПа на сжатие, при быстром охлаждении выше – 25,3 МПа на изгиб и 68,1 МПа при сжатии.

Похожая зависимость для образцов с т/а глиной в присутствии щелочи (Щ). Прочность на изгиб для Б – 70,1 МПа на сжатие и 28,1 МПа на изгиб, для М – 62,3 МПа на сжатие и 23,2 МПа на изгиб.

Таким образом, установлено, что добавки-активаторы по-разному влияют на прочность цемента (раствор NaOH позволяет повысить активность глины в 1,3 раза, по сравнению т/а с раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Также рекомендовано использовать быстрый режим охлаждения глины, так как данный режим позволяет достигнуть максимальной активности глины, что будет влиять на прочность цемента (прочность цемента с т/а щелочью глиной (Б) ~ в 1,3 раза больше, чем прочность бездобавочного цемента, что подтверждает прямую зависимость активности вводимой добавки и прочности цементного камня: чем больше активность добавки, тем выше прочность цемента).

Список литературы

1. Марина Попова // N+1 [Электронный ресурс]. – 2023: сайт. – URL: <https://nplus1.ru/news/2023/11/15/wmo-greenhouse-gases-2023> (дата обращения: 01.02.2024 г.).
2. Башмаков И.А. // Фундаментальная и прикладная климатология. – 2023. – Т. 9. – № 1. – С. 33–64.
3. Потапова Е.Н., Волосатова М.А. Энциклопедия технологий 2,0: Производство металлов / [гл. ред. Скобелев Д.О.], ФГАУ «НИИ ЦЭПП». – Москва, Санкт-Петербург : Реноме, 2022. – С. 207–318.
4. Производство цемента в России в 2023 году выросло на 3 % // РИА Новости Недвижимость [Электронный ресурс]. – 2024: сайт. – URL: <https://realty.ria.ru/20240118/tsement-1922162130.html> (дата обращения: 01.02.2024 г.).
5. Potapova E., Dmitrieva E. // Materials Today: Proceedings. – 2019. – № 19. – P. 2193–2196.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ СТАЛЕРАФИНИРОВОЧНЫХ ШЛАКОВ В ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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

Согласно Парижскому соглашению 12 декабря 2015 года для удержания повышения температуры на планете в пределах 2 °С, к 2050 году страны должны достигнуть нулевого выброса диоксида углерода, который ускоряет глобальное потепление. Цементная и металлургическая промышленности связаны с выбросами углекислого газа. За последние 20 лет мировое производство стали и цемента выросло более чем вдвое, и теперь на его долю приходится около 15 % мировых выбросов CO₂ [1]. Поэтому предприятия по производству стали и цемента озадачены пересмотром способов снижения, утилизации, хранения CO₂, чтобы достичь нулевых выбросов к середине XXI века.

В проводимой научно-исследовательской работе предлагается рассмотреть возможность снижения выбросов CO₂ в цементном секторе за счет замены доли клинкера в составе цемента добавками, а именно, ковшовым металлургическим шлаком (далее ШК).

ШК является побочным продуктом, который образуется в процессе обработки высококачественных легированных сталей в агрегате печь-ковш [2]. Состав ШК идеален для использования в цементной промышленности, поскольку он состоит в основном из гидравлически активные минералов: силикатов кальция (белит 2CaO•SiO₂ α'-, β- и γ-модификации (суммарно около 35 %)) и алюминатов кальция

(трехкальциевый алюминат 3CaO•Al₂O₃ и майенит 12CaO•7Al₂O₃ (суммарно около 50 %)). Наличие данных минералов в составе ШК может обеспечить высокую гидравлическую активность твердеющему цементному камню. Кроме того, присутствие в ШК белита γ-модификации позволит снизить энергозатраты, связанные с помолем цемента с добавкой ШК.

В ходе работы были изучены модельные цементные смеси на основе портландцемента типа ЦЕМ I с добавлением ШК Выксунского металлургического завода (г. Выкса, Нижегородская область) в количестве 5 мас. %, 10 мас. % и 15 мас. %.

Установлено, что начальные сроки схватывания смесей с добавкой ШК сокращаются в среднем на 64 минуты, конечные сроки – в среднем на 83 минуты, при этом не нарушаются требования ГОСТ 31108–2020 (не ранее 75 минут для самого низшего класса прочности – 32,5). Сокращение сроков схватывания связано с увеличением содержания в составе модельных цементных смесях высокоактивных алюминатов кальция (3CaO•Al₂O₃ и 12CaO•7Al₂O₃).

Введение в состав цемента ШК положительно влияет на прочность: установлено, что при введении 5 мас. % ШК ранняя прочность увеличивается на 3,3 % относительно контрольного цемента. Данный эффект объясняется образованием дополнительного количества гидросилика-

тов и гидроалюминатов кальция при введении ШК в состав цемента. См. рисунок 1. Таким образом можно сохранить активность цемента при уменьшении доли клинкера в составе цемента.

Нормативная документация по производству цемента не предусматривает использование ШК. В связи с чем целесообразна разработка стандарта на минеральные добавки для цемента,

что позволит расширить номенклатуру добавок для цемента ввиду истощаемости минеральных ресурсов, а также установит критерии оценки качества для них. Для таких материалов, как ШК, можно выделить отдельный, новый вид минеральных добавок для цемента – реакционноактивный.

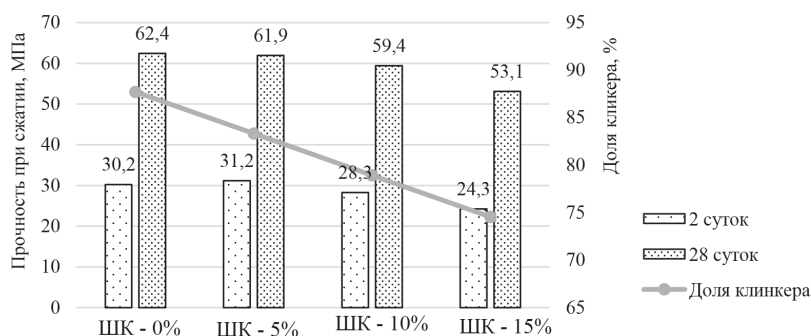


Рис. 1. Прочность при сжатии модельных цементных смесей на основе ЦЕМ I и разном соотношении ШК

Список литературы

1. Watari T., Cabrera Serrenho A., Gast L. et al. Feasible supply of steel and cement within a carbon budget is likely to fall short of expected global demand // *Nat Commun* 14, 7895 (2023). – <https://doi.org/10.1038/s41467-023-43684-3>.
2. Дюдкин Д.А. Производство стали. Том 1. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки [Текст]: монография / Д.А. Дюдкин, В.В. Кисиленко. – М.: Тепло-техник, 2008. – 528 с.

ДОБАВКИ-МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТА

А. В. Урбанов

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

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

125047, г. Москва, ул. Миусская д. 9

andreiusurb@gmail.com

Современные технологии строительства позволяют в достаточно короткие сроки воздвигать различные здания, сооружения, конструкции. Одним из распространенных и незаменимых строительных материалов на сегодняшний день является бетон. При производстве самого важного компонента бетона – цемента ежегодно в атмосферу выбрасывается более 7 % от общего количества выделяемого углекислого газа в мире [1]. CO_2 получается при процессе обжига сырьевых компонентов, которые благодаря химическим реакциям превращаются в клинкер.

Снижение клинкерного фактора – одна из основных задач цементной промышленности.

Современная тенденция направлена на замещение части клинкера различными активными минеральными добавками (АМД): шлаки металлургической промышленности, известняки, пуццоланы, золы, а также термоактивированные глины [2–3]. Однако, введение АМД может снижать активность цемента, что негативно скажется на прочности бетонной конструкции. Одним из решений данной проблемы может служить применение специальных химических добавок (модификаторов свойств), которые способны

вступать в химические реакции с клинкерными минералами во время гидратации, тем самым увеличивая активность цемента. Такие соединения нашли широкое применение при производстве цемента и следует изучить их в качестве индивидуальных добавок для бетонных смесей.

В работе изучалось влияние различных химических соединений на свойства цемента ЦЕМ I 42,5 Н таких как: триэтаноламин технический 85 % (ТЕА), триизопропаноламин 85 % (ТИПА), диизопропаноламин 85 % (ДЭИПА) и меласса.

При введении в состав ТЭА в количестве 0,01–0,03 % от массы цемента наблюдается увеличение прочности при сжатии в возрасте 1 и 7 сут. Это связано с тем, что ТЕА ускоряет превращение C_3A в гексагональные гидроалюминаты кальция, а последние в кубический гексагидрат. Ускоряется также образование этtringита. Дальнейшее увеличение содержания добавки приводит к снижению показателей прочности, которое объясняется образованием более высокоосновных гидросиликатов кальция, замедлением гидратации C_3S и формированием более пористой структуры цементного камня.

Введение ТИПА позволяет увеличить конечную прочность цемента на 5 МПа по сравнению с бездобавочным составом. Это объясняется тем, что с 3 суток твердения ТИПА начинает влиять на степень гидратации C_3S , тем самым повышая конечную прочность цемента.

Введение в состав цемента ДЭИПА позволяет повысить прочностные характеристики цемента на всех этапах твердения. Так, при введении до 0,05 % ДЭИПА происходит увеличе-

ние прочности на 1 сутки твердения с 15,1 до 16,5 МПа. В возрасте 28 суток образцы цемента в присутствии ДЭИПА до 0,07 % характеризуются аналогичной или чуть большей прочностью. Предполагается, что положительный эффект от изопропилового радикала (часть ТИПА) компенсирует негативное воздействие от этилового радикала (часть ТЭА).

Изучено влияние мелассы на свойства цемента. В связи тем, что в составе мелассы содержится большее количество веществ с гидроксильными группами, которые способствуют замедлению процессов схватывания и твердения, то можно выделить следующее: прочностные характеристики на начальных этапах гидратации в возрасте 1 сут. получаются ниже, чем для бездобавочного состава; в возрасте 7 суток составы, содержащие мелассу, имеют большую прочность, чем бездобавочный состав; в возрасте 28 суток также наблюдается повышение прочностных характеристик для всех образцов, содержащих применяемую добавку. Так, наибольшей прочностью 52,5 МПа характеризуется состав, содержащий 0,1 % мелассы.

Таким образом, было определено, что в зависимости от применяемой дозировки, химические вещества по-разному влияют на процессы структурообразования и гидратации цементного вяжущего. Так, применение ТЭА и ДЭИПА позволяет увеличить раннюю прочность цемента, в то время как применение ТИПА и мелассы влияет на конечную прочность исследуемого вяжущего.

Список литературы

1. Supriya, Chaudhury R., Sharma U., Thapliyal P.C., Singh L.P. // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – V. 417. – P. 456–470.
2. Dmitrieva E., Potapova E. // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 38. – № 4. – P. 1663–1668.
3. Korchunov I., Dmitrieva E., Potapova E., Sivkov S., Morozov A. // *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*. – 2022. – 19 (4). – P. 1–9.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА ПРОЦЕСС ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ТЕТРАФТОРИДОМ УГЛЕРОДА И ГЕКСАФТОРИДОМ СЕРЫ

А. О. Ушаков^{1,2}, В. М. Илекис², А. В. Муслимова², П. Б. Молоков²

Научный руководитель – д.х.н., профессор отделения ядерно-топливного цикла И. И. Жерин¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034, г. Томск, пр. Ленина, 30

²Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»
636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65
1alexander6@mail.ru

Настоящая работа проводилась с целью определения подбора оптимального режима проведения хроматографического анализа фторсодержащих газов высокой чистоты на примере тетрафторида углерода (CF_4) и гексафторида серы (SF_6).

В данный момент одним из актуальных направлений в разработке и конструировании высоковольтных распределительных устройств и других электронных компонентов является использование фторсодержащих газов. Это обусловлено большим количеством преимуществ оборудования, в основе которого лежит их применение [1]. При этом необходимо проведение тщательного контроля по анализируемому компоненту, так как фторсодержащие газы, выпускаемые различными предприятиями химической отрасли, могут содержать примеси, присутствие которых будет негативно сказываться на процессе эксплуатации оборудования.

Определение оптимального температурного режима позволяет добиться лучшей разделяемости компонентов в смеси газов, так как газы имеют различные скорости движения по хроматографической колонке ввиду разницы в их температуре кипения [2–5].

В ходе проведенных экспериментов исследовано влияние, оказываемое изменением тем-

пературного режима работы хроматографических колонок при анализе двух газовых смесей методом ГХ, имеющих в своем составе такие газы, как водород (H_2), аргон (Ar), кислород (O_2), азот (N_2), метан (CH_4), окись углерода (CO), углекислый газ (CO_2) и тетрафторметан (CF_4), диоксид азота (N_2O), гексафторид серы (SF_6).

В качестве основного устройства при проведении экспериментов и анализов методом ГХ выступал газовый хроматограф «Кристалл 5000.2», оборудованный специальными клапанами для автоматического ввода пробы и блоком захлаживания.

В процессе исследований применялись капиллярные колонки двух типов: CR-Q-BOND PLOT 30 м × 0,53 мм × 20 мкм (CR-Q) и CR-Msieve 5 Å 30 м × 0,53 мм × 50 мкм (CR-M) производства ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК». При проведении экспериментов изменялся только температурный режим работы колонок в интервале от -5°C до $+40^\circ\text{C}$. Газом носителем выступал гелий (He), подача которого осуществлялась с расходом 7 мл/мин. В качестве детектирующего устройства использовался пульсирующий разрядный детектор (ПРД).

Анализ результатов проведенных экспериментов показал, что с увеличением температуры происходит смещение времени удерживания в

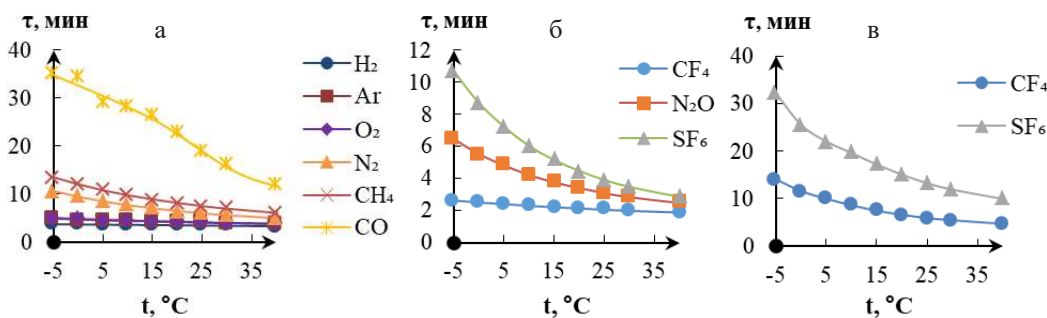


Рис. 1. Графики зависимости времени удерживания от температуры
а, в – при совместном использовании колонок CR-Q и CR-M; б – при использовании колонки CR-Q

сторону его уменьшения. Различия в динамике изменения времени удерживания при варьировании температурными диапазонами отображены на рис. 1.

Приведенные графики позволяют сделать вывод о том, что при данных условиях эксперимента гексафторид серы подвержен наибольшему влиянию температуры при проведении хроматографического разделения методом ГХ.

Список литературы

1. Зацаринная Ю.Н., Нурмеев Т.А. Преимущества эксплуатации комплектных рас-
пределительных устройств с элегазовой
изоляция // Вестник Казанского техно-
логического университета. – 2014. – Т. 17. –
№ 22. – С. 129–130.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографи-
ческая идентификация загрязнения воздуха,
воды и почвы. Практическое руководство. –
СПб. : ТЕЗА, 1999. – 624 с.
3. Руководство по газовой хроматографии //
Пер. с нем. под ред. А.А. Жуховицкого – М. :
Мир, 1969. – 503 с.
4. Конюхов В.Ю. Хроматография. – Санкт-Пе-
тербург : Лань, 2012. – 224 с.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЛЕЙ С ИЗМЕНЯЕМЫМИ УСЛОВИЯМИ

В. С. Федоров, Д. С. Токарев

Научный руководитель – к.х.н., доцент Э. С. Романенко

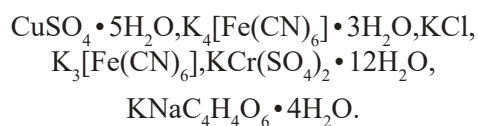
Национально исследовательский Томский политехнический университет
vsf23@tpu.ru

На данный момент, выращивание монокристаллов высокого качества является сложной инженерной проблемой требующего комплексного подхода к ее решению. В основном кристаллы выращивают из растворов и из расплавов. При выращивании из расплавов чаще всего используют методы: Вернейля, Чохральского.

Одной из основных частей таких установок является кристаллизационное оборудование, которое обеспечивает стабильность температуры, контроль раствора и его давления, а также равномерность распределения частиц в растворе. Кристаллизационное оборудование может быть выполнено в виде специальных кристаллизаторов или биореакторов, в которых создаются оптимальные условия для роста монокристаллов. Важной частью установок являются также системы контроля и автоматизации, которые обеспечивают мониторинг и регулирование всех параметров процесса выращивания. Такие системы включают в себя датчики температуры, давления, pH-уровня раствора и других параметров, а также программируемые логические

контроллеры, которые позволяют контролировать работу установок и производить необходимые настройки. В этой работе осуществлено выращивание монокристаллов за счет испарения растворителя с введением ряда улучшений и воздействия внешних факторов: Использования метода паразитного наращивания с добавлением кристалла протектора, а также выращивание монокристаллов в сильном однородном магнитном поле. Для проведения опытов впоследствии была сконструирована установка, для выращивания монокристаллов с протектором и внешним испарителем.

Выращивание осуществлено из следующих солей:



Установка для выращивания монокристаллов, представляющая собой емкость, с широким горлом, снабженным термостатом и внешним испарителем с улавливанием побочных поверх-

ностных кристаллов. В процессе испарения воды с поверхности воронки и образования центров кристаллизации на поверхности испарителя кристаллы достигая определенной массы опускаются на дно уловителя и попадают в ловушку не представляя опасности для роста основного монокристалла. С помощью термостата осуществляется контроль температуры раствора, в целях сохранения качества роста монокристалла.

При выращивании в однородном магнитном поле дипольного постоянного магнита парамагнитных солей наблюдается искажение кристаллической решетки выращиваемого монокристалла. Влияние магнитного поля на процесс выращивания кристаллов. Магнитное поле может оказывать влияние на динамику процесса выращивания кристаллов, влияя на скорость роста, ориентацию кристаллической решетки, структуру и свойства получаемого материала.

Магнитное поле может приводить к формированию специфических структур кристаллов, таких как доменные структуры, а также изменить оптические и другие свойства выращиваемых кристаллов. Например, внесение магнитного поля может помочь уменьшить дефекты в кристаллической решетке и улучшить оптические свойства материала.

Использование монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, а так же исследование составов различных рентген и ультрафиолетовых люминофоров. Основная задача исследования рентген-люминофоров заключается в определении их структурного и физико-химического состава, а также выявлении возможных способов их синтеза и улучшения светоизлучающих свойств. Для этого используются различные методы анализа, включая рентгеноструктурный анализ.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$

В. В. Холодова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Д. И. Вершинин

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9
veronika.holodowa@mail.ru

Для создания изделий микроэлектроники используется технология низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC), позволяющая миниатюризировать компоненты, используя материалы с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ_r от 20 до 50 [1]. Перспективным для LTCC является соединение $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, обладающее $\epsilon_r = 25,6$. Однако данное соединение имеет высокую температуру спекания 1075 °С, что не удовлетворяет требованиям в технологии LTCC [2]. Целью работы является получение керамики на основе $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ с температурой спекания менее 961 °С, $\epsilon_r \geq 18$ для микроэлектроники.

Методика синтеза соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ изложена в работе [3]. Для активации спекания керамики в работе использовали эвтектическую добавку в системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$. Исходными материалами для эвтектики служили Li_2CO_3 , ZnO , H_3BO_3 квалификации не ниже «хч». Порошки смешивали по мокрому способу в валковой мельнице. После сушки и дезагрегации

шихту подвергали расплавлению при температуре 950 °С с последующей грануляцией. Затем материал повторно измельчали, высушивали и дезагрегировали. Порошок $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ смешивали с 5, 10 и 15 мас. % спекающей добавки по мокрому способу, а после введения связки образцы формовали полусухим прессованием в виде дисков при 100 МПа. Отформованные образцы обжигали при температурах 850, 900 и 950 °С при конечной выдержке 2 ч. Результаты определения структурных и диэлектрических свойств образцов после обжига представлены в табл. 1. Микроструктура керамики, содержащей добавку в различной концентрации и полученная при 950 °С, представлена на рис. 1.

Увеличение температуры обжига и концентрации добавки позволяет повысить плотность и снизить пористость за счет активации процесса спекания. При этом диэлектрические свойства улучшаются при увеличении концентрации добавки от 5 до 10 мас. %, а при 15 мас. % немного

ухудшаются, что связано с диэлектрическими свойствами самой добавки.

Микроструктура керамики с 5 мас. % добавки (рис. 1, а) является неравномернoзернистой. Размер кристаллов составляет 0,5–8,1 мкм, что связано с активной рекристаллизацией. Увеличение содержания добавки позволяет ограничить рост кристаллов. Так, при концентрации 10 мас. % (рис. 1, б) размер зерен уменьшается и составляет 0,7–2,1 мкм, а при 15 мас. % (рис. 1, в) – составляет 0,4–2,8 мкм.

Таким образом, введение эвтектики $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ способствует получению плотной керамики при температуре ниже 961 °С. При этом наилучшими свойствами среди исследуемых материалов обладает керамика, полученная при 950 °С и содержащая 10 мас. % добавки. Разработанный состав перспективен для использования в LTCC технологии при производстве различных компонентов микроэлектроники.

Таблица 1. Свойства исследуемых образцов

Концентрация добавки	5 мас. %			10 мас. %			15 мас. %		
$T_{\text{обжига}}, ^\circ\text{C}$	850	900	950	850	900	950	850	900	950
$\rho_{\text{ср}}, \text{г/см}^3$	2,33	2,54	2,69	3,01	3,13	3,15	2,87	3,14	3,15
$P_0, \%$	37,3	30,3	22,9	11,2	2,9	0,8	10,5	2,2	0,7
ε_r	1,8	2,3	2,6	10,1	19,4	20,2	8,1	19,9	19,8
$\text{tg } \delta$	0,060	0,048	0,028	0,053	0,021	0,015	0,046	0,033	0,018

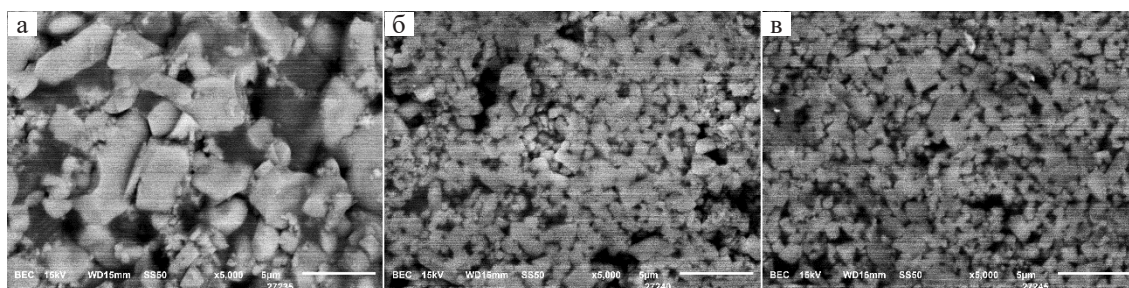


Рис. 1. Результаты СЭМ при увеличении 5000 $\times$ образцов после обжига при 950 °С с концентрацией добавки: а) 5 мас. %, б) 10 мас. %, в) 15 мас. %

Список литературы

1. Sebastian M.T. *Dielectric materials for wireless communication*. – Elsevier Science, 2008. – 688 p.
2. George S. *et al. Synthesis and microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q, $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ ($A = \text{Mg}, \text{Zn}$) ceramics* // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – V. 93. – № 8. – P. 2164–2166.
3. Поскотинова А.М., Шургая Н.С., Холодова В.В., Веришин Д.И. Получение монофазных порошков $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ заданного гранулометрического состава // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2023. – Т. 37. – № 5. – С. 160–163.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВЫХ ПОРОД

А. О. Чернышов

Научный руководитель – к.т.н., доцент НОЦ Кижнера Н. А. Митина

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30

tpu@tpu.ru

Производство вяжущих веществ является одним из самых крупнотоннажных производств в мире. Наибольшее распространение на сегодняшний день получил портландцемент. Основным сырьём для его производства являются известняк и глина, однако совместное их залегание в достаточном количестве встречается не всегда. Поэтому разработка однокомпонентного вяжущего вещества из широко встречающегося сырья является актуальной задачей.

Известны однокомпонентные вяжущие на основе оксида магния. Магнезиальные вяжущие производятся из карбонатов или гидроксидов магния, крупные месторождения которых встречаются редко. Намного шире на территории России представлены силикаты и гидросиликаты магния. Наибольший интерес из них представляют серпентиниты. Разработки по получению вяжущих веществ из серпентинитов были и ранее, однако недостатки полученного вяжущего препятствовали его широкому распространению. Поэтому целью данной работы является поиск оптимального способа получения вяжущего вещества из серпентинитовых пород.

Для придания вяжущих свойств вещество необходимо активировать, т.е. перевести в метастабильное состояние, в котором материал мог бы активно взаимодействовать с водой с образованием прочного камневидного тела. Известны различные способы активации, в данной работе были освоены следующие из них: механическая, термическая и химическая. Серпентиниты Сахалина и Южного Урала с содержанием минералов группы серпентина 97,11 и 83,88 % соответственно были измельчены до полного прохождения через сито № 05 и обожжены в диапазоне температур от 650 °С до 850 °С. Было исследовано тепловыделение процесса гидратации продуктов обжига и различных жидкостей затворения. В качестве жидкостей затворения были использованы вода, растворы хлорида и бикарбоната магния. Серпентинитовый цемент-

ный камень, полученный отвердеванием смеси обожжённых серпентинитов и жидкостей затворения, был исследован на прочность и водостойкость.

Установлено, что оптимальной температурой обжига является 750 °С. При этой температуре тепловыделение гидратации, установленное с помощью метода микрокалориметрии, достигает максимального или близкого к нему значения для всех жидкостей затворения. Пикнометрическая плотность обожжённых порошков составляет 2,73 г/см³ и 2,75 г/см³ для серпентинитов Сахалина и Урала соответственно, а удельная поверхность этих материалов 6 и 16 м²/г. Фазовый состав, определённый методом РФА, представлен силикатами магния переменного состава; в пробах Уральского серпентина имеется периклаз.

Образцы полученного серпентинитового цементного камня обладают невысокой плотностью (1,4–1,51 г/см³) и большой открытой пористостью (21,91–31,90 %). Усадка камня не превышает 10 %. Предел прочности на сжатие для Сахалинских и Уральских образцов невысоок и составляет 0,72–0,85 и 1,80–3,80 МПа для разных жидкостей затворения соответственно. При твердении образцов под слоем жидкости их прочность возрастает в 2–4 раза. Максимальные полученные значения составляют 2,71 МПа для Сахалинского образца и 8,14 МПа для Уральского. Жидкость затворения в обоих случаях – раствор бикарбоната магния с концентрацией 10,3 г/л. Все образцы являются водостойкими.

Таким образом, была установлена возможность получения гидравлического водостойкого вяжущего вещества умеренной прочности из серпентинитов. Наиболее целесообразно получать серпентинитовое вяжущее обжигом горной породы при 750 °С, а в качестве жидкости затворения использовать раствор бикарбоната магния.

Список литературы

1. Худякова Л.И. Перспективы использования магнийсиликатных горных пород в производстве строительных материалов / Л.И. Худякова, О.В. Войлошников, Б.Л. Нархинова // *Строительные материалы*. – 2006. – № 12. – С. 44–45.
2. Новые функциональные вяжущие материалы на основе серпентинита / Н.Ф. Фёдоров [и др.] // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2022. – № 62. – С. 45–49.

ТЕРМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПЛАВЛЕНИЯ БРОМИДА ЭРБИЯ (III) ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДВУХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ: ДСК И ДТА

Е. Г. Чумачкова, Ю. В. Бендре

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Ф. Горюшкин

Сибирский государственный индустриальный университет

654007, Россия, Кемеровская обл., Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42

koax@sibsiu.ru

Предварительные результаты, по исследованию методами ДТА и ДСК образцов безводного ErBr_3 , приведены нами в [1, 2]. В настоящей работе они (табл. 1) дополнены новыми экспериментальными данными, заново обработаны с учётом рекомендаций [3, 4] и обсуждены.

Экспериментальная часть

ДСК с пластиной-сенсором. Измерения проводили на приборе TG-DSC-1600°C Labsys Evo-gas option (SETARAM instrumentation) с ДСК-сенсором в форме пластины. Порошки солей в сухом боксе помещали в алундовый тигель,

Таблица 1. Результаты ДСК и ДТА-измерений образцов ErBr_3

№ ДСК-кривой	Масса образца, м, мг	Нагревание		Охлаждение	
		T_m , К; МПТШ 68	$\Delta_m H^\circ$, кДж/моль	T_m , К; МПТШ 68	$\Delta_m H^\circ$, кДж/моль
1-1	94,40	1191,9	35,43	1191,1	53,07
1-2	94,40	1190,6	42,90	1190,0	53,27
2-1	107,81	1189,7	33,90	1183,2	47,85
2-2	78,06	1190,4	31,23	1185,0	35,05
2-3	94,38	1190,5	34,42	1185,8	37,98
2-4	79,60	1190,3	31,94	1186,3	37,04
3-1	81,30	1191,1	34,61	1186,5	36,66
3-2	68,70	1190,9	33,56	1186,4	37,77
3-3	116,06	1190,9	38,76	1182,7	56,41
3-4	71,23	1190,2	33,35	1186,5	34,39
4-1	87,76	1186,1	37,16	1183,3	44,10
4-2	88,44	1185,5	30,54	1179,5	31,46
3-5	82,32	1187,8	38,93	1185,5	49,12
3-6	74,82	1185,7	33,06	1184,4	36,97
4-3	73,67	1186,7	28,41	1183,2	29,60
2-5	55,80	1175,4	25,00	1176,0	26,30
2-6	86,00	1186,9	43,10	1185,3	52,76
3-7	85,11	1186,7	31,96	1186,1	32,36
Ср.зн. $P = 0,95$; $f = 18$		$1188,2 \pm 1,9$	$34,4 \pm 2,3$	$1184,8 \pm 5,8$	$40,7 \pm 4,6$

Окончание таблицы 1

№ ДТА-кривой	Масса образца, м, г	Нагревание		Охлаждение	
		T _m , К; МПТШ 68	$\Delta_m H^\circ$, кДж/моль	T _m , К; МПТШ 68	$\Delta_m H^\circ$, кДж/моль
1-1-1	1,4645	1185,2	41,37	1203,9	22,16
1-1-2	1,4645	1181,8	24,54	1205,6	19,91
2-1-1	0,8931	1202,2	39,3	1210,7	31,68
2-1-2	0,8931	1195,4	35,62	1210,7	35,96
2-1-3	0,8931	1195,4	35,10	1203,9	34,60
3-1-1	1,2005	1188,6	19,81	1205,6	16,10
3-1-2	1,2005	1185,2	17,62	1205,6	15,03
3-1-3	1,2005	1195,4	17,61	1205,6	14,73
4-1-1	1,1241	1205,6	33,72	1217,5	24,18
4-1-2	1,1241	1205,6	30,79	1215,8	27,25
4-1-3	1,1241	1214,1	29,74	1217,5	27,23
4-2-1	0,8494	1212,4	43,46	1212,4	35,67
4-2-2	0,8494	1207,3	36,50	1209,0	34,90
4-2-3	0,8494	1212,4	44,26	1209,0	34,31
Ср. зн. P = 0,95; f = 14		1199,0±6,4	32,1±5,3	1209,5±2,8	26,7±4,6

диаметром 5 мм и высотой 11 мм и закрывали крышкой. Тигель-эталон оставался пустым. Нагревание и охлаждение проводили со скоростью 15 К/мин в среде Ar.

ДТА. ДТА-кривые ErBr_3 записывали на дериватографе Паулик, Паулик, Эрдей со скоростью нагревания и охлаждения 10 К/мин при чувствительности ДТА 1/5. На спаи термопар устанавливали вакуумированные с коническим дном кварцевые сосуды с веществом ErBr_3 (образец) и Al_2O_3 (эталон). Следовали рекомендациям ИСТА [4].

Обсуждение результатов

Совместная обработка результатов по энтакпийям (нагревание + охлаждение) в каждом из методов анализа – неприемлема, так как в ДСК данные охлаждения выше, а в ДТА, наоборот, ниже. И совместная обработка приводит к расхождению результатов. Данные же нагревания в обоих методах хорошо совпадают. Рекомендуемые для использования величины: $\Delta_m H^\circ(\text{ErBr}_3) = 34,4 \pm 2,3$ кДж/моль; $T_m(\text{ErBr}_3) = 1190 \pm 2$ К; $\Delta_m S^\circ(\text{ErBr}_3) = 28,9 \pm 2,0$ Дж/моль • К.

Список литературы

1. Горюшкина Ю.В., Зенцова С.В., Тираков Г.М., Борщевская Г.Л., Горюшкин В.Ф.. Синтез и термические константы плавления бромида эрбия (III) // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отдел металлургии: Сб.науч.тр. Вып.25: Сибирск. государств. индустр. университет. – Новокузнецк, 2010. – С. 9–14.
2. Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных, 15–19 мая 2023 г. – Томск : Издательство ТПУ, 2023. – Т. 1. – С. 466–467.
3. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. – Москва : Лаборатория химического факультета МГУ. – 2009. – 42 с.
4. Шестак Я. Теория термического анализа. – М. : Мир, 1987. – С. 318.

КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 5–6 ГРУПП КАК КОМПОНЕНТЫ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. В. Шамшурин, М. А. Михайлов, М. Н. Соколов

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН)
630090, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, дом 3
shamshurin@niic.nsc.ru

Октаэдрические галогенидные кластеры металлов 5–6 группы изучаются уже около века и продолжают привлекать внимание ученых как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Эти соединения представляют собой октаэдр из шести атомов металла M_6 ($M = Nb, Ta, Mo, W$), окруженного двенадцатью (для Nb и Ta) или восемью (для Mo и W) мостиковыми атомами галогена X. Апикальные позиции у вершин октаэдра могут замещаться различными донорными лигандами L, формируя дискретные структуры $[\{M_6X_{12}\}L_6]^z$ ($M = Nb, Ta$) и $[\{M_6X_8\}L_6]^z$ ($M = Mo, W$).

Изменение металлоостова $\{M_6\}$ и состава кластерных ядер $\{M_6X_y\}^{n+}$ ($M = Nb, Ta, Mo, W$; $X = Cl, Br, I$; $y = 8, 12$) в октаэдрических кластерах может существенно повлиять на люминесцентные, фотокаталитические, электрохимические, магнитные характеристики новых соединений. На данном этапе наших исследований были изучены подходы достройки малых кластеров до октаэдрических на примере $(Bu_4N)[W_5Br_{13}]$ [1]. Получены $(Bu_4N)[W_5OBr_{13}]$ (Рисунок 1), $(Bu_4N)_2[W_5(COH)Br_{13}]$ (с координацией протонированного оксида CO).

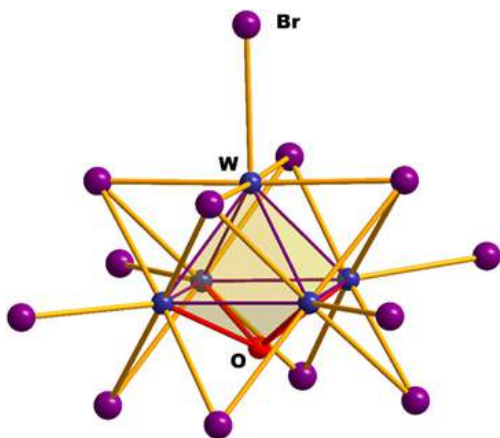


Рис. 1. Строение кластерного аниона $[W_5OBr_{13}]^-$

С помощью масс-спектрометрии показана принципиальная возможность получения гетерометаллического октаэдрического кластера $(Bu_4N)_2[W_5(Fe)Br_{14}]$. Восстановлением галогенидов молибдена и тантала получены новые гетерометаллические октаэдрические бромидные кластерные комплексы $(Bu_4N)_2[\{Mo_5Ta\}Br_8Br_6]$ и $(Bu_4N)_2[\{Ta_5Mo\}Br_{12}Br_5Cl]$ с различными типами кластерных ядер – в зависимости от преобладания металла 5 или 6 группы в металлоостове $\{M_6\}$, подобраны условия получения индивидуальных фаз.

Ранее нами был синтезирован полный ряд цианогалогенидных кластеров $[M_6X_{12}(CN)_6]^z$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) [2]. В рамках текущего исследования обнаружено, что кластеры ниобия и тантала люминесцируют в ближнем ИК-диапазоне.

Получено и охарактеризовано семейство фторгалогенидных кластеров $(Alk_4N)_x[M_6X_{12}Cl_6]$ и $KCs[M_6X_{12}F_6]$ ($Alk = Me, Et, Bu$; $M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$, $x = 2, 3, 4$), среди которых фторобромиды являются парамагнитными – стабилизируется 15-электронное состояние. Показана склонность этих соединений к двухэлектронному окислению. Таким образом, имеется полный набор степеней окисления (2+, 3+, 4+) в рамках одного семейства. Соединения охарактеризованы с помощью РСА, ИК-спектроскопии и ЭПР.

Фотолиз подкисленных водных растворов кластера тантала $\{Ta_6Br_{12}\}^{2+}$ в присутствии метанола приводит к выделению водорода, что может быть использовано для разработки новых систем фотокаталитического расщепления воды. Оптимальной комбинацией (с точки зрения выхода H_2 и устойчивости кластера) оказалось сочетание метанола и HBr. Были найдены оптимальные концентрации MeOH и HBr, которые составляют 4,83 и 0,7 моль/л, соответственно. Увеличение концентрации кислоты вызывает выпадение кластера в осадок с одновременным снижением выделения водорода. Выход H_2 составил 442 мкмоль/г·ч. На данный момент, это самая высокая производительность в реакции выделения водорода (HER – hydrogen evolution reaction), достигнутая на материалах на основе соединений тантала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 24-23-00397).

Список литературы

1. Ströbele M., Meyer H.J. // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2012. – Vol. 38. – № 3. – P. 178–182.
2. Shamshurin M., Gushchin A., Adonin S., Benassi E., Sokolov M. // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61 (42). – P. 16586–16595.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ЭКСТРУЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИЙ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Ш. М. Шарафеев, О. В. Казьмина, В. А. Кутугин, А. В. Губанов, А. В. Меженин, Г. В. Полушин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
sharafeev@tpu.ru

В настоящее время в технологии огнеупоров активно внедряются и исследуются различные методы 3D-печати [1, 2], в т. ч. метод DIW (Direct Ink Writing), сущность которого заключается в экструзии материала через печатающую головку, движущуюся по заданной траектории в трехмерном пространстве. Проблемы в данной области связаны с противоречивыми требованиями по реологическим и структурно-механическим характеристикам материалов для печати, которые, с одной стороны, должны обладать достаточно высокой текучестью, но, с другой стороны, должны иметь невысокую усадку при сушке и обжиге для предотвращения появления внутренних напряжений и дефектов в готовом изделии.

Перспективным материалом для 3D-печати огнеупоров являются высококонцентрированные вяжущие суспензии (ВКВС) на основе кварцевого стекла, которые обладают низкой вязкостью при высоком (85–90 % мас.) содержании твердой фазы. Большинство исследований в области применения ВКВС касаются вопросов их применения в технологии литья или виброзаливки огнеупоров и керамики, вследствие чего актуальным является изучение реологических свойств данных систем с точки зрения их применения в 3D-печати методом экструзии.

Целью данного исследования являлось установление реологических особенностей поведения ВКВС в присутствии кристаллических наполнителей различного гранулометрического состава, а также изучение их экструзионной способности.

Суспензии кварцевого стекла с влажностью 20 % готовили путем мокрого помола трубок

кварцевого стекла (99,5 % SiO_2) до полного прохождения через сито с размером ячейки 63 мкм. При помоле в суспензию вводился поливиниловый спирт в количестве 5 % от массы воды для придания композициям более высокой пластичности. В качестве огнеупорного наполнителя был использован оксид кремния квалификации «ч.», преобладающий размер частиц 0,2–0,5 мм. Оксид кремния подвергался измельчению и фракционированию на наборе сит с применением вибростенда. Реологические характеристики суспензии определялись на модифицированном ротационном вискозиметре Brookfield RVDV-II+Pro. Скорость экструзии композиций определялась на стенде по поршневой экструзии при давлении 45 кПа с использованием набора фильер различной геометрической конфигурации.

Было установлено, что реологические кривые композиций на основе ВКВС с нефракционированным кварцевым наполнителем описываются законом Гершеля-Балкли и представляют собой жидкости со слабовыраженной дилатансией. Использование измельченного наполнителя (с размером частиц менее 150 мкм) для приготовления композиций приводит к образованию дилатантных суспензий (индекс поведения потока при этом увеличивается до значений 1,5–1,6). Фракционирование наполнителя для получения композиций позволяет снизить их эффективную вязкость при использовании средней и крупной (0,250–0,315 мкм и 315–500 мкм соответственно) фракций, однако при этом значительно увеличивается время их затвердевания даже при термообработке при 70–110 °С. Введение фракции мелких размеров (0,125–0,250 мкм) позволяет добиться разумного компромисса между

относительно низкой вязкостью композиции и скоростью их твердения, однако при этом наблюдается значительное (в 1,5–2,0 раза) снижение прочностных характеристик обожженных материалов вследствие образования более пористой микроструктуры по сравнению с огнеупорами с крупными наполнителями.

Скорость экструзии композиций с нефракционированным наполнителем закономерно увеличивается с увеличением диаметра сопла и уменьшается с увеличением содержания наполнителя в композиции. Композиции с мелкодис-

персным (менее 150 мкм) наполнителем имеют низкую скорость экструзии вследствие высокой их дилатансии. Композиции с крупным наполнителем практически не подвергаются экструзии, поскольку при приложении к ним давления происходит его расслоение вследствие фильтрации наиболее подвижной частиц суспензии через крупные частицы наполнителя.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00471).

Список литературы

1. *Ordonez E. // Materials and Design, 2022. – V. 217. – P. 110617.*
2. *Chen R. // J. Eur. Cer. Soc. – 2023. – V. 43. – № 15. – P. 7196–7204.*

ПЕРСПЕКТИВЫ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ В ОБЛАСТИ БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЫ

М. А. Шестопалов, А. А. Иванов, Ю. А. Воротников, Н. А. Воротникова, Т. Н. Позмогова

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
shtopy@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы с общей формулой $[\{M_6X_8\}L_6]^n$, где М – Мо, W или Re; X – галоген или халькоген, L – терминальный п-донорный лиганд, представляют собой металлические агрегаты нанометрового размера с расстояниями металл-металл, равными таковым между атомами в самих металлах. Таким образом, электронная плотность делокализована внутри всего металлического ядра кластерного комплекса. Такая структура является стабильной благодаря восьми прочно связанным внутренним лигандам (X). Дополнительно каждый атом металла координирован одним терминальным лигандом L, который может быть органической или неорганической природы.

С момента открытия люминесцентных свойств $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ в начале 80-х годов основное внимание было обращено на синтез комплексов M_6 со схожими фотофизическими свойствами. Фактически, при возбуждении светом от УФ до зеленого такие соединения фосфоресцируют в красной/ближней инфракрасной области спектра с микросекундными временами жизни, квантовыми выходами, которые могут достигать почти 100 % и характеризующуюся широкой полосой эмиссии. Такой эффект обусловлен нали-

чием долгоживущих возбужденных триплетных состояний. Триплетные состояния взаимодействуют с молекулярным кислородом, что приводит к тушению красного излучения и образованию синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ с высокими квантовыми выходами.

Эти уникальные фотофизические свойства привели к широкому спектру применений: от преобразователей солнечного света для фотоэлектрических элементов до люминесцентных жидких кристаллов. В частности, в последние годы были приложены огромные усилия для исследования таких соединений в биомедицинских областях, включающих фотодинамическую терапию онкозаболеваний или фото-индуцированную инактивацию болезнетворных микроорганизмов (вирусов, бактерий и грибов).

Так, к примеру, включение таких кластерных комплексов в кислород-проницаемые органические полимерные матрицы по типу фторопластов или полиуретанов позволяет получить пленочные материалы, обладающие присущими кластерным комплексам свойствами – фосфоресценция и способность фотосенсибилизировать продуцирование синглетного кислорода,

что придает таким материалам противомикробные свойства.

Иммобилизация кластерных комплексов на натуральных или синтетических тканях также приводит к формированию самостерилизующихся тканей, способных бороться с бактериями, грибами и вирусами при их контакте.

Включение таких фотоактивных кластерных комплексов в наноразмерные частицы, такие как SiO_2 или полиуретаны, открывает возможность их исследования в иной области. Такие наноразмерные объекты, способные продуцировать синглетный кислород могут стать новым классом фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкозаболеваний. Исследования их темновой и фотоиндуцированной цитотоксичностей показали их высокий потенциал в данной области.

С другой стороны, наличие тяжелых элементов таких как металлы и галогены (Br, I) или халькогены (Se, Te) в составе кластерных комплексов позволяет создать на их основе новый класс рентгеноконтрастных препаратов

для ангиографии и компьютерной томографии. К примеру, было показано, некоторые кластерные комплексы с фосфиновыми лигандами (трис-(2-карбоксиэтил)-фосфин и его производные) обладают высокой электронной плотностью и, как следствие, высокой рентгеновской контрастностью, низкой цитотоксичностью, и низкой острой токсичностью для мелких лабораторных животных (мыши, крысы). Контрастные среды на основе таких кластерных комплексов были применены для контрастирования внутренних органов лабораторных крыс.

Таким образом, кластерные комплексы $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ являются чрезвычайно интересными и разносторонними объектами, обладающими набором свойств, которые позволяют рассматривать их как потенциальные агенты для разработки препаратов для биологии и медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 19-73-20109.

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ДЛЯ ПЕЧАТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ ВК 94-1

Е. А. Шпанич

Научный руководитель – к.т.н., м.н.с. Ш. М. Шарафеев

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

eas95@tpu.ru

Перспективным направлением в технологии керамики является формирование изделий путём 3D печати фотополимерными связующими с последующим обжигом и спеканием [1]. Данный метод позволяет достичь более высокой геометрической сложности форм изделий по сравнению с традиционными методами формования, а также избежать затрат, связанных с изготовлением дорогостоящей формовочной оснастки и механообработкой изделий после обжига. Преимущества данного метода особенно актуальны в технологии корундовой керамики, широко используемой при изготовлении диэлектриков для микроэлектроники. Недостатком метода являются сложность получения устойчивых суспензий с заданными свойствами и подбора оптимальных параметров 3D печати.

Цель работы заключается в исследовании реологических свойств суспензий на основе фотополимерной смолы с корундовым наполнителем и подбор оптимальных параметров их 3D печати.

В качестве наполнителя использован молотый спек корундовой керамики ВК 94-1 (94 мас. % Al_2O_3 , 2,76 мас. % SiO_2 , 0,49 мас. % Cr_2O_3 и 2,35 мас. % MnO) с плотностью 3,75 г/см³ и удельной поверхностью 4700 см²/г, в качестве связующего – фотополимерная смола AnyCubic WaterWash Resin+ с пикнометрической плотностью 1,10 г/см³, отверждаемая в диапазоне длин волн от 365 до 405 нм. Выбор данной смолы обусловлен её растворимостью в воде, что облегчает процесс удаления остатков смолы с изделий после печати.

Смешение смолы с наполнителем в количестве от 10 до 50 об. % проводилось с помощью мешалки ES-8400. Определение реологических характеристик фотополимерной смолы и суспензий на её основе производилось на ротационном вискозиметре RVDV-II+ Pro. Обработка экспериментальных данных производилась согласно уравнению (1) степенной модели.

$$\tau = K\gamma^n, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; K – коэффициент консистенции, Па·сⁿ; γ – скорость сдвига, с⁻¹; n – индекс поведения потока.

Индекс поведения потока указывает на ньютоновский ($n = 1$), дилатантный ($n > 1$) или псевдопластичный ($n < 1$) характер течения, а коэффициент консистенции характеризует вязкость жидкости.

По характеру течения чистая фотополимерная смола является псевдопластичной жидкостью ($n = 0,96$), при введении наполнителя характер течения суспензии становится слабодилатантным ($n = 1,03 \div 1,13$) и усиливается при увеличении концентрации наполнителя, что может вызвать затруднения при печати. При увеличении содержания наполнителя с 10 до 50 об. % также наблюдается экспоненциальный рост значения K с 0,1 до 9,8 Па·сⁿ.

Для 3D печати изделий методом DLP использовался 3D принтер Anycubic Photon D2. Напечатанные образцы представляли собой кубы (10×10×10 мм) и цилиндры (10×10 мм). Для печати были выбраны чистая фотополимерная смола (в качестве эталона) и суспензия с содержанием наполнителя 20 об. %, поскольку

при более высокой его концентрации суспензия седиментационно неустойчива, что требует подбора специальных поверхностно-активных веществ, обеспечивающих лучшую адгезию компонентов.

Для отверждения первых слоев изделий достаточно минимального времени засветки 30 с. Необходимое время засветки основных слоев для полного отверждения образцов при печати суспензией составило 6 с, что вдвое больше времени засветки в случае чистой смолы. Средний размер образцов-кубов на основе чистой смолы после печати составил 9,98×9,98×9,87 мм, на основе суспензии – 10,04×10,06×11,69 мм, а при увеличении времени засветки нижних слоев до 50 с – 10,40×10,34×12,27 мм. Наибольшее отклонение от заданных размеров наблюдается в направлении оси, перпендикулярной плоскости печати, что связано с оседанием наиболее крупных частиц керамического порошка.

Предел прочности при сжатии образцов на основе суспензии при минимальном времени засветки нижнего слоя составил 112±17 МПа, при максимальном – 123±16 МПа, что практически не отличается от прочности образцов на основе чистой смолы (119±6 МПа).

Запланированное продолжение исследований в данном направлении включает в себя изучение влияния дисперсности наполнителя на свойства композиций на основе фотополимерных смол; повышение седиментационной устойчивости суспензий для печати за счет введения поверхностно-активных веществ и применения ультразвуковой обработки суспензий.

Список литературы

1. Hussain M.I. // *Int. J. Adv. Man. Tech.* – 2023. – V. 130. – P. 2241–2267.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИНКФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Н. С. Шургая

Научный руководитель – к.т.н., доцент Д. И. Вершинин

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

shurgaya.nikita@yandex.ru

Варисторы используются в приборах и устройствах для защиты от импульсных напряжений за счет образования барьера Шоттки. При этом их электрофизические свойства ре-

гулируются за счет введения оксидов-модификаторов, которые образуют твердые растворы либо вторичные фазы по границам кристаллов ZnO [1, 2]. Представляет интерес возможность

применения неорганических связующих в качестве временной технологической связки (ВТС) для формования варисторов на основе ZnO. Использование таких связующих может позволить формировать вторичную фазу по межзеренным границам оксида цинка и тем самым регулировать электрофизические свойства. Согласно литературным данным [3], в ходе кристаллизации цинкфосфатной связки (ЦФС) образуются различные фосфаты цинка, температуры плавления которых составляют 900–1000 °С.

Цель работы – получение плотной керамики на основе оксида цинка с использованием цинкфосфатного связующего.

В качестве сырьевых компонентов для приготовления ЦФС использовали ZnO (хч) и H_3PO_4 (чда). Для выявления соотношения компонентов, при котором связка стабильна в течение длительного времени получали составы с мольным соотношением $ZnO/P_2O_5 = 0,4; 0,45; 0,5$. Связки изготавливали по общепринятой методике [4]. После приготовления оценивали стабильность связок визуально по прозрачности растворов. Для связки с соотношением 0,4 прозрачность начинает теряться, т. е. происходит кристаллизация продуктов реакции и затвердевание связки, после 5 дней, для связки с соотношением 0,45 – после 7 дней, а для 0,5 – после 5 дней. Таким образом, наиболее технологичен состав ЦФС с соотношением 0,45. После затвердевания связку с соотношением 0,45 подвергали сушке при 200 °С в течение 24 ч для удаления избыточной влаги. Затем определяли состав ЦФС методом ИК-спектроскопии. Согласно полученным результатам, в области 3500–3550 cm^{-1} присутствует пик, соответствующий валентным колебаниям групп OH^- , также колебания свободной воды

наблюдаются в области 1600–1650 cm^{-1} . В области 900–1300 cm^{-1} имеется сильное поглощение, которое свидетельствует о наличии колебаний $\nu_{as} O-PO^-$ и $\nu_s O-PO^-$. В диапазоне 490–740 cm^{-1} поглощение обусловлено колебаниями $\nu_s POP$ и Zn-O.

Образцы керамики на основе ZnO формировали в виде дисков диаметром 25 мм при давлении прессования 100 МПа. В качестве связки использовали ЦФС в количестве 10 мас. %. Обжиг образцов проводили при температурах 1050–1350 °С на воздухе. Рассчитывали относительную линейную усадку $\Delta l/l$ керамики, определяли среднюю плотность ρ_{cp} и открытую пористость P_o методом гидростатического взвешивания (таблица 1).

С повышением температуры обжига с 1050 до 1150 °С значения $\Delta l/l$, ρ_{cp} возрастают, а P_o уменьшается, что свидетельствует об активном спекании керамики. Следует отметить, что ZnO без спекающих добавок спекается лишь при 1300 °С и выше [5]. При дальнейшем повышении температуры обжига до 1250 и 1350 °С при снижении P_o с 5,5 до 4,6 % происходит и снижение ρ_{cp} – с 4,50 до 4,44 г/см³. Снижение плотности в данном случае обусловлено пережогом керамики.

В ходе работы получены керамические образцы на основе ZnO для формования которых использовали ЦФС. Установлено, что использование связки позволяет активировать спекание керамики на основе ZnO в интервале температур 1050–1150 °С. Таким образом, использование цинкфосфатной связки в качестве ВТС перспективно для получения плотной варисторной керамики на основе ZnO.

Таблица 1. Свойства образцов, полученные при разных температурах обжига

Температура обжига, °С	$\Delta l/l$, %	ρ_{cp} , г/см ³	P_o , %
1050	6,3	4,42	7,7
1150	7,9	4,59	5,6
1250	8,1	4,50	5,5
1350	8,3	4,44	4,6

Список литературы

1. Balashov A.B., Golubeva N.P., Skidan B.S. Oxide zinc ceramics for varistors (A Review) // *Glass and Ceramics*. – 1999. – Vol. 56. – № 1–2. – P. 58–60.
2. Скидан Б.С., Маунг Маунг Мьинт. Влияние оксидов металлов на микроструктуру цинковой керамики // *Стекло и керамика*. – 2007. – № 1. – С. 29–31.

3. Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Васильев А.Д. Поведение цинкфосфатной связки при нагревании // *Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов*. – 2019. – С. 175–176.
4. Сычев М.М. *Неорганические клеи*. – Л. : Химия, 1986. – 152 с.
5. Маунг Маунг Мьинт. Дисс. ... канд. техн. наук. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 154 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НА СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТА КАДМИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В. Е. Юркова, Д. С. Токорев

Научный руководитель – к.х.н., Э. С. Романенко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30
vey7@tpu.ru

Вольфрамат кадмия применим во многих отраслях промышленности. CdWO_4 активно используется в ядерной медицине, особенно в позитронно-эмиссионной томографии. Значительные объемы этого вещества используются производителями в качестве индикатора безопасности для рентгеновских систем и систем таможенного досмотра крупногабаритных грузов [1].

Синтез CdWO_4 путем спекания оксида вольфрама (VI) WO_3 и оксида кадмия CdO является энергозатратным. Целью данной работы является синтез вольфрамата кадмия из водных растворов.

По литературным данным были изучены свойства соединений вольфрама (VI). Вольфраматы щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. H_2WO_4 (вольфрамовая кислота) – нерастворима в воде, реагирует с щелочами и раствором аммиака. При подкислении щелочных растворов вольфраматов выпадает белый осадок-вольфрамовая кислота (H_2WO_4) [2, 3].

Экспериментальная часть

Были приготовлены насыщенные водные растворы CdI_2 и $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}$. При смешивании приготовленных растворов образовался белый

осадок и раствор приобрел желтое окрашивание. Далее отфильтровали полученный осадок, а затем высушили его. Фильтрат выпарили при комнатной температуре. Исследовали состав с помощью рентгеновского дифрактометра и определили качественный состав осадка. Так, основными компонентами осадка являются соединения Cd и незначительное количество CdWO_4 . А компонентами сухого остатка фильтрата являются CdI_2 и H_2WO_4 . С помощью качественных реакций исследовали фильтрат и выявили наличие I_2 : проба с крахмалом дала фиолетовое окрашивание; экстракция неполярным растворителем (смесь углеводородов) дала малиновое окрашивание органического слоя. Следовательно, $\text{I}^- (\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}, E^0 = 0,536 \text{ В})$ окисляется до I_2 за счет WO_4^{2-} . А вольфрамат расходуется на окисление $\text{I}^- (2\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{W}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}, E^0 = 0,801 \text{ В})$ [4].

По результатам эксперимента, было предложено провести синтез CdWO_4 в присутствии водного раствора NH_4OH , исходя из водных растворов CdCl_2 и CdSO_4 , для того, чтобы предотвратить расход вольфрамата и восстановление иодида кадмия.

Список литературы

1. *Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра: 1 т.* – М. : Мир, 1985.
2. Каров З.Г., Мохосоев М.В., *Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама*. – Новосибирск ВО «Наука», 1993.
3. Реми Г. *Курс неорганической химии. Том 2*, 1966.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник*, 1991.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИФТОРИДА АЗОТА

М. И. Якубова, А. А. Огнева, В. М. Илекис

Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры ХитМСЭ П. Б. Молоков

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

*636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65
shachnevamr@yandex.ru*

В настоящее время спрос на фторсодержащие газы ежегодно возрастает, в связи с их применением во многих отраслях промышленности, в частности, особое внимание уделяется их использованию при производстве микроэлектроники. Трифторид азота (ТФА) является одним из таких газов, который в основном применяется в качестве реакционного газа в процессах плазмохимического травления металлов в микроэлектронике, а также для очистки камер химического и парофазного осаждения при производстве дисплеев. Применение газа для этих целей занимает более 85 % его производства. Для использования ТФА в микроэлектронике необходимо выполнять главное требование – высокая чистота продукта, а именно более 99,994 %.

В настоящее время в мире существуют различные способы синтеза газа, однако в России не существует промышленного производства высокочистого ТФА, в связи с чем требуется разработка и внедрение практического способа получения NF_3 .

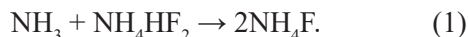
В данной работе проводится изучение существующего метода синтеза ТФА из элементарного фтора и аммиака в среде расплава кислых фторидов солей аммония [1]. Выбор данного способа обусловлен высокой удельной производительностью, взрывобезопасностью процесса, возможностью снижения содержания примесных компонентов в готовом продукте. Однако, несмотря на значительные преимущества, возможно усовершенствование данного способа, а именно аппаратно-технологического оформления протекающих процессов, для повышения взрывобезопасности процессов.

Для дальнейшего применения газа в производстве микроэлектроники необходима чистота NF_3 99,995 %, поэтому требуется проводить глубокую очистку ТФА от примесей, в качестве которой была рассмотрена двухступенчатая ректификация.

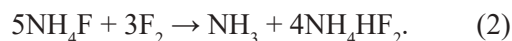
Синтез трифторида азота проводится в две стадии в двух конструкционно различных аппа-

ратах: аминирование расплава бифторида аммония до полного связывания газообразного аммиака в реакторе аминирования и фторирование фторида аммония в реакторе фторирования [1]. Процессы проводятся при давлении 0,1–0,5 МПа и температуре 120–160 °С.

Нами предлагается проводить непрерывный процесс с периодической догрузкой кристаллического порошка бифторида аммония (БФА) в плавильную печь, поступающий на дальнейшую циркуляцию расплава до момента каплеуноса, составляющего менее 1 % в неделю. Кристаллический порошок БФА поступает в плавильную печь, температура которой составляет 150 °С. Выбор данной температуры обусловлен температурой плавления NH_4HF_2 , которая составляет 126,4 °С. Затем уже расплав БФА по трубопроводу поступает в реактор аминирования, выполненный в виде эжектора. Туда же непрерывно подается NH_3 , что обеспечивает полное связывание газообразного аммиака. В результате образуется расплав фторида аммония по реакции (1):



Далее расплав NH_4F перекачивается насосом в реактор фторирования. Реактор оборудован открытой турбинной мешалкой, расположенной в нижней зауженной части аппарата. Газообразный поток технического фтора сталкивается с расплавом фторида аммония и благодаря перемешиванию обеспечивается максимальное дробление потоков на входе в реакционный объем. Технический фтор (F_2 – 96 %, HF – 2 %, CO_2 – 2 %) получают электролизом расплава дигидрофторида калия $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ по среднетемпературному режиму. Фторирование проводится при непрерывном режиме по реакции (2):



Газовая смесь, содержащая NF_3 , CO_2 и HF направляется на ректификационную очистку, в результате которой основной компонент отделяется от примесей, направляющихся на утилизацию. После глубокой очистки ТФА для даль-

нейшего применения газа в микроэлектронике необходимо узнать его точный компонентный состав с помощью газохроматографического метода.

В докладе авторами будут приведены подробные результаты исследования способа полу-

чения ТФА из элементного фтора и аммиака в среде расплава кислых фторидов солей аммония, а также рассмотрена глубокая очистка NF_3 двухступенчатой ректификацией.

Список литературы

1. Пат. РФ 22566005С1. Алексеев Ю.И., Пашикевич Д.С., Мухортов Д.А., Петров В.Б. Способ получения трифторида азота. – Россия, 2004.

Секция 2

Химия и химическая технология органических веществ и материалов

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

О. И. Афанасьев, А. И. Балалаева, К. О. Бирюков, А. С. Козлов, Д. А. Чусов

*Институт Элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
o.i.afanasyev@gmail.com*

Ключевая задача современной органической химии – синтез молекул с целевыми свойствами с минимальными затратами. Для как можно более эффективного решения этой задачи разработан широкий инструментарий методов, и среди них ключевую часть занимают каталитические реакции. Как правило, к катализатору предъявляются следующие требования: он должен селективно способствовать образованию целевого продукта, количество катализатора должно быть минимальным, а также условия должны быть как можно мягче. Часто разработка новых

катализаторов идет по пути природы: структура становится все сложнее, что в конечном итоге приводит к чему-то напоминающему ферменты. Такие системы очень эффективны и селективны, но малодоступны. В докладе будут рассмотрены альтернативные подходы, основанные на введении простых добавок к простым каталитическим системам, которые позволяют на порядки повысить их эффективность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 22-73-10020.

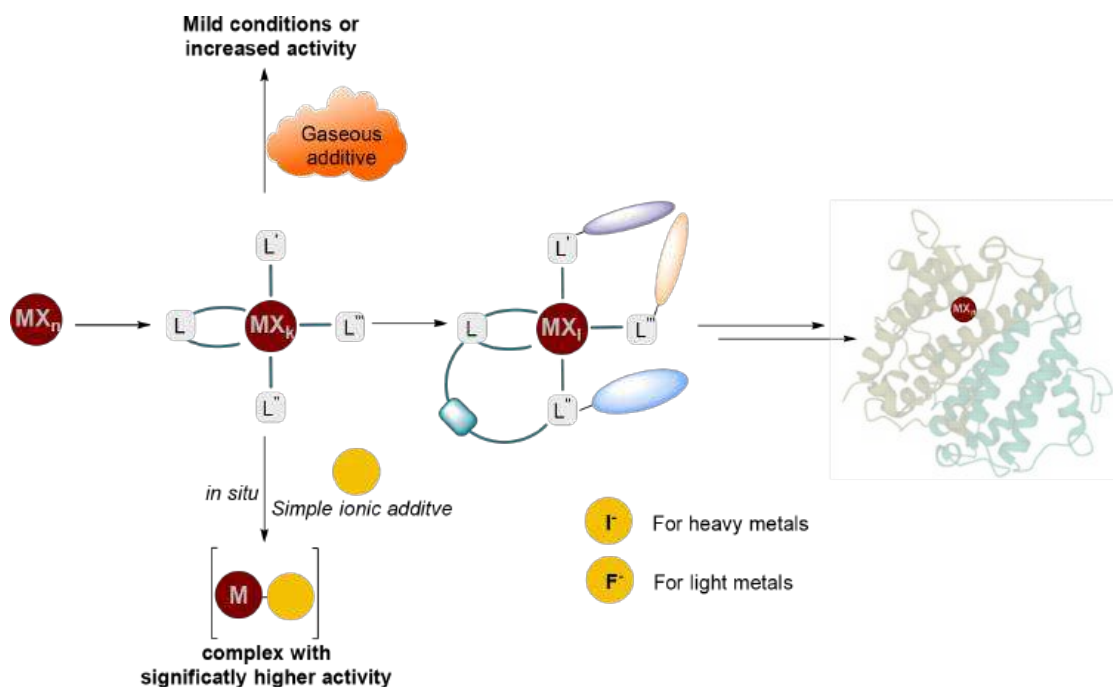


Рис. 1

Список литературы

1. Podyacheva E., Afanasyev O.I., Ostrovskii V., Chusov D. // *ACS catalysis*. – 2022. – Vol. 12. – № 9. – P. 5145–5154.
2. Runikhina S.A., Afanasyev O.I., Kuchuk E.A. et al. // *Chemical science*. – 2023. – Vol. 14. – P. 4346–4350.
3. Tsygankov A.A., Chusov D. // *ACS catalysis*. – 2021. – Vol. 11. – № 21. – P. 13077–13084.
4. Fatkulin A.R., Afanasyev O.I., Tsygankov A.A., Chusov D. // *Journal of Catalysis*. – 2022. – Vol. 405. – P. 404–409.

N-ПИРИДИЛМОЧЕВИНЫ: ОТ НЕЖЕЛАННОЙ ПРИМЕСИ ДО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО РЕАГЕНТА

С. В. Байков, С. О. Байкова, В. П. Боярский

Институт химии

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26
s.baykov@spbu.ru

В процессе изучения золото-катализируемой реакции между терминальными ацетиленами и *N,N*-диалкилцианамидами было замечено образование *N*-пиридилмочевины из 2-пиколин *N*-оксида и *N,N*-диметилцианамида (Рис. 1) [1].

В результате дальнейшей оптимизации условий данного процесса был разработан метод синтеза *N*-пиридилмочевин за счёт кислотно-катализируемого присоединения *N*-оксидов пиридинов к *N,N*-диалкилцианамидам (Рис. 2) [2].

Наличие в *N*-пиридилмочевинах нескольких реакционных центров различной природы открывает большие синтетические возможности. Поэтому мы изучили их реакционную способ-

ность в разных ролях (Рис. 3). Во-первых, они могут быть использованы в качестве хелатных лигандов для получения комплексов меди (II) [3]. Во-вторых, *N*-пиридилмочевины способны присоединяться к изоцианидам, координированным к платиновым металлам, с образованием соответствующих металлоциклов [4]. В-третьих, при микроволновой или термической активации они выступают в роли «скрытых» изоцианатов и реагируют с различными *O*- и *N*-нуклеофилами [5, 6].

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10031).

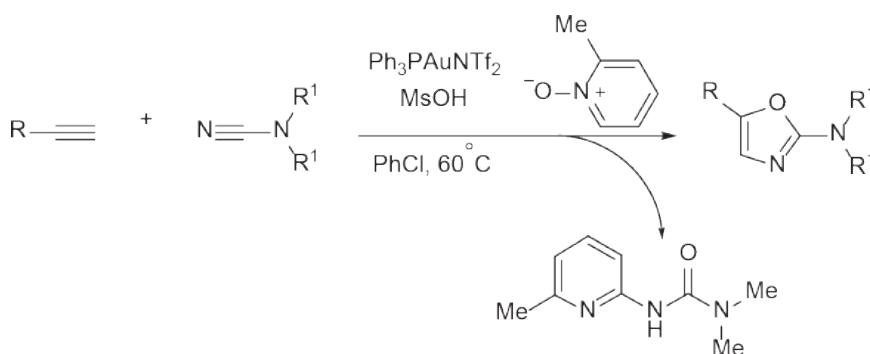


Рис. 1. Золото-катализируемая гетероциклизация терминальных ацетиленов и *N,N*-диалкилцианамидов

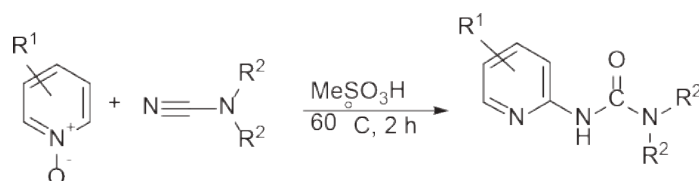


Рис. 2. Синтез *N*-пиридилмочевин

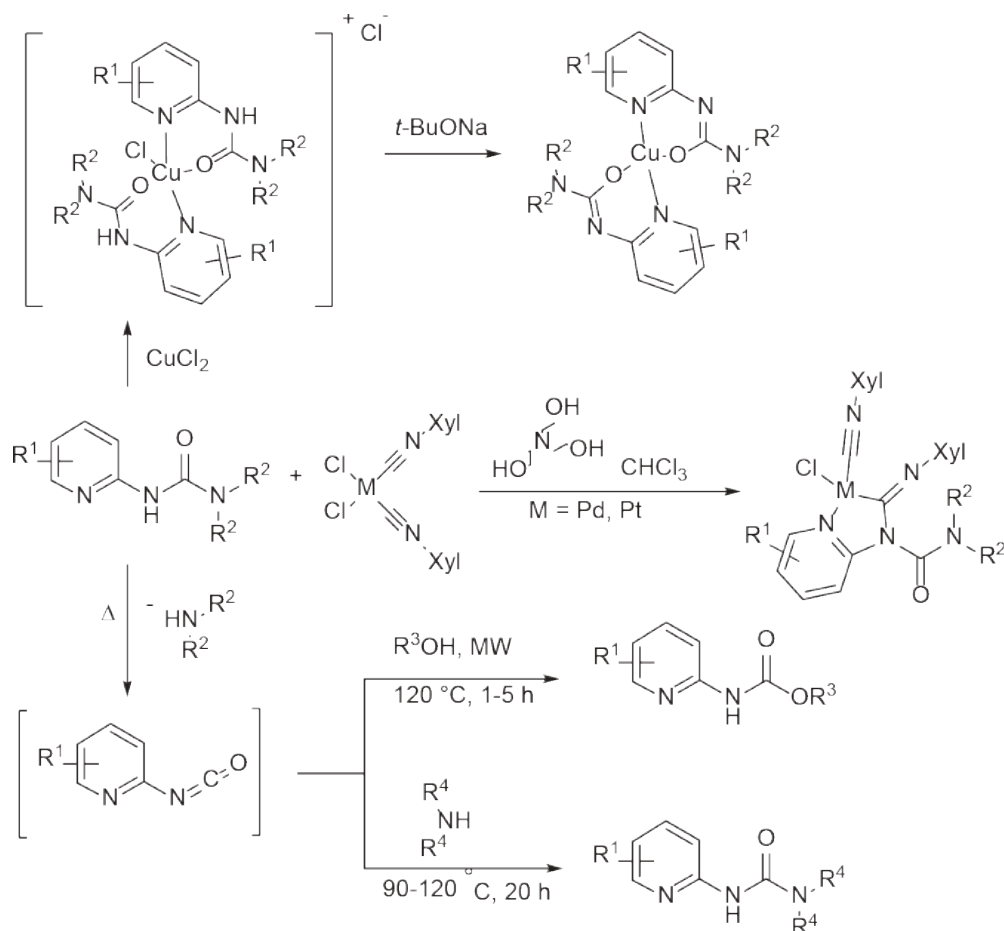


Рис. 3. Примеры реакций с участием N-пиридилмочевин

Список литературы

1. Rassadin V.A., Boyarskiy V.P., Kukushkin V.Y. // *Org. Lett.* – 2015. – Vol. 17. – P. 3502–3505.
2. Rassadin V.A., Zimin D.P., Raskil'dina G.Z., Ivanov A.Y., Boyarskiy V.P., Zlotskii S.S., Kukushkin V.Y. // *Green Chem.* – 2016. – Vol. 18. – P. 6630–6636.
3. Geyl K.K., Baykov S.V., Kalinin S.A., Bun-
ev A.S., Troshina M.A., Sharonova T.V., Skrip-
kin M.Y., Kasatkina S.O., Presnukhina S.I.,
Shetnev A.A., Krasavin M.Yu., Boyarskiy V.P. // *Biomedicines.* – 2022. – Vol. 10. – 461.
4. Dobrynin M.V., Kasatkina S.O., Baykov S.V.,
Savko P.Y., Antonov N.S., Mikherdov A.S., Bo-
yarskiy V.P., Islamova R.M. // *Dalt. Trans.* –
2021. – Vol. 50. – P. 14994–14999.
5. Kasatkina S.O., Geyl K.K., Baykov S.V., Bo-
yarskaya I.A., Boyarskiy V.P. // *Org. Biomol.*
Chem. – 2021. – Vol. 19. – P. 6059–6065.
6. Kasatkina S.O., Geyl K.K., Baykov S.V., No-
vikov M.S., Boyarskiy V.P. // *Adv. Synth. Catal.* –
2022. – Vol. 364. – P. 1295–1304.

ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ С «РЕПОРТЕРНЫМИ» ГРУППАМИ

С. 3. Вацадзе

ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»
vatsadze@ioc.ac.ru

В докладе представлены результаты работы по созданию и тестированию в качестве органо-катализаторов биспиридиновых молекул, снабженных дополнительными группами, которые мы называем «репортерными». Такие группы в

процессе каталитического акта могли бы «вести репортаж с места событий», а точнее – сообщать исследователю, путем изменения отклика, о происходящем в системе. В качестве «репортерных» групп предложено использовать свобод-

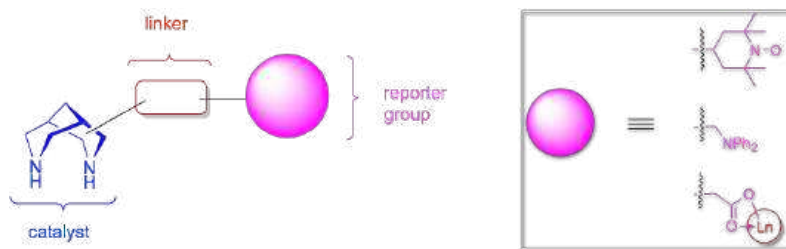


Рис. 1.

ные радикалы [1, 2] и люминесцентные органические и неорганические фрагменты (Рисунок).

Работа поддержана грантом РФФ, № 23-73-00122.

Список литературы

1. Медведько А.В., Ермаков М.О., Вацадзе С.З. // Известия академии наук, серия химическая. – 2024. – Т. 73. – № 5. – С. 1460–1464.
2. Закиров А.М., Медведько А.В., Трошин И.И., Третьяков Е.В., Вацадзе С.З. // Известия академии наук, серия химическая. – 2024. – Т. 73. – № 5. – С. 1253–1260.

МОНОТЕРПЕНЫ КАК ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПОИСКЕ НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

К. П. Волчо, И. В. Ильина, Н. С. Ли-Жуланов, А. В. Подтуркина,
О. В. Ардашов, Д. О. Цыпышев, Т. М. Хоменко, Н. Ф. Салахутдинов

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

Монотерпены присутствуют в больших количествах в скипидарах и эфирных маслах. Монотерпены и их природные производные, монотерпеноиды, часто обладают выраженной биологической активностью, но роль этих соединений в разработке новых лекарственных средств в настоящее время невелика.

В результате нашей работы были разработаны многочисленные синтетические подходы, позволяющие получать новые соединения различных структурных типов из монотерпенов. Показано, что использование различных типов гетерогенных катализаторов нередко позволяет

значительно повысить селективность по целевым продуктам.

Среди синтезированных соединений были обнаружены агенты, демонстрирующие многообещающую противоопухолевую, противопаркинсоническую, противовирусную, противогрибковую или анальгетическую активность. Найденный нами противопаркинсонический препарат успешно прошел фазу I клинических исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 23-43-10019.

ИМИДАЗОЛИН-2-ОНЫ КАК АМБИФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ: НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ И НОВЫЕ ВЫЗОВЫ

А. С. Газизов¹, Е. А. Кузнецова^{1,2}, А. З. Каьалетдинов^{1,2}, Е. А. Чугунова¹,
А. В. Смолобочкин¹, А. Р. Бурилов¹, М. А. Пудовик¹

¹ИОФХ им. А. Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
420088, Россия, Казань, ул. Арбузова, 8

²Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, Казань, ул. К. Маркса, 68
agazizov@iopc.ru

Структурный фрагмент имидазолин-2-она часто встречается в биологически активных соединениях и является ключевой частью многих лекарственных препаратов. Тем не менее, химия имидазолин-2-онов до настоящего момента была изучена весьма слабо и фрагментарно. Представленный доклад обобщает результаты наших исследований в этой области и демонстрирует как широчайшие возможности имидазолинонов в синтезе различных полициклических структур,¹⁻⁴ так и имеющиеся на данный момент ограничения, а также возможные способы их преодоления и обозначает перспективные направления исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-20020.

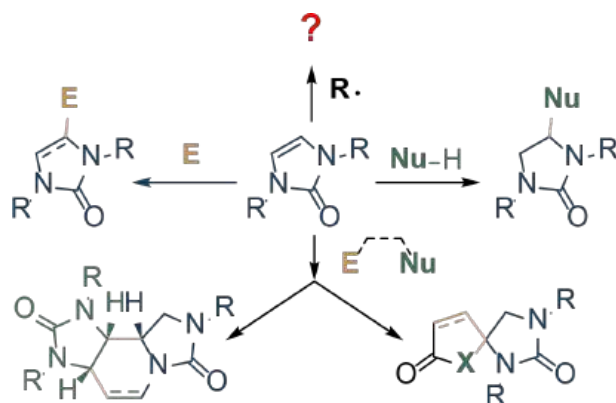


Рис. 1

Список литературы

1. Gazizov A.S., Kuznetsova E.A., Kamaletdinov A.Z., Smolobochkin A.V., Lodochnikova O.A., Gerasimova D.P., Burilov A.R., Pudovik M.A. // *Org. Chem. Front.* – 2023. – 10. – 4550.
2. Kuznetsova E.A., Smolobochkin A.V., Rizbayeva T.S., Gazizov A.S., Voronina J.K., Lodochnikova O.A., Gerasimova D.P., Dobrynin A.B., Syakaev V.V., Shurpik D.N., Stoikov I.I., Burilov A.R., Pudovik M.A., Sinyashin O.G. // *Org. Biomol. Chem.* – 2022. – 20. – 5515.
3. Gazizov A.S., Smolobochkin A.V., Kuznetsova E.A., Abdullaeva D.S., Burilov A.R., Pudovik M.A., Voloshina A.D., Syakaev V.V., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Voronina J.K. // *Molecules.* – 2021. – 26. – 4432.
4. Smolobochkin A.V., Gazizov A.S., Otegen N.K., Voronina J.K., Strel'nik A.G., Samigullina A.I., Burilov A.R., Pudovik M.A. // *Synthesis (Stuttg.)*. – 2020. – 52. – 3263.

АЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

М. А. Кинжалов

Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Университетская наб.
m.kinzhalov@spbu.ru

Исследования последнего десятилетия наглядно показывают, что комплексы металлов платиновой группы с ациклическими диамино-

карбеновыми лигандами обладают разнообразными функциональными свойствами и могут использоваться в различных областях, таких

как металлокомплексный катализ, фотокатализ, химическое распознавание, изготовление светоизлучающих материалов и медицинская терапия [1]. Диаминокарбеновые лиганды обладают высокой σ донорной способностью, что способствуют прочной связи металл-лиганд и обуславливают высокую термодинамическую устойчивость их комплексов. Отсутствие связывающего оба атома азота ковалентного фрагмента позволяет заместителям вращаться вокруг связей $C_{\text{карбен}}-N$, благодаря чему ациклический диаминокарбеновый лиганд имеет динамические стерические свойства [2]. Это позволяет адаптироваться ациклическим диаминокарбенам под особенности координационной сферы и принципиально отличает их от своих циклических аналогов. Доклад представляет результаты исследований последнего десятилетия, направленных на создание материалов и надмолекулярных систем, обладающих полезными свойствами, на основе комплексов металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами.

Диаминокарбеновые комплексы палладия (II) зарекомендовали себя как высокоактивные катализаторы в реакциях кросс-сочетания [3]; при этом функционализация карбенового лиганда позволила сделать соединения водорастворимыми с сохранением их высокой каталитической активности [4]. Уникальная способность платины к взаимодействию с π -системой непредельных соединений, в частности алкенов и алкинов, делает Pt^{II} -ADC перспективными катализаторами гидросилилирования кратных связей, в том числе в условиях фотокатализа видимым светом [5].

Люминесцентные материалы на основе комплексов иридия (III) и платины (II) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами характеризуются высокоэффективной фосфоресценцией и представляют интерес в качестве пигментов органических светоизлучающих диодов и люминесцентных хемосенсоров [6]. Экспериментальные OLED устройства с ис-

пользование Pt^{II} -ADC в качестве эмиссионного слоя имеют высокую яркость и хорошую энергоэффективность [7]. Хемосенсоры на основе Ir^{III} -ADC обладают низким пределом обнаружения ионов ртути (II) – обнаружения токсина происходит в концентрациях на порядок меньше ПДК ртути в рыбе и морепродуктах, что позволяет производить количественное определение без предварительного концентрирования раствора [8].

Приоритетные данные о биологической активности указывают на перспективность комплексов палладия (II) и платины (II) в разработке противоопухолевых препаратов направленного действия – ациклический диаминокарбеновый фрагмент может выступать центром нековалентного связывания металлорганического соединения с биомолекулами, вызывая массовую гибель опухолевых клеток путем апоптоза [9]. Особого внимания заслуживает группа гидролитических стабильных комплексов палладия(II) с бигуанидоподобными *C,N*-хелатирующими диаминокарбеновыми лигандами – молекулы обладают высокой антипролиферативной активностью, достигающей наномолярных значений ($ИК_{50} < 0,1$ мкМ) [10]. Наибольший фармакологический потенциал они проявили на линии трижды негативного рака молочной железы MDA-MB-231 – соединение-лидер ($ИК_{50} = 0,07$ мкМ) обладает в 300 раз большей активностью, чем цисплатин *in vitro*, более высокой селективностью в отношении опухолевых клеток по сравнению с первичными фибробластами, а также сохраняет высокую антипролиферативную активность в условиях гипоксии благодаря способности преодолевать механизмы множественной лекарственной устойчивости. Соединение-лидер менее токсично чем цисплатин для организма мышей и превзошло его по эффективности при лечении рака молочной железы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 21-73-10083) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V. *Synthesis and Contemporary Applications of Platinum Group Metals Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands* // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2022. – 67. – 48.
2. Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V. *Reactivity of acyclic diaminocarbene ligands* // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. – 399. – 213014.
3. Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V. *Enabling Catalytic Applications of Aminocarbene Ligands through Rational Design* // *Chapter in Synthe-*

- sis and Applications in Chemistry and Materials*, Ed. A.J.L. Pombeiro et al // *World Scientific Publishing*. – 2024. – Vol. 13. – P. 3.
4. Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y. et al. ADC-Based Palladium Catalysts for Aqueous Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Exhibit Greater Activity than the Most Advantageous Catalytic Systems // *Organometallics*. – 2013. – 32. – 5212.
 5. Kashina M.V., Kinzhalov M.A. et al. Experimental and computational tuning of metalla-N-heterocyclic carbenes at palladium (II) and platinum (II) centers // *Dalton Trans.* – 2022. – 51. – 6718.
 6. Kinzhalov M.A., Grachova E.V. and Luzyanin K.V. Tuning the Luminescence of Transition Metal Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands // *Inorg. Chem. Front.* – 2022. – 9. – 417.
 7. Katkova S.A., Kinzhalov M.A. et al. Cyclometalated Platinum (II) Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands for OLED Application // *Dalton Trans.* – 2023. – 52. – 4595.
 8. Eremina A.A., Kinzhalov M.A. et al. Phosphorescent Iridium (III) Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands as Chemosensors for Mercury // *Inorg. Chem.* – 2020. – 59. – 2209.
 9. Serebryanskaya T.V., Kinzhalov M.A. et al. Water Soluble Palladium (II) and Platinum (II) Acyclic Diaminocarbene Complexes: Solution Behavior, DNA Binding, and Antiproliferative Activity // *New J. Chem.* – 2020. – 44. – 5762.
 10. Katkova S.A., Kinzhalov M.A. et al. Metal-(Acyclic Diaminocarbene) Complexes Demonstrate Nanomolar Antiproliferative Activity against Triple-Negative Breast Cancer. // *Chem. Eur. J.* – 2024. – e202400101.

МЕТАЛЛ-ТЕМПЛАТНЫЙ ПОДХОД ПОСТРОЕНИЯ ХИРАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА

В. А. Ларионов, В. И. Малеев, Ю. Н. Белоконь

Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)
119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1
larionov@ineos.ac.ru

Возрождение асимметрического катализа началось с разработки хиральных комплексов металлов, которые играют решающую роль в каталитической конверсии и контроле энантиоселективности. Активация субстратов в данном случае происходит за счет прямой координации с ионом металла. Сегодня акцент в этой области сместился в сторону разработки экологически чистых систем, содержащих нетоксичные и распространенные в земной коре металлы и вообще не содержащие атомов металлов. Недавно появился новый подход в асимметрическом катализе, основанный на каталитических свойствах лигандов, которые усиливаются за счет их координации с ионами металлов [1, 2]. Эти гибридные хиральные катализаторы активируют субстраты не через координационный металлический центр, а через лигандную сферу [1, 2]. Процесс активации и способность контролировать энантиоселективность происходят посредством четко определенных (не)ковалентных взаимодействий между субстратами и лигандной сферой хирального металлокомплекса [2].

В этих катализаторах металл служит либо темплатой, либо источником хиральности благодаря уникальному пространственному расположению ахиральных или/и хиральных лигандов вокруг металлического центра (Λ- и Δ-конфигурации, Рисунок) [1, 2].

В нашей лаборатории активно ведутся исследования в данном направлении. Нами был разработан новый класс хиральных катионных октаэдрических комплексов Со (III) **1** (Рисунок), которые продемонстрировали высокую активность в качестве межфазных катализаторов с функциями доноров водородных связей в асимметрических реакциях алкилирования основания Шиффа глицина [3] и присоединения по Михаэлю [4, 5] (ee до 96 %). С использованием комплексов Со (III) **1** с йодид-анионом в качестве катализаторов реакции присоединения углекислого газа к эпоксидам был получен ряд практически важных циклических карбонатов [6, 7]. В реакции кинетического расщепления эпоксидов, катализируемой комплексом Ir (III) **3** с хиральностью исключительно на атоме метал-

ла были получены энантимерно обогащенные циклические карбонаты с *ee* до 86 % [8].

Было показано, что молекулы воды играют решающую роль в реакционной способности комплекса Cu (II) **2** в реакции Анри с *ee* до

82 % [9]. При этом ацетат-анион выступал в качестве основания для депротонирования нитрометана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-13-00155-П.

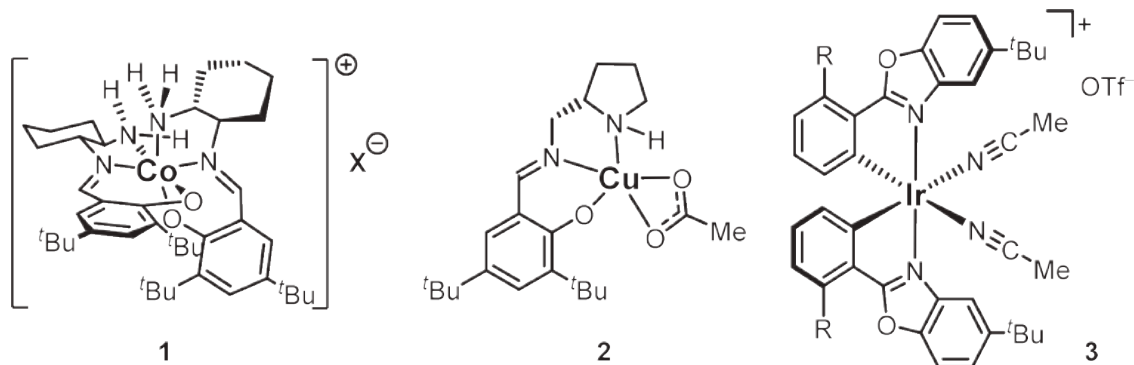


Рис. 1. Структуры хиральных металл-темплатных комплексов Co (III), Cu (III) и Ir (III)

Список литературы

1. Cruchter T., Larionov V.A. // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 376. – P. 95–113.
2. Larionov V.A., Feringa B.L., Belokon Y.N. // *Chem. Soc. Rev.* – 2021. – V. 50. – № 17. – P. 9715–9740.
3. Belokon Y.N., Maleev V.I., North M., Larionov V.A., Savel'yeva T.F., Nijland A., Nelyubina Y.V. // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – № 9. – P. 1951–1955.
4. Maleev V.I., North M., Larionov V.A., Fedyanin I.V., Savel'yeva T.F., Moscalenko M.A., Smol'yakov A.F., Belokon Y.N. // *Adv. Synth. Catal.* – 2014. – V. 356. – № 8. – P. 1803–1810.
5. Khromova O.V., Emelyanov M.A., Smol'yakov A.F., Fedyanin I.V., Maleev V.I., Larionov V.A. // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – № 18. – P. 5512–5523.
6. Rulev Y.A., Larionov V.A., Lokutova A.V., Moscalenko M.A., Lependina O.L., Maleev V.I., North M., Belokon Y.N. // *ChemSusChem.* – 2016. – V. 9. – № 2. – P. 216–222.
7. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Smol'yakov A.F., Il'in M.M., Maleev V.I., Larionov V.A. // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – № 18. – P. 13960–13967.
8. Qin J., Larionov V.A., Harms K., Meggers E. // *ChemSusChem.* – 2019. – V. 12. – № 1. – P. 320–325.
9. 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. – № 16. – P. 11051–11065.

1,2,5-ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛЫ – ТЕКТНЫ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРХИТЕКТУРАХ И РЕЦЕПТОРЫ ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА

Н. А. Семенов, Е. А. Радюш, Е. А. Чуланова

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, дом 9
klaus@nioch.nsc.ru

1,2,5-Халькогенадиазолы – класс гетероциклических соединений, обладающий интересным набором свойств, среди которых наиболее ярко выражены π -акцепторные свойства,

обусловленные электронодефицитностью гетероциклической системы. В качестве π -акцепторов эти соединения применяют для получения анион-радикальных солей, как компоненты ком-

плексов с переносом заряда и полисопряженных полупроводниковых материалов в органической электронике [1]. Халькогенадиазолы также демонстрируют способность к образованию халькогенной связи – вторичного связывающего (нековалентного) взаимодействия между электрофильным атомом халькогена и основанием Льюиса. Примеры комплексов халькогенадиазолов с халькогенной связью.

Халькогенные связи часто определяют строение кристаллических фаз халькогенадиазолов и их сокристаллов, а также способны стабилизировать комплексы халькогенадиазолов с переходными металлами. Так, типичным упаковочным мотивом в кристаллических структурах халькогенадиазолов являются плоские димеры и полимеры, образованные парными халькогенными связями E...N.

Образование халькогенных связей с заряженными нуклеофилами сопровождается появлением полосы переноса заряда с аниона на

гетероцикл в спектре поглощения. Изменение спектра поглощения используется для определения устойчивости комплексов в растворе с помощью спектрофотометрического титрования, а также может быть использовано как аналитический сигнал при обнаружении анионов. При этом устойчивость комплексов халькогенадиазолов с основаниями Льюиса в растворе варьируется в широких пределах, и зависит от строения гетероцикла, природы нуклеофила и полярности среды [2]. Таким образом возникают предпосылки к созданию селективных оптических сенсоров на анионы. В докладе обсуждаются особенности строения и свойства кристаллических фаз халькогенадиазолов и их комплексов с основаниями Льюиса, а также возможные подходы к дизайну и синтезу селективных сенсоров для определения анионов на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 21-73-10291.

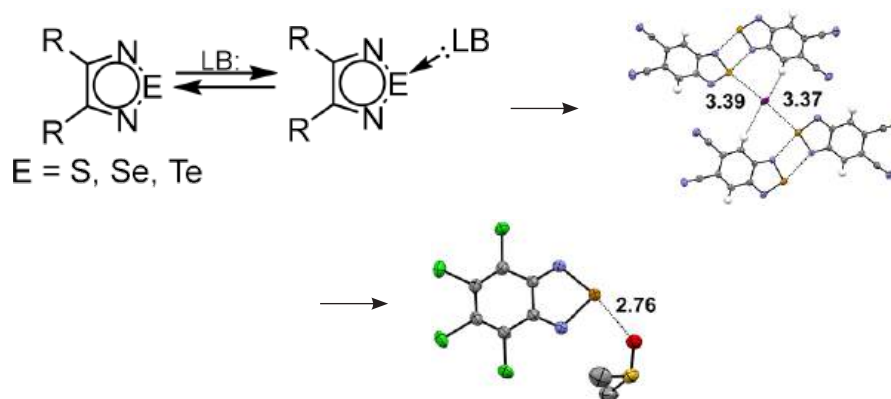


Рис. 1

Список литературы

1. Chulanova E.A., Semenov N.A., Pushkarevsky N.A., Gritsan N.P., Zibarev A.V. // *Mend. Comm.* – 2018. – 28 (5). – 453–460.
2. Radiush E.A., Wang H., Chulanova E.A., Ponomareva Y.A., Li B., Wei Q.Y., Salnikov G.E., Petrakova S.Y., Semenov N.A., Zibarev A.V. // *ChemPlusChem.* – 2023. – 88 (11). – e202300523.

АДАМАНТАН В ДИЗАЙНЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. В. Суслов¹, Е. С. Можайцев¹, А. А. Мункуев¹, К. Ю. Пономарев¹, А. Л. Захаренко²,
А. А. Чепанова², Н. С. Дырхеева², Т. Е. Корниенко², А. В. Павлова¹, И. В. Сорокина¹,
М. Е. Неганова³, К. П. Волчо¹, Т. Г. Толстикова^{1,4}, Н. Ф. Салахутдинов^{1,4}, О. И. Лаврик²

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 8

³Институт физиологически активных веществ РАН
142432, Россия, г. Черноголовка, Северный проезд, 1

⁴Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
suslov@nioch.nsc.ru

В настоящее время одной из стратегий в медицинской химии для создания новых лекарственных агентов является трансформация биологически активных природных метаболитов, например, монотерпеноидов – вторичных метаболитов растений. Еще одним направлением является получение производных содержащих известные фармакофорные группы, в качестве которой может выступать адамантан. В нашей работе мы объединили эти два подхода в синтезе новых биологически активных соединений.

В результате проведенных исследований нами синтезированы библиотеки производных адамантана содержащие фрагменты монотерпеноидов (ациклических, моноциклических, бициклических) [1–5].

Полученные соединения были протестированы на различные виды биологической активности, включая противовирусную (вирусы гриппа и герпеса, ортопоксвирусы, SARS-CoV-2), антимикробную, анальгетическую, ЦНС активности в том числе и на животных моделях болезни Альцгеймера и рассеянного склероза, а также на способность ингибировать некоторые ферменты (Tdp1, HDAC), перспективные мишени в противоопухолевой терапии и лечении нейродегенеративных заболеваний. Практически во всех случаях были найдены соединения лидеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-23-00546).

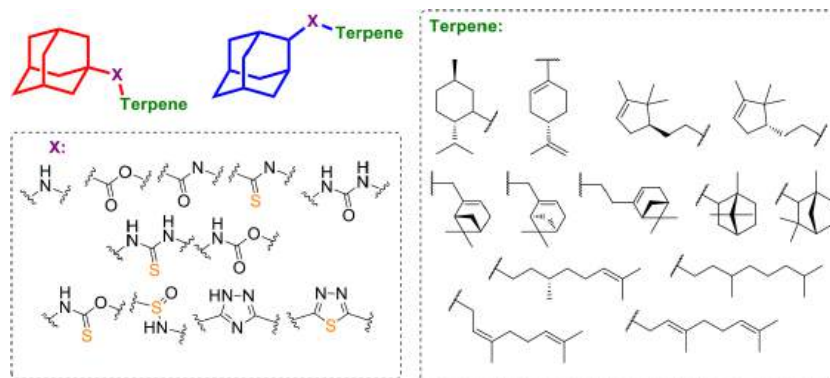


Рис. 1

Список литературы

1. Munkuev A.A., Dyrkheeva N.S., et al. // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – № 11. – P. 3374.
2. Dragomanova S., Lazarova M., et al. // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – № 17. – P. 5456.
3. Munkuev A.A., Mozhaitsev E.S., et al. // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – № 11. – P. 3128.
4. Aleksandrova Yu., Munkuev A., et al. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – V. 24. – № 11. – P. 9743.
5. Munkuev A.A., Zakharenko A.L., et al. // *Med. Chem. Res.* – 2024. – V. 33. – № 2. – P. 324.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ИОДСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ ИНТЕРНАЛЬНЫХ АЛКИНОВ В УСЛОВИЯХ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ

В. А. Абрамов¹, Е. А. Дрокин¹, М. А. Рассказова¹, Е. С. Тарасова¹, О. Е. Шурупова¹,
С. А. Ржевский¹, А. С. Малышева¹, М. А. Топчий¹, И. П. Белецкая², А. Ф. Асаченко¹
Научный руководитель – д.х.н. А. Ф. Асаченко

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
abramovv@yandex.ru

Методы создания связей углерод-гетероатом, в том числе связей C–S, являются важной частью современной органической химии. Серосодержащие соединения широко используются в качестве катализаторов, реагентов, а также для получения биологически активных соединений и функциональных материалов.

В свою очередь, к важному классу сероорганических соединений относятся сульфоны, в частности винилсульфоны. Последние нашли свое применение в качестве реагентов для биоconъюгации [1], в медицине [2] и химии красителей [3].

В данный момент винилсульфоны получают посредством 1,2-функционализации тройной связи. Ранее нами был предложен метод радикального иодсульфонилирования интернальных алкинов под действием света с $\lambda_{\max} = 400$ нм и с использованием 2 эквивалентов TsI [4]. Было показано, что процесс происходит с высокими выходами, а также с высокой регио- и стереоселективностью.

В этой работе мы разработали метод 1,2-функционализации интернальных алкинов (диарил-, алкиларил- и диалкил-алкинов) различными арилсульфонилиодидами при соотношении реагентов 1 : 1 без образования побочных продуктов, используя фотокатализатор бенгаль-

ский розовый и «зеленый» растворитель – этанол, из которого при добавлении воды выпадает в осадок чистый продукт реакции. Такая реакция служит примером «идеальной» реакции, в которой достижима 100 % атом-эффективность. Этот результат был достигнут путем изменения длины волны света и использования более мягкого излучения с $\lambda_{\max} = 525$ нм. В результате был получена серия β -иодовинилсульфонов, насчитывающая более 30 примеров, а также показана возможность масштабирования реакции до загрузки в 10 ммоль.

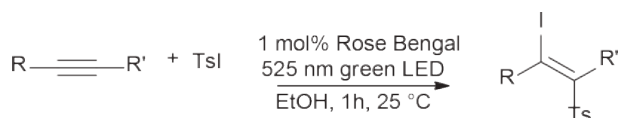


Рис. 1

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН. Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-13-00223Р.

Список литературы

1. Morales-Sanfrutos J., Lopez-Jaramillo J., Ortega-Muñoz M., Megia-Fernandez A., Perez-Balderas F., Hernandez-Mateo F. and Santoyo-Gonzalez F. // *Org. Biomol. Chem.* – 2010. – 8. – 667–675.
2. Ahmadi R. and Emami S. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2022. – 234. – 114255.
3. Li Y., Cao C., Feng F., Fang K., Wang M., Xie R., Zhao Z. and Chen W. // *J. Mol. Liq.* – 2023. – 369. – 120864.
4. Abramov V.A., Topchiy M.A., Rasskazova M.A., Drokin E.A., Sterligov G.K., Shurupova O.V., Malysheva A.S., Rzhavskiy S.A., Beletskaya I.P., Asachenko A.F. // *Org. Biomol. Chem.* – 2023. – 21. – 3844–3849.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-КООДИНИРОВАННЫХ (ПСЕВДО)ЦИКЛИЧЕСКИХ λ^5 -ИОДАНОВ

Н. С. Антонкин

Научный руководитель – д.х.н., профессор П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
nsa14@tpu.ru

Соединения гипервалентного иода (СГИ) являются большой группой реагентов, находящих широкое применение в органическом синтезе в различных окислительных превращениях. СГИ разделяют на λ^5 - (соединения пятивалентного иода) и λ^3 -иоданы (соединения трехвалентного иода). Органические производные пятивалентного иода в первую очередь известны как мягкие и селективные реагенты для окисления спиртов, фенолов и аминов, а также других превращениях [1].

Исторически первыми представителями λ^5 -иоданов являлись иодилбензолы, являющиеся взрывоопасными веществами, и циклическая 2-иодоксибензойная кислота (IBX) (Рис. 1, А) [2]. Именно IBX получила наибольшее распространение в связи с повышенной стабильностью по сравнению с ациклическими производными и уникальной селективностью в окислительных превращениях, в особенности в окислении спиртов. Несмотря на преимущества IBX по сравнению с ациклическими иоданами данный реагент не лишен недостатков – его низкая растворимость в большинстве органических растворителей значительно ограничивает его применение. Начиная с 1990-х был получен широкий ряд λ^5 -иоданов – производных IBX отличающихся более высокой растворимостью (Рис. 1, В).

Одним из подходов для увеличения растворимости является получение псевдо(циклических) производных (Рис. 1, С), где атом иода связан вторичными взаимодействиями с ка-

ким-либо нуклеофильным атомом. До недавнего момента большинство исследований было сосредоточено на кислород-координированных производных при этом N-координированные иоданы практически не исследованы в контексте производных пятивалентного иода. Для тех же примеров, что могли бы теоретически быть определены как азот-связанные остаются неизвестными кристаллическая структура, а соответственно нет и прямого подтверждения их координации [3, 4]. Нашей научной группой ранее были исследованы λ^3 -иоданы координированные с N-гетероциклами в орто-положении к иоду (Рис. 2, А) и показано, что они обладают повышенной реакционной способностью и стабильностью по сравнению с аналогичными O-связанными производными [5, 6, 7].

Исходя из сказанного выше в данной работе нами была поставлена цель разработать метод получения (псевдо)циклических λ^5 -иоданов координированных на N-гетероциклы в орто-положении, изучить их строение и реакционную способность (Рис. 2, В).

Таким образом, по результатам исследования нами был разработан метод получения (псевдо)циклических N-координированных λ^5 -иоданов, получены их кристаллические структуры, а также изучена реакционная способность в реакциях окисления спиртов и сульфидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-585 (Мегагрант).

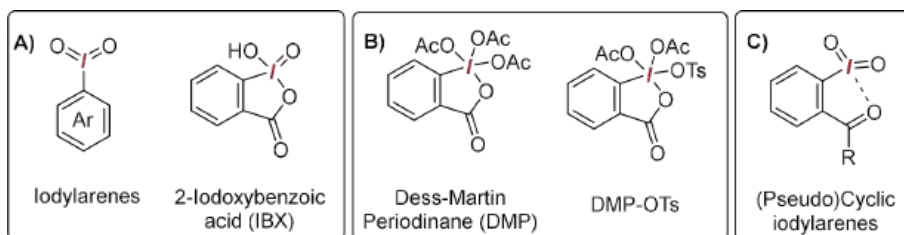


Рис. 1. Некоторые представители λ^5 -иоданов

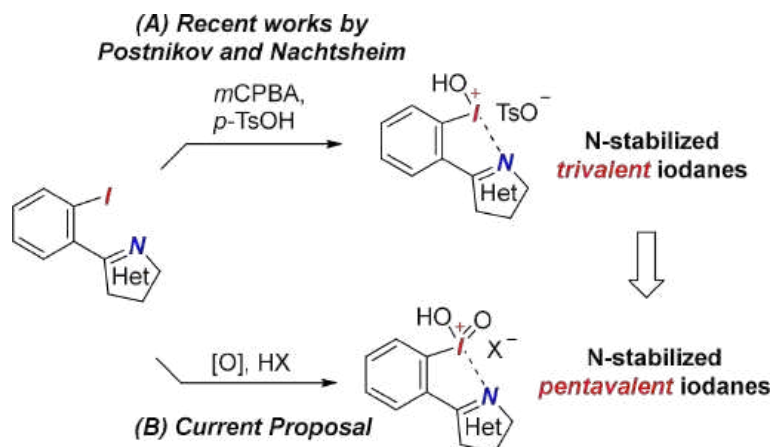


Рис. 2. Схема синтеза N -координированных λ^5 -иоданов

Список литературы

1. Zhdankin V.V. // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76. – P. 1185–1197.
2. Hartmann C., Meyer V. // *Chem. Ber.* – 1893. – V. 26. – 1727–1732.
3. Boppisetti J.K., Birman V.B. // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – № 6. – P. 1221–1223.
4. Powers D.C. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – P. 7205–7209.
5. Nachtsheim B.J., Postnikov P.S. et al. // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2019. – V. 15. – P. 2311–2318.
6. Zhdankin V.V., Yusubov M.S. // *J. Org. Chem.* – 2018. – V. 83. – P. 12056–12070.
7. Boelke A., Lork E., Nachtsheim B. // *J. Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24. – P. 18653–18657.

ВНЕШНИЕ И ВНУТРЕННИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЕЕ СВОЙСТВ

И. К. Баданов, Г. А. Касымова, Р. Р. Баданова
 Научный руководитель – к.т.н., профессор К. И. Баданов
 Таразский региональный университет им. М. Х. Дулати
 Республика Казахстан, г. Тараз, ул. Толе би, 60
 kenzebad@mail.ru

Хлопковая целлюлоза претерпевает изменения внешней поверхности и внутреннего объема после воздействия различных химических растворов, применяемых в отделке целлюлозных материалов [1]. В таблице 1 приведены основные преимущества и недостатки способа отбеливания без использования силиката натрия.

Преимущества: предельная экономичность, меньше потребность в оборудовании, меньшая потребность в энергии. **Недостатки:** результат зависит от качества сырья.

На рис. 1 приведены снимки поверхности волокна хлопчатобумажной ткани, подвергнутые предварительной подготовке и процессу беления.

У хлопковой целлюлозы специфическое строение волокна, которое напоминает форму

сплюсненной восьмерки (исходное). По сути это два канала, которые образуются в процессе роста хлопчатника. Хлопковая волокна – это гигроскопичный материал. Но в процессах подготовки ее стремятся увеличить, чтобы ускорить протекание процессов крашения и т. д. Способность интенсивно сорбировать растворы можно добиться изменением формы хлопкового волокна, т.е. изменив форму и придав ей форму цилиндра. Если два канала у хлопковой целлюлозы объединить в один и придать ей форму цилиндра, то волокно сразу приобретет несколько положительных свойств: увеличится сорбционная способность, повысится прочность и блеск волокна. В этой связи представляло интерес рассмотреть поперечные срезы волокон после обработок. Формы

поперечных срезов хлопкового волокна после обработок представлены на рис. 2.

Как видно из приведенных микроснимков хлопковое волокно после обработок не принимает полностью форму цилиндра, но происходит изменение ее формы в сторону распрямления сплюсненной части, т. е. происходит распрямление и увеличение внутренних каналов. Можно предположить, что при дополнительном воздействии с использованием химических и физических воздействий можно ускорить ход распрямления внутренних каналов и тем самым

увеличить способность волокна сорбировать красильные растворы [2].

Использование электронного сканирующего микроскопа позволяет визуально оценить изменение не только поверхности волокна, но и его формы за счет поперечных срезов. Таким образом, изменения поверхности волокна при его подготовке к крашению, а также изменение формы внутреннего объема дают возможность менять сорбционные свойства волокна, что особенно важно в процессах крашения.

Таблица 1. Традиционный и безсиликатный способ отбеливания

Препарат	Традиционный способ	Без использования силиката натрия
Пероксид водорода (35 %-й), мл/л	40	60
Силикат натрия, мл/л	10	—
Стабилизатор Prestogen PC, мл/л	10	—
Prestogen EB, мл/л	—	15
Едкий натр (100 %-й), г/л	10	40–50
Kieralon OL, г/л	3	3
Leophen M, г/л	1	1

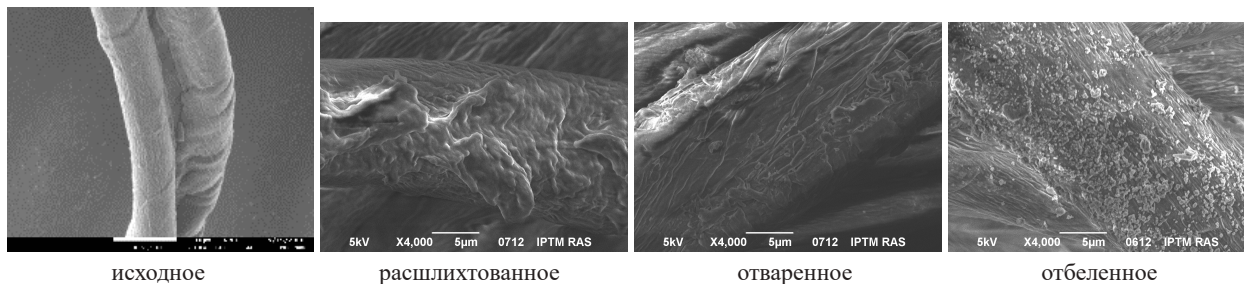


Рис. 1. Вид поверхностной части волокна, прошедшего обработку

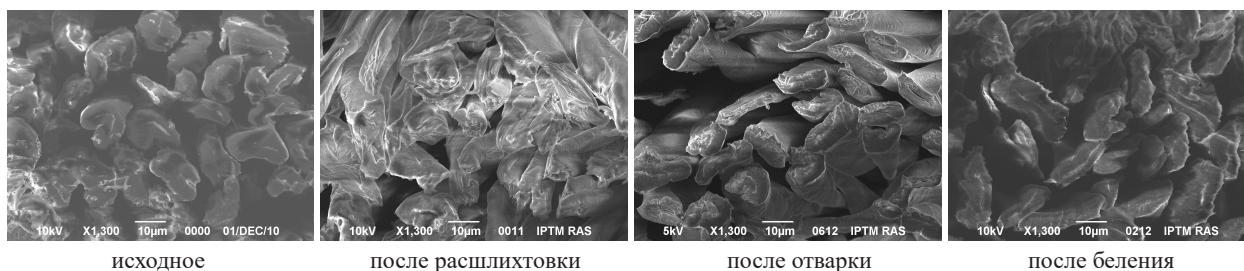


Рис. 2. Формы поперечных срезов волокон

Список литературы

1. Баданов К.И., Баданова А.К., Касымова Г.А. // Изучение состояния поверхности целлюлозного волокна при отделке текстильных материалов. Ж. Вестник Алматинского технологического университета. Выпуск 2 (103), Алматы, 2014. – С. 30–36.
2. Баданова А.К., Баданов К.И., Кутжанова А.Ж. // Рентгеноспектральный микроанализ химической структуры поверхности гидрофобизированного целлюлозного волокна. Ж. Известия высших учебных заведений. технология текстильной промышленности, Иваново, 2018. – № 1 (373). – С. 86–90.

СИНТЕЗ 4-ХЛОР-5-АРИЛОКСИФТАЛОНИТРИЛОВ

В. Л. Баклагин, В. В. Бухалин, А. М. Хабаров, Е. А. Зюзин

Научный руководитель – д.х.н., профессор И. Г. Абрамов

Ярославский государственный технический университет

г. Ярославль, Московский пр-т, 88

baklaginvl@ystu.ru

Синтез несимметричных октазамещенных фталоцианинов постоянно привлекает внимание химиков-синтетиков. В работе [1] описан способ получения безметалльного фталоцианина и его металлокомплексов на основе 4-хлор-5-тимоксифталонитрила. Наряду с интенсивным поглощением в длинноволновой области, указанные макротетрациклические соединения обладают отличной органорастворимостью и отсутствием агрегации. Примечательно, что синтез исходного 4-хлор-5-тимоксифталонитрила авторы этой работы проводили в течение трех дней при 60–70 °С, причем очистку полученного соединения от продуктов дизамещения осуществляли колоночной хроматографией.

Важно отметить, что атом хлора в образовавшихся 4-хлор-5-арилоксифталонитрилах сравнительно активен и также способен замещаться под действием различных нуклеофилов. Образующиеся при этом несимметричные 4-арилокси-5-замещенные фталонитрилы также перспективны в синтезе соответствующих фталоцианинов [2].

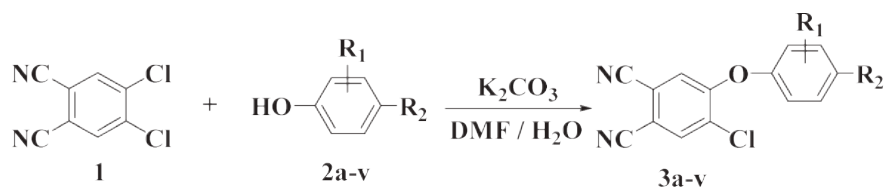
В связи с этим синтез 4-хлор-5-арилоксифталонитрилов является перспективной задачей. Однако реакция 4,5-дихлорфталонитрила с фенолами часто приводит к образованию трудноразделимой смеси продуктов моно- и

дизамещения, для разделения которой обычно используется колоночная хроматография [3].

В данной работе был разработан эффективный метод синтеза продуктов монозамещения атома хлора под действием различных фенолов, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители. Реакцию проводили в бинарном растворителе ДМФА-вода при температуре 75–85 °С в присутствии карбоната калия в качестве депротонирующего агента в течение 2–5 часов. По окончании реакции реакционную смесь разбавляли водой, выпавший осадок отфильтровывали. После перекристаллизации из смеси спирта и ДМФА выходы целевых соединений составили 20–50 %.

Использование в качестве растворителя бинарной системы ДМФА-вода позволило не только проводить указанную S_NAr -реакцию в гомогенных условиях, но и способствовало выпадению из реакционной смеси образовавшегося целевого продукта монозамещения, что, в свою очередь, уменьшало конкуренцию между исходным 4,5-дихлорфталонитрилом и продуктом монозамещения за *O*-нуклеофил. В результате этого было сведено к минимуму образование продукта дизамещения и не требовалось дополнительной хроматографической очистки.

Соединение **3i** было выделено при разбавлении реакционной смеси 10 % HCl.



- a: $R_1 = 2\text{-OCH}_3$, $R_2 = \text{H}$; b: $R_1 = 3\text{-OCH}_3$, $R_2 = \text{H}$; c: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{OCH}_3$;
 d: $R_1 = 3\text{-NHCOCH}_3$, $R_2 = \text{H}$; e: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{NHCOCH}_3$;
 f: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$; g: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; h: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{F}$;
 i: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; j: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$; k: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$;
 l: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{COOH}$; m: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CHO}$; n: $R_1 = 3,5\text{-(CH}_3)_2$, $R_2 = \text{H}$; o: $R_1 = 2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, 5-CH_3 , $R_2 = \text{H}$; p: $R_1 = 3,4\text{-(CH}_3)_2$, $R_2 = \text{H}$;
 q: $R_1 = 2\text{-CH}_3$, $R_2 = m\text{-tolyl}$; r: $R_1 = 2\text{-CH}_3$, $R_2 = p\text{-tolyl}$;
 s: $R_1 = 3,5\text{-(CH}_3)_2$, $R_2 = \text{Cl}$; t: $R_1 = 2\text{-OCH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH=CH}_2$;
 u: $R_1 = 2,6\text{-(C}_6\text{H}_5)_2$, $R_2 = \text{H}$; v: $R_1 = 2\text{-CH}_3$, $5\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = \text{H}$

Схема 1. Синтез 4-хлор-5-арилоксифталонитрилов

Строение и индивидуальность полученных орто-дикарбонитрилов было подтверждено совокупностью данных ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии.

Таким образом, в данной работе был предложен простой метод, который, несмотря на невысокие выходы, позволяет получать 4-хлор-5-а-рилоксифталонитрилы без примеси продукта дизамещения.

Список литературы

1. Atajanov R., Khezami K., Durmus M., Oda-bas Z. // *Transition Metal Chemistry*. – 2023. – Vol. 48. – № 2. – P. 79–89.
2. Kantar C., Akdemir N., Ağar E., Ocak N., Sas-maz S. // *Dyes and Pigments*. – 2008. – Vol. 76. – № 1. – P. 7–12.
3. Altun S., Özkaya A., Bulut M. // *Polyhedron*. – 2012. – Vol. 48. – № 1. – P. 31–42.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИСАМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛА

Н. П. Болдырев

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР Е. А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
nikolayboldyrev12@gmail.com

На сегодняшний день стремительно развивается химия гетероциклических соединений. К важным представителям структурного класса азагетероциклов с обширным спектром использования [1] относятся бициклические бисмочевины (гликолурилы), среди которых благодаря своим свойствам особенно выделяется тетраметилолгликолурил (ТМГУ) – 2,4,6,8-тетраметилол-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0.]октан-3,7-дион. В его структуре находится четыре гидроксиметильные группы, вследствие чего, ТМГУ может быть использован в качестве субстрата в синтезе кукурбит[*n*]урилов [2] и тетрациклических соединений при конденсации с аминами [3].

Однако, применение тетраметилолгликолурила в качестве донора формальдегида известно лишь для некоторых ароматических аминов при ведении реакции в расплаве [4]. Поскольку, по-

добные реакции с участием ТМГУ проводились лишь в вышеописанных условиях, возник интерес к изучению его свойств при механохимической активации процесса взаимодействия с биологически активными ароматическим амином и 1-монозамещенной мочевиной: 4-аминобензойной кислоты этиловым эфиром (анестезином) 1а и 1-[(3-хлорфенил)(фенил)метил]мочевиной (галодифом) 1б.

Нами установлено, что реакция анестезина 1а с ТМГУ в условиях механохимической активации течение 15 минут завершается образованием (Схема 1) соответствующего бисаминометилованного продукта 2а с выходом 13 %. Аналогичная реакция галодифа 1б с ТМГУ только при добавлении 2 капель 17 %-ого водного раствора HCl приводит к синтезу метиленибисмочевины 2б с выходом 44 %.

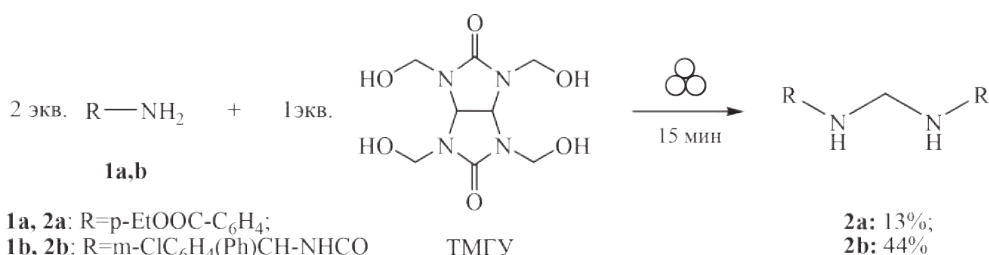


Схема 1. Получение бисаминометилованных продуктов

Структура соединений 2a,b была доказана с помощью физико-химических методов анализа: определения $T_{пл}$, ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии. Физико-химические свойства полученных продуктов 2a,b полностью согласуются с литературными данными [4, 5].

Таким образом, нами впервые был предложен способ механохимического синтеза бисаминометилованных продуктов с ис-

пользованием ТМГУ из ароматического амина (анестезина) и 1-монозамещенной мочевины (галодифа), обладающих доказанной биологической активностью. В результате получены: N,N'-метиленис(4-этилбензоат-1-ил-амин) 2a и N,N'-метиленис(3-хлорфенил(фенил)метил-3-мочевина) 2b, – представляющие интерес как потенциальные биологически активные вещества.

Список литературы

1. Kravchenko A.N., Baranov V.V., Gazieva G.A. // *Russ. Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 87. – № 1. – P. 89–108.
2. Lagona J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S., et al. // *Angew. Chem. Int.* – 2005. – V. 44. – № 31. – P. 4844–4870.
3. Mamaeva E.A., Leppa A.V., Bakibayev A.A. // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2021. – Vol. 57. – № 6. – P. 700–703.
4. Panshina S.Yu., Ponomarenko O.V., Bakibayev A.A., et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2020. – № 56. – P. 112–115.
5. Мамаева Е.А., Бакибаев А.А. // *Изв. ТПУ.* – 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 84–89.

ПИРАЗОЛО[1,5-*a*][1,10]ФЕНАНТРОЛИНЫ – НОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ *d*-МЕТАЛЛОВ

К. А. Виноградова^{1,2}, М. Д. Тайгина^{1,2}, А. С. Берёзин¹, В. А. Санникова³, И. Р. Филиппов^{1,3}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. ак. Лаврентьева, 3
kiossarini@mail.ru

²Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 1

³Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
пр. ак. Лаврентьева, 9

1,10-фенантролин и его производные давно используется для синтеза координационных соединений, он применяется в аналитической химии, как реагент для фотометрического анализа, и в синтезе комплексных соединений с различными свойствами, с этим лигандом известны комплексы практически всех металлов. Одно из важных применений 1,10-фенантролина и его производных – это синтез люминесцирующих комплексных соединений [1]. Выбор этого остова обусловлен его плоской структурой, наличием π - π -сопряжённой системы, большими константами устойчивости комплексов, которые он образует. Возможность вводить нужные заместители в 2 и 9 положения позволяет широко варьировать координационные свойства этой молекулы.

Один из возможных путей модификации 1,10-фенантролина это реакция циклоприсоединения, представленная на рисунке 1 [2]. С одной стороны, при такой модификации не изменяется расстояние между донорными атомами азота, а значит и константы устойчивости останутся такими же высокими. С другой стороны, циклоприсоединение расширяет π -систему, что способствует батохромному смещению полосы люминесценции, и позволяет вводить широкий круг различных заместителей во второе положение пиразольного цикла, что расширяет координационные возможности данной молекулы. На рис. 2 показаны некоторые из пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролинов, которые были использованы в этой работе в качестве лигандов для синтеза комплексных соединений ряда *d*-металлов.

Например, некоторые заместители содержат О-донорные группы (CO_2Me или $\text{PO}(\text{OEt})_2$), которые тоже могут вступать в координацию к иону металла, что было показано на примере оксофильного иона Mn^{2+} . Введение во второе положение пиразольного цикла пиридинного или такого же пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантро-линового фрагмента позволяет получать полиядерные комплексы.

В этой работе продемонстрировано получение комплексов Cu (I), Mn (II), Zn (II) и Pt (II) с описанными производными пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина, исследовано их строение и

фотолюми-несцентные свойства. Например, разнолигандные комплексы меди (I) $[\text{CuL}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (L – пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-карбонитрил) демонстрируют «красную» люминесценцию, также для них обнаружен люминесцентный полиморфизм, положение полосы эмиссии двух полиморфов отличается на 60 нм [3]. Оба полиморфа проявляют зависимость от возбуждения эмиссию при 77 К, что является исключительно редким явлением для комплексов меди (I).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-73-00255.

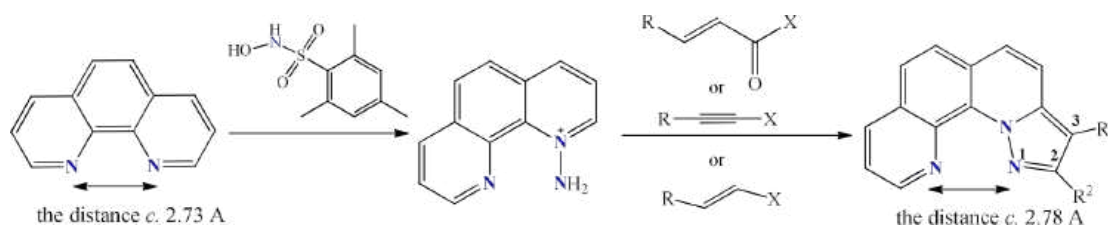


Рис. 1. Синтез производных пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина

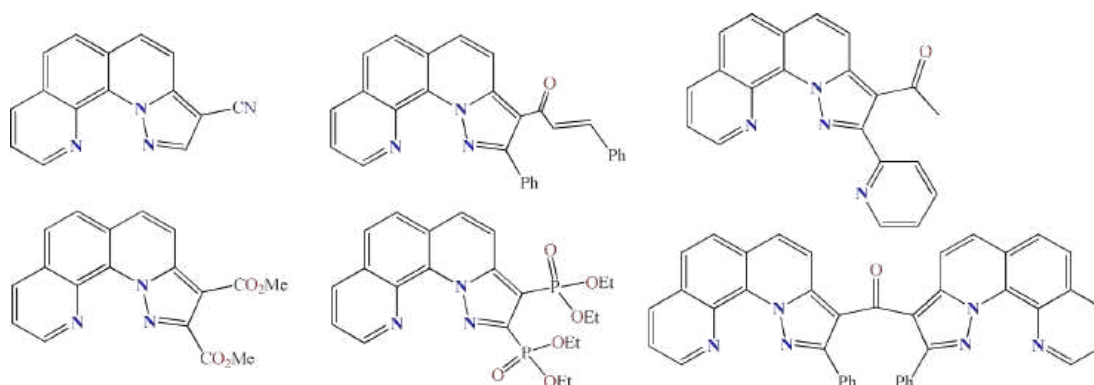


Рис. 2. Примеры пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролинов, которые использовались как лиганды

Список литературы

1. Holler M., Delavaux-Nicot B., Nierengarten J.-F. // *Chem. Eur. J.* – 2019. – V. 25. – 4543–4550.
2. Sannikova V.A., Filippov I.R., Karmatskiy O.Yu., Panfilov M.A., Andreev R.V., Vorob'ev A.Yu. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2020. – V. 56. – № 8. – 1042–1047.
3. Malakhova J.A., Berezin A.S., Glebov E.M., Sannikova V.A., Vorob'ev A.Yu., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Kolybalov D.S., Syrovashin M.M., Vinogradova K.A. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2023. – V. 555. – P. 121604.

СИНТЕЗ N-ФТАЛАЗИНИЛ-4-НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ

Е. Е. Вишнякова, Д. А. Ольчев, П. С. Бобров
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. А. Субоч

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
katrin4444.4@mail.ru

Поиск новых методов синтеза нитрозогетероциклов является актуальной задачей, так как гетероциклические соединения являются основой большинства современных фармацевтических субстанций, а широчайшие возможности трансформации нитрозогруппы позволяют осуществлять целенаправленное введение важных фармакофорных групп [1].

Ранее нами была показана возможность успешной циклоконденсации изонитрозобензоилацетона с гетарилгидразинами, что позволило получить нитрозопиразолы с гетероциклическими остатками в 1-м положении [2–4]. Однако, до сих пор не исследована реакция циклизации гидразинофталазинов с 1-замещёнными бутан-1,2,3-трион-2-оксимами. В случае успешного проведения реакции станет возможным получение новых нитрозопиразолилфталазинов, которые, благодаря наличию в своей структуре нитрозогруппы, могут послужить синтонами для синтеза новых функционализированных гетероциклических производных с полезными свойствами. Таким образом, целью настоящей работы является исследование новой циклоконденсации и получение 4-нитрозопиразолов с фталазиновым заместителем.

Для получения исходного гидразинофталазина **1** и 1-замещённых бутан-1,2,3-трион-2-оксимов **2** использованы известные методики.

Исследование условий реакции проводили в уксусной кислоте с использованием 2-гидроксимино-1-фенилбутандиона-1,3 в качестве модельного соединения, при этом варьировали температурой, временем реакции и соотношением компонентов. В ходе исследований было обнаружено, что наибольшие выходы продуктов могут быть достигнуты при предварительном перемешивании при комнатной температуре в течение 2 часов и времени кипячения реакционной массы 50 мин.

В найденных условиях была осуществлена циклоконденсация 1-хлор-4-гидразиинфталазина

зина **1** с рядом 2-(гидроксимино)-1,3-дикетон**ов** **2** (рис. 1). Целевые нитрозогетероциклические соединения очищали методом колоночной хроматографии (стационарная фаза: силикагель; подвижная фаза: толуол-этилацетат). Выходы продуктов после очистки методом колоночной хроматографии варьировались от 21 до 48 %.

Для осуществления циклоконденсации эквивалентные количества гидразинофталазина **1** и соответствующего изонитрозодикетона **2** перемешивали при комнатной температуре в минимальном количестве ледяной уксусной кислоты в течение 2 ч, затем удваивали количество уксусной кислоты и кипятили смесь 50 минут. Реакционную массу выливали в холодную воду, высаливали добавлением NaCl и трижды экстрагировали CHCl_3 . Объединённые экстракты промывали раствором соды, рассолом, сушили безводным сульфатом натрия и упаривали. Полученный остаток очищали на хроматографической колонке, в качестве элюента использовали смесь толуол:ацетанитрил. Строение продуктов подтверждено методами ЯМР, электронной, ИК-спектроскопии и хромато-масс спектрометрии.

Таким образом, в результате проведённых исследований получен ряд ранее неизвестных фталазинилнитрозопиразолов, которые могут стать предшественниками новых лекарственных препаратов.

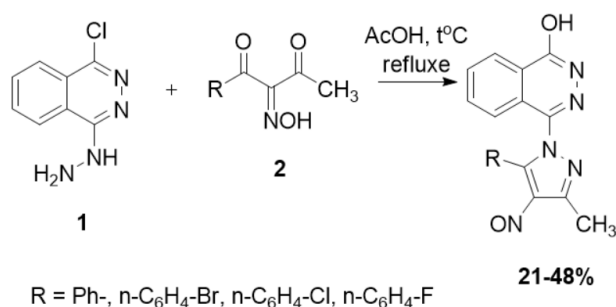


Рис. 1. Циклизация гидразинофталазина с изонитрозодикетонами

Список литературы

1. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. // Основы органической химии лекарственных веществ. Химия. – 2001. – С. 192.
2. Бобров П.С., Аненко Д.С., Кодониди И.П., Абисалова И.Л., Сергеева Е.О., Саджая Л.А., Петерсон И.В., Субоч Г.А. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. – 2022. – Т. 15. – № 4. – С. 496–506.
3. Bobrov P.S., Kirik S.D., Peterson I.V., Suboch G.A. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2023. – Vol. 21. – P. 3604–3614.
4. Bobrov P.S., Kondrasenko A.A., Suboch G.A. // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – Vol. 58. – P. 1637–1640.

СИНТЕЗ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АМИНОФОСФОНАТОВ

Д. И. Газизов^{1,2}, Б. Г. Турсынова^{1,3}

Научный руководитель – к.х.н., ассоц. профессор А. Ю. Тен

¹АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова»
Алматы²Казахстанско-Британский технический университет
Алматы³Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Алматы
g.daulet00@gmail.com

Среди фосфорорганических соединений, обладающих фармакологической активностью, особое внимание привлекают α -аминофосфонаты, которые представляют собой биоизостеры природных аминокислот. Исследования показывают, что α -аминофосфонаты обладают потенциальными свойствами антибактериального, противоопухолевого, противомикробного, противовирусного и противотромботического действия [1–3].

Представляется перспективным создание молекулы α -аминофосфоната, которая построена на нескольких фармакофорных центрах. Основным фармакофорным центром, помимо фосфонатной группы выступит молекула морфолина. Производные морфолина входят в топ-25 наиболее часто встречающихся N-гетероциклов в препаратах, одобренных Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (абсолютный лидер фармрынка, поскольку на его долю приходится около 48 % мирового рынка) [4]. Это связано с тем, что соединения, содержащие морфолиновое ядро, обладают широким спектром биологической активности и повсеместно применяются в качестве антиоксидантных, антидепрессивных, противомикробных, противорвотных, противодиабетических, противовоспалитель-

ных, анальгетических, местноанестезирующих, противотуберкулезных, подавляющих аппетит, противоопухолевых средств, а также в качестве стимуляторов роста, ингибиторов ВИЧ-протеазы [5]. Последнее особенно актуально, поскольку проблема ВИЧ в мире растет.

Для получения α -аминофосфонатов применяется удобный метод трехкомпонентной реакции Кабачника-Филдса, которая проводится в бензоле при кипении с использованием насадки Дина-Старка для удаления образующейся воды. Продолжительность реакции составляет от 24 до 50 часов. После завершения реакции бензол удаляют, а целевой продукт очищают методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 , элюируя системой хлороформ:гексан (в соотношении 1:1) и выделяя вторую фракцию. Полученные аминокислоты на основе морфолина (1–7) представляют собой масла светло-желтого цвета. Выходы продуктов реакции составляют 65–90 %.

Состав и строение синтезированных производных 1–7 подтверждены результатами элементного анализа и спектральными данными. Так, в ИК спектре представленных соединений наблюдается исчезновение полосы поглощения N–H-группы исходного морфолина при 3500–3300 cm^{-1} , что указывает на образование новых

производных с ее участием. Наиболее характерные полосы поглощения связей $P=O$ и $P-C$ наблюдаются при $1165-1167\text{ см}^{-1}$ и $758-765\text{ см}^{-1}$, соответственно. В высокочастотной области регистрируются сигналы ароматических заместителей при $3060-2954\text{ см}^{-1}$ и при $782-657\text{ см}^{-1}$, (внеплоскостные деформационные колебания бензольного кольца). Данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соответствуют заявленным структурам и полностью подтверждают строение синтезированных α -аминофосфонатов 1-7.

Таким образом, были синтезированы новые аминоксифонаты – производные морфолина, которые были выделены и охарактеризованы. Согласно проведенным прогнозам их возможной биологической активности по программам PASS и SwissADME, все полученные аминоксифонаты обладают большим биопотенциалом и необходим их дальнейший скрининг.

Работа выполнена в рамках ПЦФ МНВО РК BR18574042.

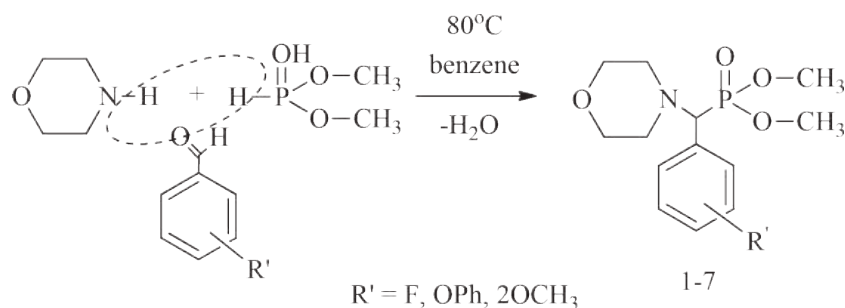


Рис. 1

Список литературы

1. Kukhar V.P., Hudson H.R. *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids, Chemistry and Biological Activity*. J. Wiley & Sons Ltd: New York, 2000. – 660 p.
2. Rao X., Song Zh., He L. // *Heteroat. Chem.* – 2008. – Vol. 19. – № 5. – P. 512–516.
3. Xu Y., Yan K., Song B., Xu G., Yang S., Xue W., Hu D., Lu P., Ouyang G., Jin L., Chen Z. // *Molecules*. – 2006. – Vol. 11. – P. 666–676.
4. Vitaku E., Smith D.T., Njardarson J.T. // *J. Med. Chem.* – 2014. – Vol. 57. – № 24. – P. 10257–10274.
5. Kumar R., Srinivasa R.V., Kapur S. // *Int. J. Chem. Sci.* – 2016. – Vol. 14 (3). – P. 1777–1788.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 7-НИТРО-5-(2-ФТОРФЕНИЛ)-1H-БЕЗНО[Е][1,4]ДИАЗЕПИНА 2(3H)-ОНА

Д. Д. Гильгенберг, А. В. Глушков, В. И. Павловский

Научный руководитель – д.х.н., профессор НОЦ Н. М. Кижнера В. И. Павловский

ФГАОУ ВО НИ ТПУ

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

ddg9@tpu.ru

Производные 1,4-бензодиазепинов обладают анксиолитическими, снотворными, противосудорожными, анорексигенными, обезболивающими и другими фармакологическими свойствами [1]. Они используются для лечения различных расстройств центральной нервной системе в качестве снотворных [2] и обезболивающих [3, 4]. На сегодняшний день было синтезировано более 3 тысяч соединений, из которых более 50 используются в клинической практике.

Синтез новых производных 1,4-бензодиазепинов открывает перспективы создания новых лекарственных препаратов, неоопиоидных анальгетиков, селективных анксиолитиков, потенциальных противораковых препаратов при этом не обладающие побочными действиями характерных для данной группы лекарств, либо для нестероидных противовоспалительных препаратов, таких как парацетамол, диклофенак натрия, индометацин, кетеролак, анальгин и др.

С целью поиска новых веществ, обладающих полезным набором фармакологических свойств в качестве исходного соединения осуществлен синтез соединения **5** согласно схеме 1.

Соединение **5** позволит использовать его как исходный билдинг-блок для получения раз-

личных новых производных 1,4-бензодиазепина по положению 1,3.

Ход реакции и чистоту полученных промежуточных и итогового соединения контролировали методом ТСХ и ВЭЖХ, строение полученных веществ подтверждено данными ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС.

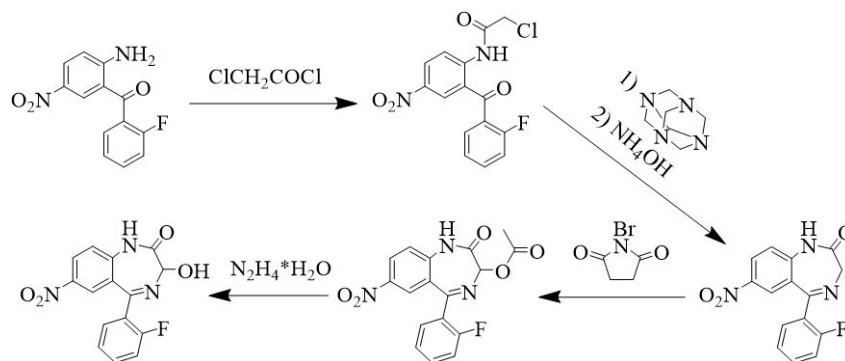


Схема 1

Список литературы

1. Karaseva T.L., Lihota E.B., Krivenko Y.R., Semibratyev S.A., Pavlovsky V.I. // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 2017. – 51. – 258–261.
2. Илларионова Т.С. Нитразепам: сон без синдрома отмены // *Трудный пациент*. – 2006. – Т. 4. – № 12. – С. 51–54.
3. Пат. РФ № 2701557, 2017.
4. Алифоренко А.Е., Быков В.В., Быкова А.В., Мотов В.С., Станкевич С.А., Павловский В.И., Хазанов В.А., Венгеровский А.И. // *Бюллетень сибирской медицины*. – 2023. – 22 (2). – 6–13.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 7-НИТРО-5-ФЕНИЛ-1H-БЕНЗО[E][1,4]ДИАЗЕПИН-2(3H)-ОНА

А. В. Глушков, А. В. Павловский, В. И. Павловский
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. И. Павловский

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
avg94@tpu.ru

Производные 1,4-бензодиазепинов широко применяются в медицине. Более 50 фармацевтических субстанций на основе этих соединений используются в лекарственных препаратах для профилактики и лечения различных нарушений центральной нервной системы. Они действуют как анксиолитики (транквилизаторы), снотворные и противосудорожные средства.

За последние два десятка лет в области химии и фармакологии произошел значительный прогресс в разработке 1,4-бензодиазепинов. Было синтезировано множество новых соединений – лигандов для рецепторов бензодиазепинового типа гамма-аминомасляных кислот. Некоторые из этих соединений обладают не только

анксиолитическими свойствами, но также обнаруживают анальгетическое, анорексигенное, антидепрессантное, антигипоксическое, ноотропное и другие эффекты.

С целью поиска новых гипноседативных средств гидразинолизом соединения **1** осуществлен синтез соединения **2**. Обработкой соединения **2** тионил хлористым получено соответствующее 3-хлорпроизводное, которое без выделения использовалось для получения соединений **3** и **4** конденсацией соответственно с пропиламином либо с 1,3-пропандиолом (Рисунок 1, 2).

Соединение **4** также было получено методом встречного синтеза перэтерификацией со-

единения **1** с избытком 1,3-пропандиола в присутствии кислотного катализатора безводной п-толуолсульфо-кислоты (Рисунок 3).

Физико-химические свойства соединения **4** полученного обоими методами полностью совпадают.

Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ и ВЭЖХ, строение полученных веществ подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания РФ «Наука». Проект FSWW-2023-0008.

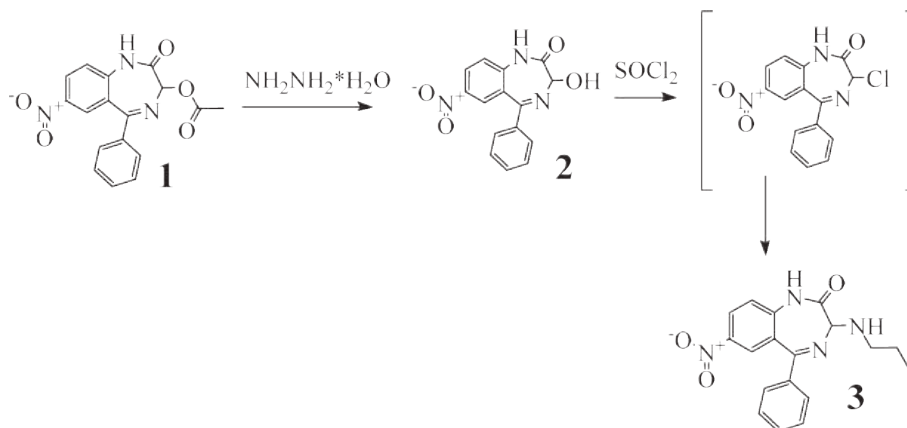


Рис. 1. Схема синтеза соединения **3**

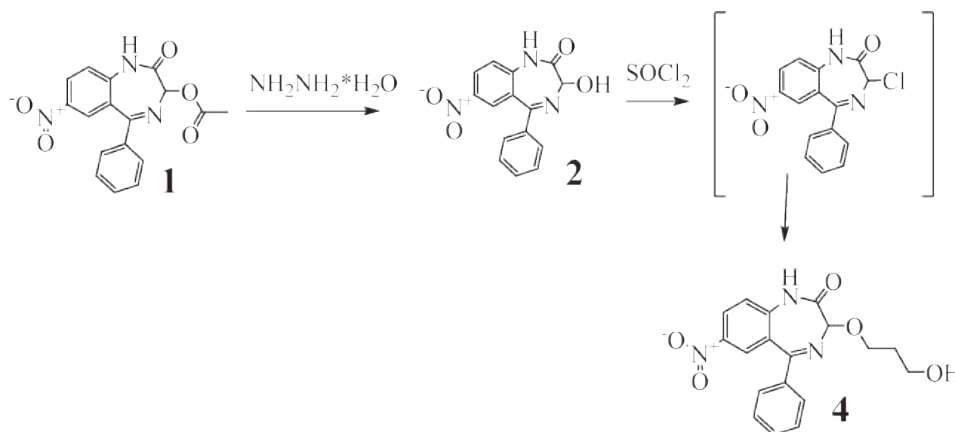


Рис. 2. Схема синтеза соединения **4**

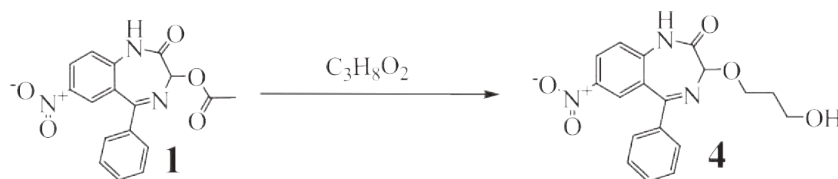


Рис. 3. Схема встречного синтеза соединения **4**

Список литературы

1. А.с. № 1828645(СССР), Андронати С.А., Якубовская Л.Н., Яворский А.С., Павловский В.И. и др. – 09.07.1990; опубл. 10.01.1996.
2. Вихляев Ю.И., Воронина Т.А. Фармакология феназепам. Экспресс-информ. изд. ВНИИМИ. – Сер. Новые лекарственные препараты. – 1978. – № 3. – С. 2–16.
3. ГАМК-ергические снотворные средства / С.А. Андронати, Т.Л. Карасёва, Л.В. Попова [и др.] // Вісник психіатрії та психофармакотерапії. – 2004. – Т. 1. – № 5. – С. 6–17.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КОМПЛЕКСАХ $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ С ИМИДАЗОЛИЛ- ЗАМЕЩЕННЫМ НИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

И. В. Голомолзина, С. Е. Толстикова, С. В. Фокин, К. А. Смирнова,
Г. А. Летагин, Г. В. Романенко, А. С. Богомяков

ФБГУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а
i.golomolzina@tomo.nsc.ru

Развитие технологий получения уникальных материалов с заданными свойствами является актуальным направлением современной химии и материаловедения. Область молекулярного магнетизма относится к числу активно развивающихся отраслей в которой исследуются координационные соединения переходных металлов с нитроксильными радикалами. Такие соединения способны проявлять свойства ферро- и ферримангнетиков [324], группа так называемых «дышащих кристаллов» [5–7] на основе гетероспиновых комплексов демонстрирует различные структурные переходы, сопровождающиеся изменением свойств, что делает их перспективными объектами для использования в качестве сенсоров на внешнее воздействие – температуры и давления, или включенные молекулы растворителя [8]. Фазовые трансформации, сопровождающиеся ярким изменением цвета и/или возникновением механических эффектов

[9], чрезвычайно чувствительны к незначительным модификациям лигандов или сольватных молекул. Настоящая работа посвящена исследованию влияния сольватных молекул на фазовые превращения в гетероспиновых координационных соединениях на основе бис (гексафторациетилацетонато)меди (II) $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с имидазолил замещенным нитронилнитроксидом L.

В ходе работы было получено семейство гетероспиновых цепочно-полимерных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}] \cdot 0,5\text{Solv} \cdot \text{Solv} = (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, THF, CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CHCl_3 . (Рис. 1а), образованных

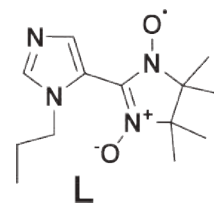


Рис. 1. Структура L

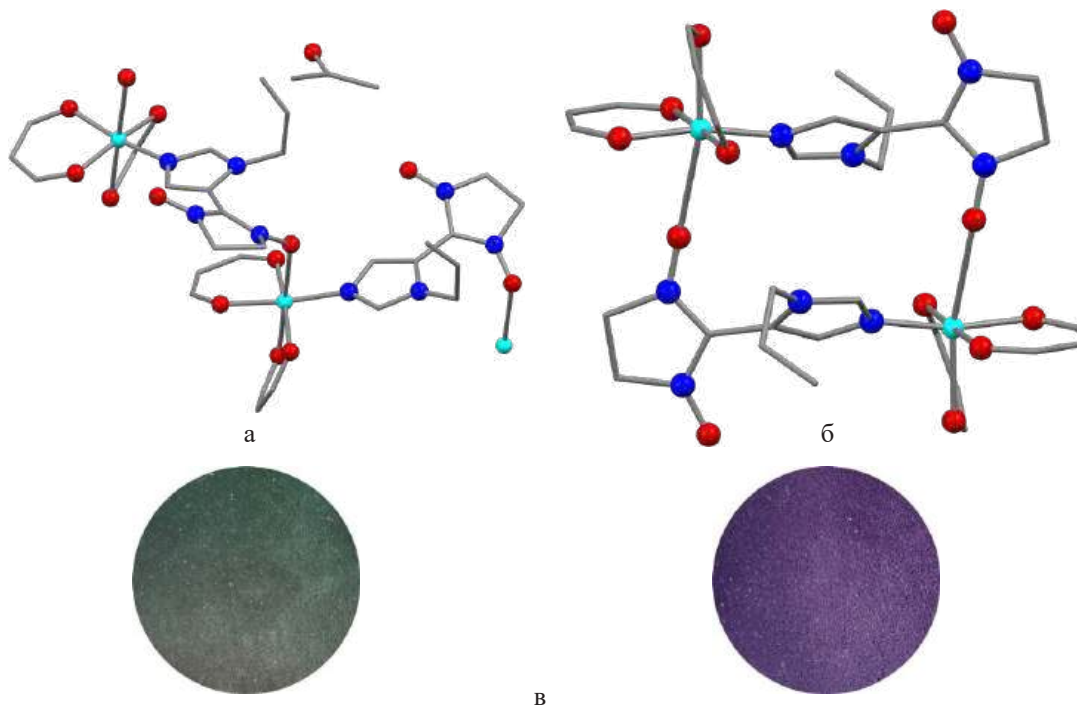


Рис. 2. Структура $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}] \cdot 0,5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (а); $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$ (б); изменение цвета порошка в кювете: свежеприготовленного перед началом эксперимента (слева), через сутки (справа) (в)

за счет мостиковой координации радикала атомами О нитроксильной группы и N имидазольного фрагмента. Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа показано, изменение типа растворителя практически не влияет на параметры элементарной ячейки и кристаллическую упаковку.

Тем не менее, методом РФА для комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}] \cdot 0,5\text{Solv}$ были зарегистрированы фазовые превращения, чувствительные к типу сольватных молекул. Показано, что для

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}] \cdot 0,5\text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CH}_2\text{Br}_2, \text{CHCl}_3$) фазовые трансформации затруднены за счет наличия коротких контактов $\sim 3 \text{ \AA}$ между атомами n-пропильной группы и атомами галогенов сольватных молекул, тогда как в случае $\text{Solv} = (\text{CH}_3)_2\text{CO}, \text{THF}$ происходит необратимый фазовый переход в молекулярный биядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$, сопровождающийся изменением цвета (Рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-13-00014).

Список литературы

1. Tretyakov E.V. et.al // *Russ. Chem. Rev.* – 2022. – Vol. 91. – № 2. – P. RCR5025.
2. Ovcharenko V.I. In: *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*; Hicks, R., Ed., Wiley-VCH, New York, 2010. – 461–506.
3. Luneau D. et.al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – 361. – 3669–3676.
4. Fokin S.V. et.al. // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – 60. – 2470–2484.
5. Halcrow M.A. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, Wiley, 2013. – Vol. 1. – 546 p.
6. Овчаренко В.И. и др. // *ЖСХ.* – Т. 43. – № 1. – С. 163–179.
7. Fedin M.V. et.al. // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2015. – Vol. 289–290. – P. 341–356.
8. Romanenko G.V. et.al. // *Inorg. Chem.* – 2011. – 50. – 6597–660.
9. Golomolzina I. et.al. // *Cryst. Growth Des.* – 2022. – 22. – 10. – 6148–6167.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ

Р. М. Гулиева, С. А. Капкан, В. С. Хозяинов, Т. М. Минина, Ю. Н. Маляр, В. А. Ионин

Институт химии и химической технологии СО РАН
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50 стр. 24

Последние два десятилетия биополимеры из древесины привлекают всё большее внимание благодаря разнообразным полезным свойствам. Три основных компонента древесины, а именно целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин считаются важными кандидатами для замены и улучшения химических веществ и полимерных материалов, получаемых из нефти.

Окисление первичных гидроксильных групп полисахаридов является одним из важных направлений их модифицирования, приводящего к практически значимым полиуроновым кислотам, альдегидам, полуацеталам, которые используются в качестве загустителей, абсорбентов, добавок в пищевые и косметические продукты, лекарственные препараты.

Для окисления полисахаридов применяют оксиды азота, нитриты и нитраты щелочных

металлов, озон, пероксид водорода, различные кислородсодержащие соединения галогенов. Большинство известных окислителей являются нехемоспецифичными, поэтому наряду с первичными окисляются вторичные ОН-группы полисахаридов, а также протекают различные побочные реакции, в том числе гидролиз гликозидных связей.

В данной работе представлен новый экологически безопасный способ модификации полисахаридов окислением, опосредованным ТЕМРО. Преимуществами окисления, опосредованного ТЕМРО, являются высокая скорость реакции, высокая селективность и умеренная молекулярная деградация.

Методика эксперимента: в стакане растворяли навеску исследуемого полисахарида в дистиллированной воде, добавили 0,4 г NaBr и

0,02 г ТЕМРО при перемешивании 300 об/мин и температуре 2–5 °С, с постоянным охлаждением. Прилили свежеприготовленный 15 % раствор NaOCl. Далее довели pH раствора соляной кислотой до 9,5. Каждый час регулировали значение pH до 9,5. Реакцию проводили в течение 4 часов. По истечении времени присыпали 150 мг NaBH₄, выдерживали при перемешивании и довели pH раствора до 8. Добавили 10 мл этилового спирта с NaCl. Полученный раствор концентрировали под вакуумом, и высаживали полученное вещество изопропиловым спиртом в соотношении 1:3. Полученный осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, лиофильно высушили в установке ИНЕЙ. Исследование полученных окисленных полисахаридов комплексом физико-химических методов показало перспективные результаты.

Долю D-глюкуроновой кислоты в исследуемых пробах определяли в зависимости от концентрации полисахарида в исходном растворе и количества взятого на анализ образца.

Так для образца АГ, окисленного ТЕМРО, доля уронидной составляющей возрастает с 22,5

до 52,4 % и спустя 4 часа реакции изменяется незначительно (Рис. 1).

Очевидно, что процесс окисления АГ с последующим гидролизом является эффективным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-73-10212. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

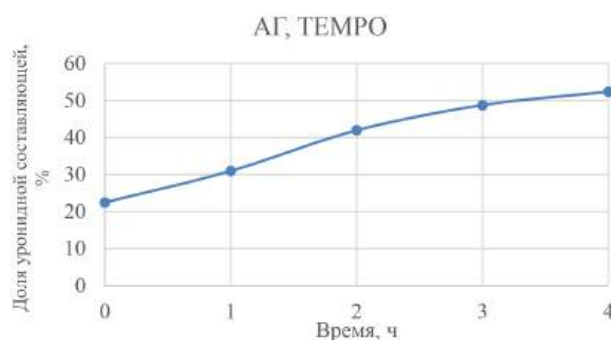


Рис. 1. Доля D-глюкуроновой кислоты в анализируемом растворе АГ, окисленного ТЕМРО

Список литературы

1. Song J., Chen Y., Luan F. // *Journal of Environmental Management*. – 2023. – V. 330. – P. 117170.
2. Khan M.D., Singh A., Khan M.Z., Tabraiz S., Sheikh J. // *Journal of Water Process Engineering*. – 2023. – V. 53. – P. 103579.
3. Malyar Y.N., Borovkova V.S., Kazachenko A.S., Fetisova O.Y., Skripnikov A.M., Sychev V.V., Taran O.P. // *Polymers*. – 2023. – V. 15. – P. 1999.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КРАХМАЛА НА ПРОЦЕСС ЭТЕРИФИКАЦИИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

А. А. Догадина

Научный руководитель – к.х.н., н.с. Д. В. Масленников

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1
anna.dogadina16@gmail.com

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Крахмал является распространённым биополимером, широко применяющимся в различных областях промышленности. Однако ряд недостатков нативного крахмала ограничивает область его применения. При повышенных температурах в присутствии воды нативный крах-

мал подвергается желатинизации, имеет низкое сопротивление к сдвиговым напряжениям, высокую склонность к ретроградации и синерезису. Нивелировать данные недостатки можно с помощью модификаций – химических, физических, ферментативных. К химическим моди-

фикациям относят введение функциональных групп, фосфорилирование, образование простых и сложных полиэфиров, а также сшивание полимерных цепей крахмала между собой (англ. «cross-linking»). Модифицированные крахмалы имеют ряд применений, вызывающих интерес. Например, некоторые виды химической модификации приводят к повышению устойчивости крахмала к действию пищеварительного фермента – амилазы. Такие крахмалы обладают низким гликемическим индексом и благотворно влияют на рост полезной микрофлоры нижних отделов ЖКТ, следовательно, могут применяться в качестве пищевой добавки. Некоторые модифицированные крахмалы обладают высокой влагоёмкостью, что делает их перспективными влагозапасующими материалами для увлажнения почвы.

Целью данной работы является синтез цитратного полиэфира крахмала твердофазным методом и исследование влияния предварительной термической обработки крахмала на эффективность протекания реакции этерификации и свойства конечного продукта. Методика синтеза заключалась в сорбции лимонной кислоты из раствора на образец кукурузного крахмала, после чего образец высушивался до 5–20 % влажности, а затем выдерживался при 140 °C на протяжении 5 часов. Исследовались образцы, полученные при разных pH исходного раствора лимонной кислоты на основе нативных крахмалов и крахмалов, подвергнувшихся предварительной обработке методами, описанными в литературе – DHT («drying heat treatment») [1] и SSP («shells separation pretreatment») [2].

DHT представляет из себя выдерживание сухого крахмала (< 10 % влажности) при высоких температурах (> 100 °C) в течение нескольких часов. По сравнению с нативным крахмалом, крахмал, подвергшийся DHT, обладает более

низкой кристалличностью. SSP представляет из себя процесс выделения оболочек крахмальных гранул путём специфической температурной обработки в воде, центрифугирования и последующей лиофильной сушки. Данная методика модификации крахмала является новой и редко используемой относительно распространённой DHT. Выбор методик предварительной обработки был обусловлен тем фактом, что реакция этерификации протекает преимущественно в аморфной фазе, следовательно, снижение доли кристаллической фазы в крахмале приводит к повышению степени замещения.

Выводы об эффективности реакции для разных образцов были сделаны по степеням замещения. Степень замещения представляет собой отношение мольного количества лимонной кислоты в образце к количеству ангидроглюкозы – мономерной единицы крахмала. Данные о количестве лимонной кислоты были получены экспериментально методом обратного кислотно-основного титрования. Методика включает в себя омыление образца модифицированного крахмала гидроксидом натрия и дальнейшее титрование избытка щелочи соляной кислотой. Также, проведено исследование некоторых физико-химических свойств конечных образцов. С помощью метода рентгенофазового анализа сделаны выводы о необратимой потере кристалличности крахмалов после этерификации. Проведены исследования способности полученных образцов сорбировать воду, а также получена информация о потере влагоёмкости после нескольких циклов сорбции-десорбции воды. Проведено исследование устойчивости полученных цитратных полиэфиров крахмала к ферментативной обработке панкреатической α -амилазой и амилоглюкозидазой по стандартизированной методике Megazyme.

Список литературы

1. Lei N. et al. *Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study* // *International journal of biological macromolecules*. – 2020. – V. 147. – P. 109–116.
2. Gao W. et al. *Physicochemical properties of corn starch affected by the separation of granule shells* // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – V. 164. – P. 242–252.

СИНТЕЗ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 7-ХЛОР-2,3-ДИГИДРО-5-ФЕНИЛ-1*H*-1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИН-2-ОНА

В. А. Дубровина, А. В. Глушков, В. И. Павловский

Научный руководитель – д.х.н., профессор НОЦ им. Н. М. Кижнера В. И. Павловский

ФГАОУ ВО НИ ТПУ

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

vad34@tpu.ru

Лечение бессонницы является актуальной проблемой в мире. В настоящее время препаратами выбора для терапии бессонницы являются производные 1,4-бензодиазепинов, широко применяющиеся в медицине за счёт их снотворного, седативного, анксиолитического, противосудорожного, миорелаксантного и других эффектов [1]. Идёт совершенствование данной группы препаратов путём синтеза их производных, которые не обладают такими побочными эффектами, как привыкание, возникновение зависимости и др. Синтезированы производные

3-ацетокси-1,4-бензодиазепина, показывающие высокий аффинитет к центральным бензодиазепиновым рецепторам (ЦБДР) [2].

Производные 1,2-дигидро-3*H*-1,4-бензодиазепин-2-она имеют в своей структуре ассиметричный С3-атом углерода, который при присоединении радикалов образует рацемат. Из этого следует, что в реакциях замещения 1,4-бензодиазепинов имеются ограничения в выборе алкильных радикалов с собственными ассиметричными атомами углерода.

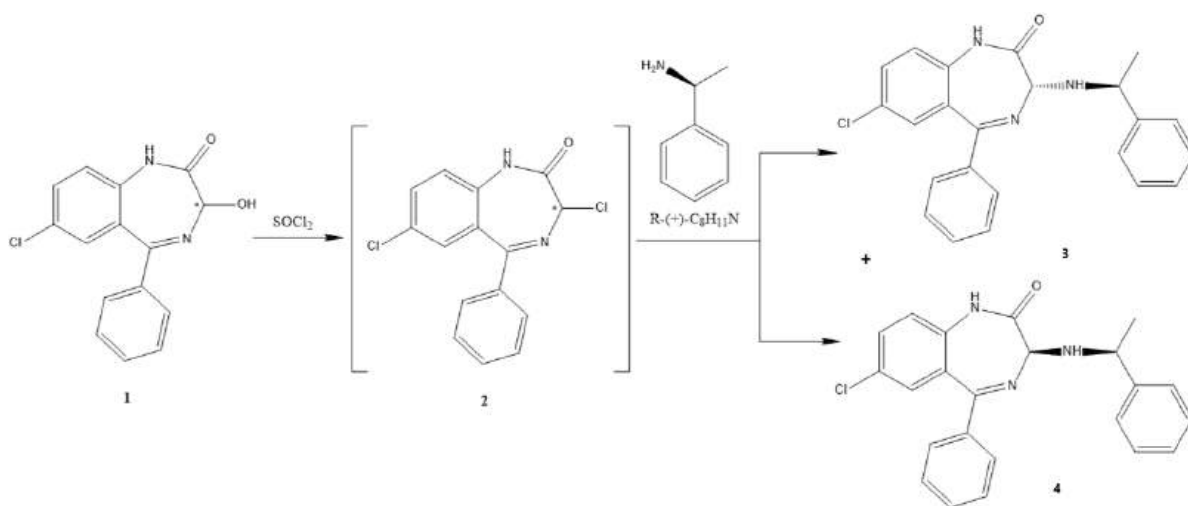


Схема 1

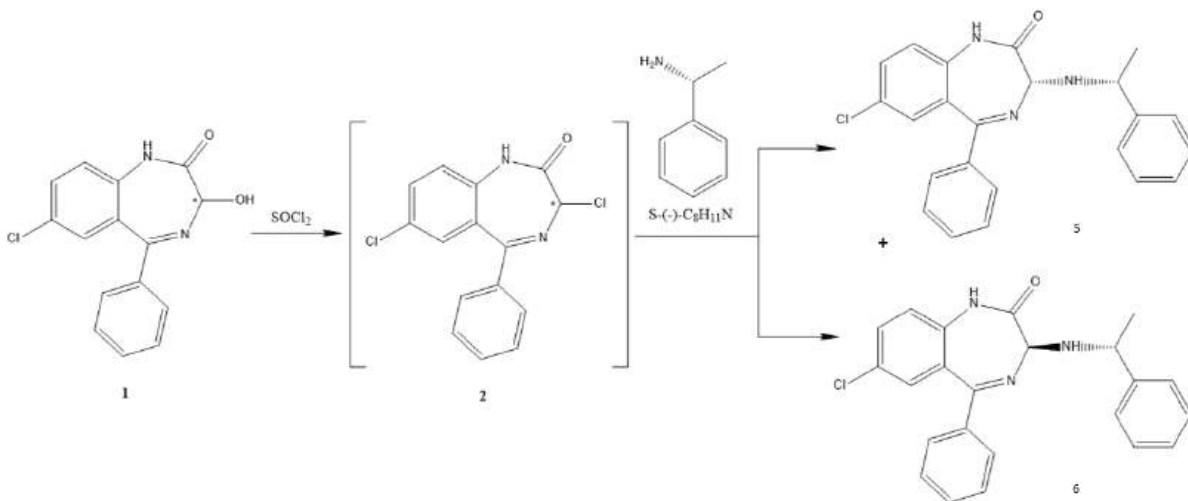


Схема 2

Рацемическим 1,4-бензодиазепином, используемым как лекарственное средство в медицинской практике, является (RS)-7-хлор-2,3-дигидро-3-окси-5-фенил-1*H*-1,4-бензодиазепин-2-он (оксазепам). Было установлено, что у него фармакологическую активность проявляет S-(-)-энантиомер [3].

Обработкой оксазепама (1) тионилом хлористым получен соответствующий 3-хлор-1,4-бензодиазепин (2) конденсацией которого с соответствующими энантиомерами α -метилбен-

зиламина получены диастереомеры (3–6). Перекристаллизацию полученных диастереомеров проводили в этаноле.

Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ и ВЭЖХ, строение полученных веществ подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания РФ «Наука». Проект FSWW-2023-0008.

Список литературы

1. Воронина Т.А., Середенин С.Б. // Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2002. – Т. 65. – № 5. – С. 4–17.
2. Павловский В.И., Карасева Т.Л., Семеншина Е.А., Андронати К.С., Юрпалова Т.А., Онуфриенко О.В., Кривенко Я.Р., Крысь-

ко А.А. // Химико-фармацевтический журнал. – 2019. – Т. 53. – № 3. – С. 16–20.

3. Patel M., Tang B.K., Grant D.M., Kalow W. // Pharmacogenetics. – 1995. – V. 5. – № 1. – P. 43–49.

ГИДРОХЛОРИД, ОКСАЛАТ, ЦИТРАТ КАК ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ПРИЕМЛЕМЫЕ СОЛИ О-*n*-ара-ТОЛУОИЛ- β -(МОРФОЛИН-1- ИЛ)ПРОПИОАМИДОКСИМА ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ЗООНОЗНЫХ ИНФЕКЦИЙ, ВЫЗВАННЫХ *M. bovis*

А. Ерланулы¹, А. М. Дуйсенали¹, К. А. Тургенбаев², А. М. Борсынбаева², А. Б. Есеналиева²

Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. Л. А. Каюкова¹

¹АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова»

Алматы, Казахстан

²Казахский научно-исследовательский ветеринарный институт

Алматы, Казахстан

azaraze8575@mail.ru

Зарегистрировано, что среди 20 причин смертности в мире в 2024 г. туберкулез занимает 10 место [1]. Туберкулез могут вызывать представители семейства *Mycobacteriaceae* отряда *Actinomycetales*: *M. tuberculosis*, *M. bovis* и *M. africanum*. Эти микроорганизмы объединяются в комплекс *M. tuberculosis* [2]. Человек является единственным источником заражения *M. tuberculosis*; тогда как инфицирование *M. bovis* обусловлено употреблением зараженного молока. За период с 1975 по 2014 гг. по лабораторно подтвержденным случаям туберкулеза у людей были идентифицированы изоляты комплекса *M. tuberculosis* и других микобактерий, из которых 1131 являлись *M. tuberculosis*, 286 представляли собой *M. bovis*, 71 идентифицированы как *M. africanum* и 205 представляли собой другие

микобактерии. Таким образом, соотношение распространенности *M. tuberculosis* и *M. bovis* составляет 67 и 17 %.

Лечение туберкулеза (ТБ) с множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ)/широкой лекарственной устойчивостью (ШЛУ) является чрезвычайно затрудненным из-за его длительности (до 20–24 мес.), использования инъекционных препаратов с высокими токсичностью и стоимостью и низкой эффективностью лечения [3].

Для преодоления причин, затрудняющих лечение всех видов туберкулеза, в мире проводится поиск новых противотуберкулезных препаратов [4].

Наша работа посвящена разработке новых малотоксичных, эффективных, технологичных

противотуберкулезных средств в ряду производных β -аминопропиоамидоксимо. Продукты, прошедшие противотуберкулезный скрининг на *M. bovis*, представляют собой гидрохлорид (3), оксалат (5), цитрат (6) *O*-пара-толуоил- β -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксима, которые получены в несколько стадий, представленных на схеме. Все соли 3,5,6 являются водорастворимыми, что является необходимым условием при пероральном введении противотуберкулезных средств.

Гидрохлорид 3 с выходом 81 % получен в реакции β -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксима (2) с пара-толуоилбензоилхлоридом. Оксалат (5) и цитрат (6) выделены с выходами 62 и 90 % при взаимодействии основания (4) со щавелевой и лимонной кислотой, соответственно. Противотуберкулезные свойства солей 3, 5, 6 проверяли на жидкой среде Соттона с пересевом на плотную среду Левенштейна-Йенсена.

Минимальные бактерицидные активности (МБА) гидрохлорида, оксалата и цитрата 3, 5, 6 составляют 0,1 мкг/мл, что в 10 раз меньше МБА рифампицина (1,0 мкг/мл). При изучении токсических свойств фармакологически приемлемых солей (3, 5, 6) обнаружено, что их среднетоксичные дозы LD₅₀ при подкожном введении равны, соответственно: 1371, 750,0 и 1530,0 мг/кг. Рифампицин SV имеет LD₅₀ 267,6 мг/кг.

Таким образом, водорастворимые, технологичные производные β -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксима 3, 5, 6, высокоактивные против штамма туберкулеза бычьего вида *M. bovis*, менее токсичные, чем рифампицин SV в 5,1; 2,8 и 5,7 раз, соответственно, являются перспективными кандидатами в новые противотуберкулезные средства.

Работа профинансирована КН МНВО РК по ПЦФ с ИРН BR18574042.

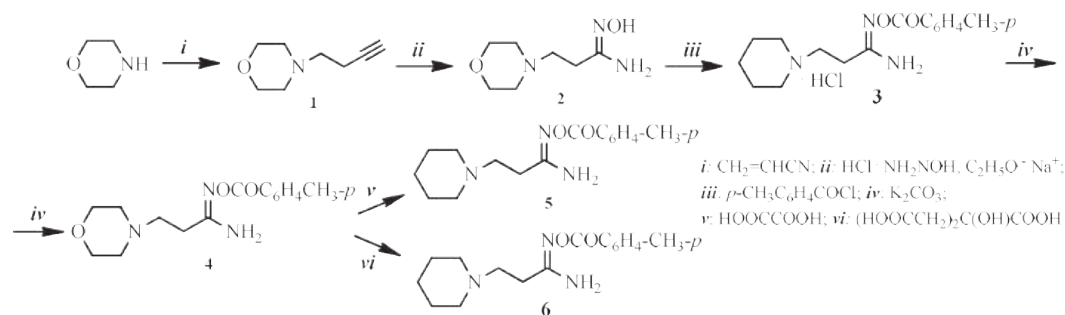


Схема 1. Получение водорастворимых гидрохлорида (3), оксалата (5) и цитрата (6) *O*-пара-толуоил- β -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксима

Список литературы

1. <http://Top 20 death causes in the World 2024 live – Deathmeters> (Accessed 12/02/2024). Sources: All the data at this webpage are estimates based on "WHO: CAUSE-SPECIFIC MORTALITY, estimates 2016".
2. Taye H., Alemu K., Mihret A., Wood J.L.N., Shkedy Z., Berg S., Aseffa A. // *Zoonoses Public Health*. – 2021. – Vol. 68. – № 7. – P. 704–718.
3. Каюкова Л.А., Берикова Э.А. // *Хим.-фарм. журн.* – 2020. – Т. 54. – № 6. – С. 11–19.
4. Mi J., Gong W., Wu X. // *BioMed Res. Int.* – 2022. – Article ID 5099312.

СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПИРАЗОЛДИАЗОНИЙ СУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

М. Т. Естаева, А. Ж. Касанова

Научный руководитель – д.х.н., руководитель НОЦ Н. М. Кижнера Е. А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

estaeva@tpu.ru

НАО Торайгыров университет

140000, Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64

estaeva_makpal@mail.ru

Металлоорганические полимеры представляют значительный интерес как пористые материалы. Они используются для хранения газа, в качестве катализаторов, для очистки и для адресной доставки лекарственных средств. Теоретический и практический интерес представляют собой металлоорганические полимеры на основе азолов.

Целью работы было получение ранее неизвестных пиразолдiazоний сульфонов, исследование их реакционной способности в синтезе гетероциклических лигандов для металлоорганических полимеров.

В нашей лаборатории разработаны методы синтеза аренидiazоний сульфонов – безопасных в работе и реакционноспособных полупродуктов органического синтеза [1–3]. Разработанные подходы были использованы для синтеза пиразолдiazоний сульфонов (трифлатов, тозилатов, камфорасульфонов) (схема 1).

Структура солей diaзония 4–6 установлена с использованием современных физико-химических методов анализа (рис. 1)

Показано, что аминопиразолы (1–3) в результате последовательного diaзотирования и азиодезаминирования в воде превращаются в соответствующие азидопиразолы, которые далее при взаимодействии с пропиоловой кислотой или ее эфирами образуют пиразолил-1,2,3-триазолы (10–15) (схема 2).

Было установлено, что все синтезированные пиразолил-1,2,3-триазолы (10, 12, 14) реагируют с нитратами металлов (Cd, Ni, Zn, Cu, Co).

Полимерную структуру имеют комплексы, полученные из Cd и лигандов (12, 14), доказано методом рентгено-структурного анализа (рис. 2, 3).



Рис. 1. Молекулярная структура 5-метил-1H-пиразол diaзоний трифторметансульфонат

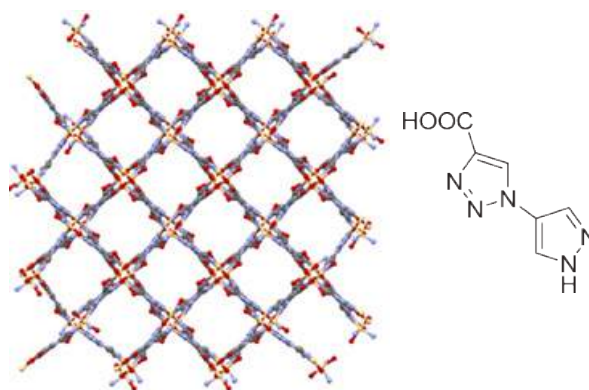


Рис. 2. Структура металлоорганического полимера на основе кадмия и 1-(1H-пиразол-4-ил)-1H-1,2,3-триазол-4-карбоновая кислота

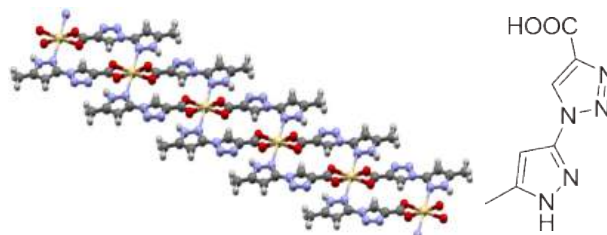


Рис. 3. Структура металлоорганического полимера на основе кадмия и 1-(5-метил-1H-пиразол-3-ил)-1H-1,2,3-триазол-4-карбоновая кислот

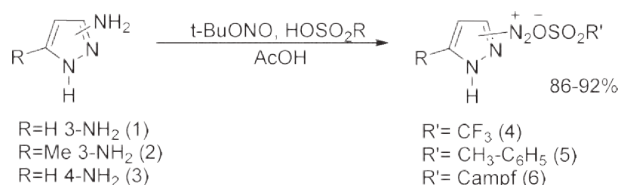


Схема 1

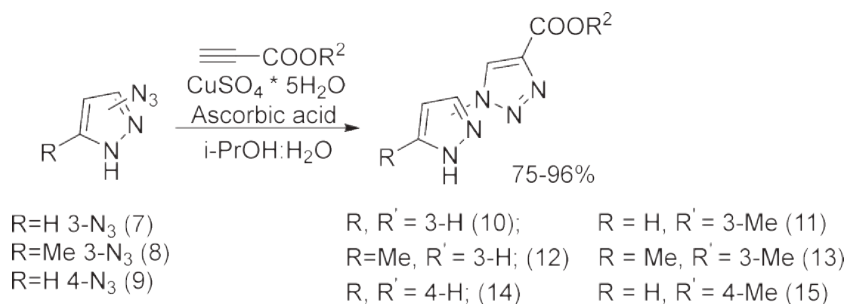


Схема 2

Список литературы

1. Filimonov V.D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H., Chi K.-W. // *Organic Letters*. – 2008. – Vol. 10. – № 18. – P. 3961–3964.
2. Filimonov V.D., Krasnoutsckaya 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. Kassanova A.Zh., Yestayeva M.T., Turtubayeva M.O. // *Bulletin Of the Karaganda University*. – 2021. – № 1 (105). – P. 25.

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИНА

Д. Е. Ефанов, Г. В. Романенко, Г. А. Летягин, С. Е. Толстиков, А. С. Богомяков
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С. Е. Толстиков

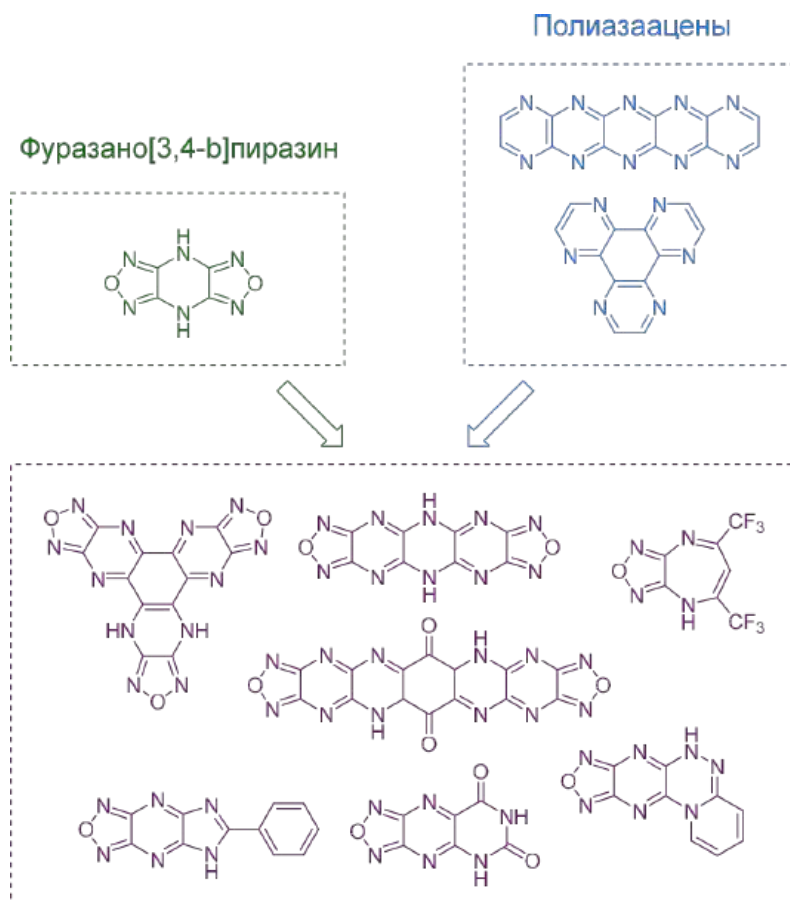
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН
d.efanov@tomo.nsc.ru

Гетероциклические конденсированные системы в последние десятилетия привлекают много внимания в таких областях, как материаловедение и органическая электроника [1, 2]. Основным преимуществом этих соединений является возможность тонкой настройки необходимых физико-химических свойств путем модификации их молекулярного строения. Благодаря этому полигетероциклические плоские молекулы активно внедряются как материалы для органических диодов, полевых транзисторов, солнечных ячеек, сенсоров, элементов памяти и др.

Недавно было обнаружено, что анион-радикал бис(фуразано)пиразина способен к спонтанному ферромагнитному упорядочению при 4 К[3]. Данный факт послужил отправной точкой для нашего исследования, посвященному изучению конденсированных систем на основе фура-

зано[3,4-*b*]пиразина с целью их применения в дизайне магнитно-активных соединений.

Исходя из таких строительных блоков, как 5,6-дихлорофуразано[3,4-*b*]пиразин, 5,6-диаминофуразано[3,4-*b*]пиразин и 3,4-диаминофуразан, нами был синтезирован ряд новых производных фуразано[3,4-*b*]пиразина, обладающих плоским строением и дополнительными конденсированными циклами. Все полученные соединения обладают ожидаемой NH-кислотностью. При этом некоторые соединения претерпевают гидролиз или перегруппировку в щелочной среде, а другие крайне стабильны в своей анионной форме даже при воздействии широкого круга окислителей. Особенности химии и свойства данных соединений будут представлены в докладе.



Список литературы

1. Zhang Z. // *Mater. Chem. Front.* – 2020. – V. 4. – № 12. – P. 3419–3432.
2. Yan X. // *Tet. Let.* – 2018. – V. 59. – № 7. – P. 592–604.
3. Ovcharenko V.I. // *Mend. Comm.* – 2021. – V. 31. – № 6. – P. 784–788.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ УРЕИДОВ ГАЛОДИФА С АМИНОКИСЛОТАМИ

С. О. Зленко, В. Ю. Куксёнок

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель В. Ю. Куксёнок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
soz3@tpu.ru

Галодиф, или мета-хлор-бензгидрилмочевина, – оригинальный противосудорожный препарат с доказанной эффективностью в лечении эпилепсии и абстинентного синдрома [1]. В связи с низкой водной растворимостью (менее 0,01 мг/мл) единственная известная лекарственная форма этого препарата – таблетки, а разработка инъекционных форм невозможна. Уже несколько лет в Томском политехническом уни-

верситете ведутся исследования, цель которых – получить производные этого лекарственного вещества с повышенной растворимостью в водных растворах.

Один из рассматриваемых подходов – это получение уреидов галодифа с L-аминокислотами. Последние являются нетоксичными агентами, которые сами по себе обладают полезными биологическими свойствами: напри-

мер, глицин увеличивает антиконвульсантное действие фенобарбитала и других аналогичных препаратов [2], а также уменьшает токсическое действие этилового спирта [3]. Аминокислоты часто выступают в качестве промоутеров для получения растворимых форм или пролекарств существующих лекарственных веществ, так как содержат гидрофильные группы и могут образовывать соли. Таким образом, модификация галодифа аминокислотами представляется привлекательным методом получения его растворимых форм.

Для введения молекулы аминокислоты в галодиф был предложен метод N-ацилирования, основанный на взаимодействии галодифа с соответствующим хлорангидридом. В качестве модельного субстрата был выбран глицин, так как это наиболее простая по структуре аминокислота, которая к тому же не имеет оптических изомеров. Получение производного галодифа с глицином проводилось по следующей схеме (Рис. 1): сначала была осуществлена реакция для ВОС-защиты аминогруппы, после чего из ВОС-глицина в избытке тионилхлорида был по-

лучен соответствующий хлорангидрид; после, без его выделения из реакционной массы, проводилась реакция с галодифом; далее ВОС-защита была снята в реакции с соляной кислотой. Выход конечного продукта составил 63 % от загружаемого галодифа. Структура уреида галодифа с глицином была установлена методом ПМР-спектроскопии.

Одной из основных задач исследования было установление максимальной растворимости полученного производного. Для этого был выбран метод ВЭЖХ, так как он имеет такие преимущества, как простая пробоподготовка, короткая продолжительность анализа. По результатам вычислений, предельная растворимость в воде для солевой формы уреида составила 0,04 мг/мл, что в четыре раза больше растворимости галодифа.

Дальнейшая задача исследования состоит в синтезе уреидов галодифа с другими аминокислотами и определение их водной растворимости. Также из-за низкого выхода и возникших трудностей с выделением конечного продукта представляет интерес поиск альтернативных подходов к синтезу.

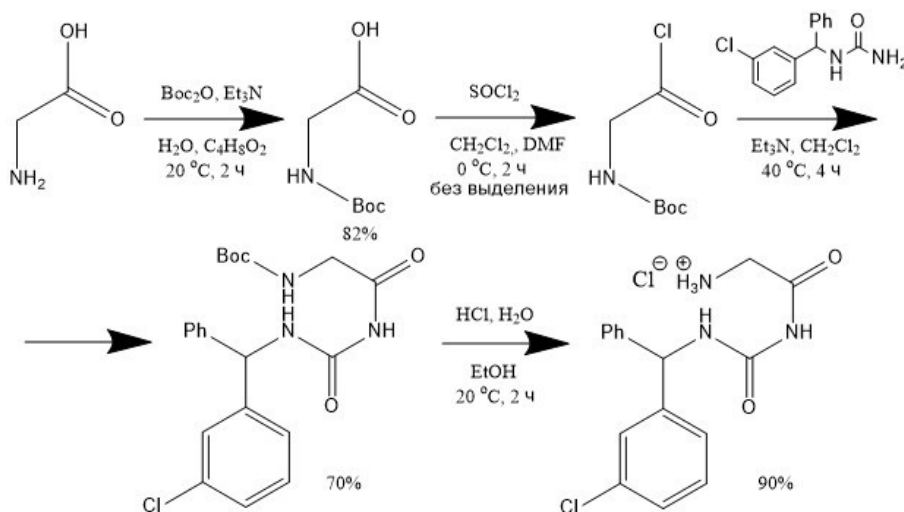


Рис. 1. Схема получения уреида галодифа с глицином

Список литературы

1. Шушпанова Т.В. Молекулярные мишени действия инновационного антиконвульсанта галодиф в терапии алкогольной зависимости / Т.В. Шушпанова, Т.П. Новожеева, А.И. Мандель [и др.] // Сибирский вестник психиатрии и наркологии. – 2018. – Т. 2. – № 99. – С. 120–126.
2. Toth E. Glycine potentiates the action of some anticonvulsant drugs in some seizure models / E. Toth, A. Lajtha // Neurochemical research. – 1984. – V. 9. – P. 1711–1718.
3. Razak M.A. Multifarious beneficial effect of nonessential amino acid, glycine: a review / M.A. Razak, P.S. Begum, B. Viswanath [и др.] // Oxidative medicine and cellular longevity. – 2017. – V. 2017.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ СОСТАВА ХЛОРИД ХОЛИНА/МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА

О. А. Игумнова, К. С. Головина, А. Е. Мышова, Г. Е. Дубиненко, С. И. Твердохлебов
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Д. Филимонов

*Томский политехнический университет
oai11@tpu.ru*

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES) являются относительно новым классом эвтектических смесей, которые могут быть изготовлены из широкого спектра недорогих компонентов различных химических классов и являются экологичной альтернативой органическим растворителям. Среди возможных компонентов таких смесей множество биосовместимых и биоактивных химических соединений, что определяет перспективы применения DES в медицине и биотехнологии [1]. Оксикарбоновые кислоты (гидроксикислоты) являются широко распространёнными в природе соединениями, способными образовывать эвтектические смеси в роли донора водородной связи. Известно, что многие кислоты данного класса (молочная, гликолевая, винная и др.) в разной степени обладают антибактериальными свойствами в отношении наиболее распространенных внутрибольничных бактерий [2, 3]. Целью настоящей работы являлось получение DES на основе хлорида холина и молочной кислоты с последующим созданием на основе полученного DES антибактериального материала – эвтектогеля.

Приготовление DES было выполнено путем смешивания соли четвертичного аммония – хлорида холина, и донора водородной связи – молочной кислоты. Компоненты смешивали в различных молярных соотношениях от 5:1 до 1:5 при нагреве до 80 °C с постоянным перемешиванием до образования гомогенной прозрачной жидкости, сохраняющей стабильность без выпадения осадка при охлаждении до комнатной температуры. Для получения эвтектогелей DES смешивали с водным раствором поливинилового спирта (ПВС), после чего смесь сушили от избытка воды до формирования геля. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были исследованы термические свойства DES. Методом вискозиметрии были определе-

ны динамическая и кинематическая вязкости DES при изменении соотношения компонентов. Методом инфракрасной спектроскопии была определена химическая структура исходных компонентов, эвтектических смесей и гелей. Методом испытания на растяжение были оценены механические характеристики эвтектогеля. Антибактериальные свойства DES и эвтектогеля исследовали диск-диффузионным методом. Рост бактериальных биопленок в присутствии DES оценивали по оптической плотности методом денситометрии.

По результатам исследования было показано, что смесь хлорида холина и молочной кислоты в соотношении 1:2 является эвтектической, так как температура ее плавления была значительно ниже температуры плавления отдельных компонентов. Это происходит из-за взаимодействия между галогенид-анионом и донором водородной связи, в данном случае, молочной кислотой [4]. DES и полученный на его основе эвтектогель обладают выраженным антибактериальным эффектом в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Помимо антимикробных свойств, обусловленных снижением pH, молочная кислота обладает способностью повышать проницаемость наружной мембраны бактерий, из чего можно сделать вывод о прямом ингибирующем влиянии молочной кислоты на бактерии [5].

В результате проведенного исследования был получен антибактериальный DES на основе хлорида холина и молочной кислоты, а также антибактериальный эвтектогель на его основе. Полученные материалы обладают выраженными антибактериальными свойствами и являются перспективными для медицинского применения.

Исследования поддержаны Российским научным фондом, проект № 24-23-00471.

Список литературы

1. Zhang Q., Vigier K.D.O., Royer S., Jerome F. (2012) Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // *Chemical Society Reviews*, 41, 7108–7146.
2. Li X. et al. Lactate metabolism in human health and disease // *Signal Transduction and Targeted Therapy* 2022 7:1. Nature Publishing Group. – 2022. – Vol. 7. – № 1. – P. 1–22.
3. Wang J. et al. Deep eutectic solvents eutectogels: progress and challenges // *Green Chemical Engineering*. Elsevier. – 2021. – Vol. 2. – № 4. – P. 359–367.
4. Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D.L., Munro, H.L., Rasheed, R.K., Tambyrajah, V. (2003) Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // *Chemical Communication*, 1, 70–71.
5. Sherrard J., Wilson J., Donders G. et al. 2018 European (IUSTI/WHO) International Union against sexually transmitted infections (IUSTI) World Health Organisation (WHO) guideline on the management of vaginal discharge // *Int J STD AIDS*. – 2018; 29 (13) : 1258–1272.

ЦИАНБОРГИДРИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДОНОРЫ ГАЛОГЕННОЙ И ХАЛЬКОГЕННОЙ СВЯЗИ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИМИНОВ

М. В. Ильин, Д. С. Болотин

Научный руководитель — д.х.н., доцент Д. С. Болотин

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
199034

m.ilin@spbu.ru

Электрофильный органокатализ привлекает значительное внимание научного сообщества благодаря тому, что соответствующие системы обладают низкой чувствительностью к влаге и кислороду в сравнении с металлокомплексным

катализом, а также характеризуются более низким экологическим воздействием на окружающую среду. В последнее десятилетие область применения электрофильных органокатализаторов, часто включающих тиомочевины или

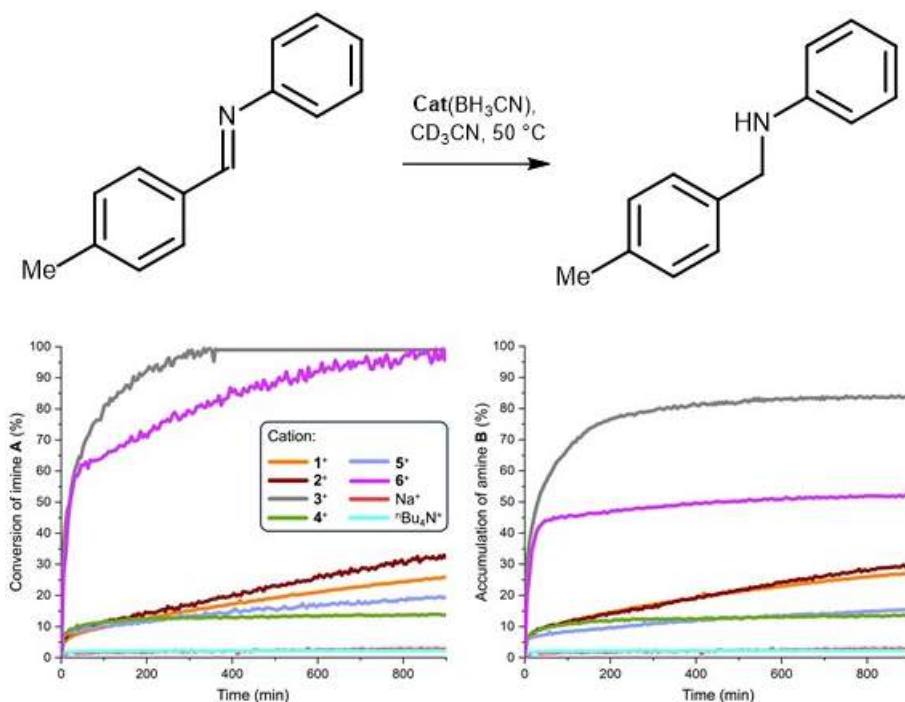


Рис. 1. ЯМР-мониторинг протекания модельной реакции

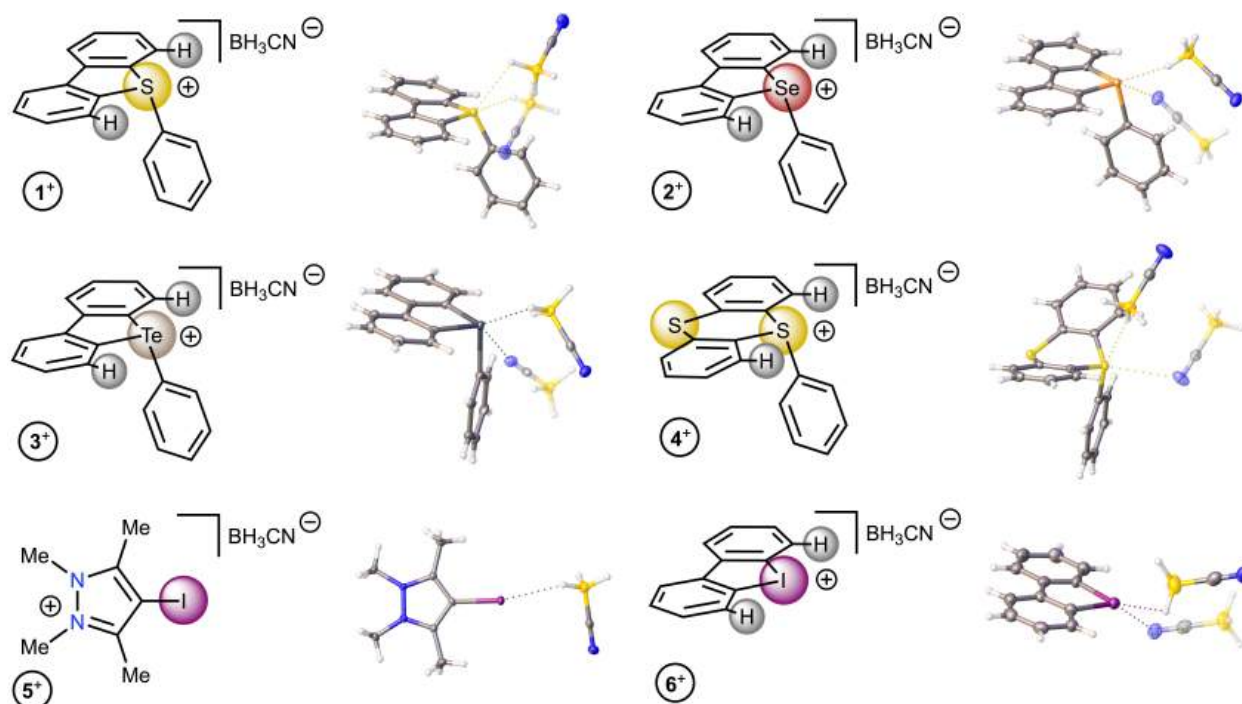


Схема 1. Изучаемые в данной работе цианборгидриды

скварамиды, активирующие субстраты реакции за счёт образования водородных связей, была успешно расширена органокатализаторами, содержащими электрофильные атомы галогена или халькогена, так называемыми донорами галогенной и халькогенной связи.

Данная работа посвящена изучению реакционной способности цианборгидридов с катионными донорами галогенной и халькогенной связи в реакции восстановления иминов (Схема 1).

Для определения реакционной способности цианборгидридов **1**(BH₃CN)–**6**(BH₃CN), Na(BH₃CN) и ⁿBu₄N(BH₃CN) в качестве модельной реакции была выбрана реакция восстановления иминов.

Контроль реакции осуществляли с помощью ЯМР ¹H спектроскопии и было показано, что цианборгидриды содержащие в своем составе катионы – доноры галогенной и халькогенной

связи значительно более активны по сравнению с традиционными цианборгидридами натрия и тетрабутиламмония (Рисунок 1).

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с квантово-химическими расчётами, показавшими, что все изучаемые соединения проявляют каталитический эффект в модельной реакции, понижая свободную энергию активации Гиббса с 205 кДж моль⁻¹ до 142–196 кДж моль⁻¹. Наименьшую активацию имиона продемонстрировал катион производного иода (**1**) **5**⁺ (196 кДж • моль⁻¹), тогда как наибольшая активация осуществлялась катионами теллурия **3**⁺ и йодония **6**⁺ (142 кДж • моль⁻¹ и 154 кДж • моль⁻¹ соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-73-10003) и Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 103922061).

СИНТЕЗ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ КАК ДОНОРОВ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗА

О. Киселев, Г. Н. Чернов, Г. В. Беккер

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ Н. С. Солдатова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, проспект Ленина, 30

ovk36@tpu.ru

В 1990-х годах интерес к применению соединений гипервалентного иода (СГИ) в синтетической органической химии сильно возрос из-за их способности мягко и селективно функционализировать другие молекулы [1]. В частности, возможно использование СГИ в качестве органокатализаторов [2] за счет их способности выступать в качестве кислот Льюиса, при этом происходит образование комплекса с донором электронной пары, содержащего галогенную связь (ГС). Галогенная связь обладает значительным потенциалом для активации и функционализации органических молекул, что делает ее важным инструментом в современной органической химии.

Катализаторы на основе СГИ способны прийти на смену комплексам тяжелых, токсичных металлов, что приведет к повышению качества продукции специального органического синтеза, позволит упростить процесс её очистки и сократить выбросы в окружающую среду.

Одним из факторов определяющих кислотность СГИ по Льюису является – структура катиона и наличие в ней донорных или акцепторных заместителей. Введение в структуру катиона сильных акцепторов позволяет повысить выраженность сигма-дырки, что ведет к повышению кислотности по Льюису, вследствие чего

повышается каталитическая активность донора ГС.

Таким образом, задачей настоящей работы является синтез ряда циклических иодониевых солей, несущих акцепторные заместители в структуре катионов, способных проявлять различную каталитическую активность при образовании ГС. В дальнейшем будет проведено сравнение их каталитической активности на примере модельной реакции присоединения по Михаэлю.

В процессе работы нами был синтезирован ряд циклических иодониевых солей, модифицированных акцепторными заместителями. Полный синтез (Схема 1) представлен цепочкой из четырех стадий. Первой реакцией является иодирование производных анилина, содержащих необходимые акцепторные заместители. Затем полученные 2-иоданилины вводятся в реакцию кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, продуктом которой являются различные производные 2-аминобифенила, несущие необходимые функциональные группы в каждом из ароматических циклов. Далее проводится диазотирование-иодирование полученных ароматических аминов, образующиеся в результате этого процесса иодарены используются без дополнительной очистки для получения иодониевых солей.

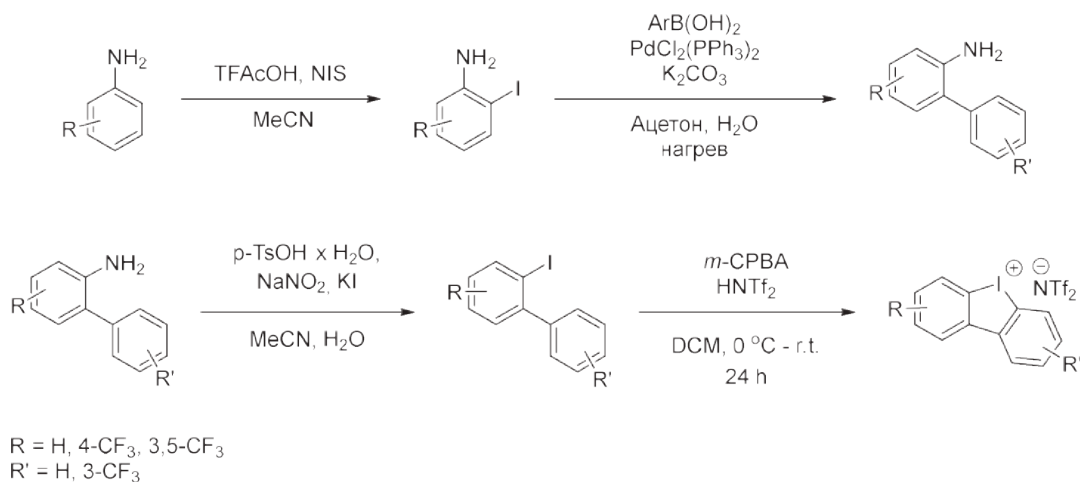


Схема 1. Полный синтез циклических иодониевых солей

Полученные соединения были охарактеризованы методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурной дифракции, с подтверждением наличия короткого контакта, характерного для галогенного связывания, между атомом иода в составе катиона и атомами кислорода или азота в составе аниона. Помимо рентгеноструктурного анализа наличие ГС было подтверждено *in silico* DFT расчетами

с отображением критических связевых точек и связевых путей между кислотой и основанием Льюиса. Также расчетом электростатического потенциала было продемонстрировано влияние акцепторного заместителя на выраженность области сигма-дырки.

Исследование при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-73-10091.

Список литературы

1. Cavallo G. et al. // *Chemical reviews*. – 2016. – V. 116. – № 4. – P. 2478–2601.
2. Wolf J. et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – V. 59. – № 38. – P. 16496–16500.

БЛОКИРОВАНИЕ СВОБОДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП КАК МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ ЦИТОТОКСИЧНОСТЬЮ АЛКОКСИАМИНОВ

Ю. А. Колесникова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ П. В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
yak35@tpu.ru

Арсенал современной противораковой химиотерапии насчитывает уже не одно поколение препаратов [1]. Однако общей проблемой остаётся системная цитотоксичность, возникновение побочных эффектов и малая специфичность, которые оказывают разрушающее действие на здоровые системы организма. Одним из подходов к снижению общей цитотоксичности является использование пролекарственных средств. Пролекарство само по себе не оказывает цитотоксического эффекта, однако в процессе биотрансформаций в условиях клеточной среды под действием нативных клеточных ферментов или естественных метаболитов клетки происходит высвобождение активного агента и, как следствие, клеточная гибель [2]. Химической основой таких препаратов могут служить прекурсоры активных алкильных радикалов. Одним из наиболее изученных в данной области классом веществ являются алкоксиамины, которые в результате гомолитического разрыва связи C–ON генерируют два вида радикалов: стабильный нитроксильный и активный алкильный радикал, выступающий в роли цитостатика [3]. В одной из последних работ было проведено исследование широкого ряда алкоксиаминов различного строения как потенциальных агентов противо-

раковой терапии [4]. Было показано, что лимитирующим фактором активации цитостатика является не только время полуреакции гомолиза алкоксиамина, но и размер молекулы, наличие функциональных групп, способных к протонированию и депротонированию, а также возможность формирования внутримолекулярных водородных связей, определяющих пространственную конформацию.

В рамках нашей работы рассматривалась трансформация ключевых функциональных групп в структуре алкоксиаминов как метод контроля их биологической активности. Благодаря наличию свободных активных групп, появляется возможность «включать» и «выключать» цитотоксические свойства вещества, так как эти группы играют решающую роль в гомолизе алкоксиамина и, как следствие, высвобождении цитостатика.

Противораковая активность модельных соединений была подтверждена в рамках *in vitro* тестов на линиях различных нормальных и опухолевых клеток. Полученные результаты лягут в основу создания противоракового препарата молекулярно-нацеленного действия. Планируется синтезировать субстрат, в структуре которого в качестве биологически активной мишени будет

присутствовать специфичный для определенной опухоли сахарный остаток. Таким образом, помимо селективного высвобождения цитостатика будет достигнута избирательность поглощения

вещества раковыми клетками ввиду их ускоренного метаболизма. Помимо синтеза будет проведено сравнительное исследование активности диастериомеров алкоксиаминов.

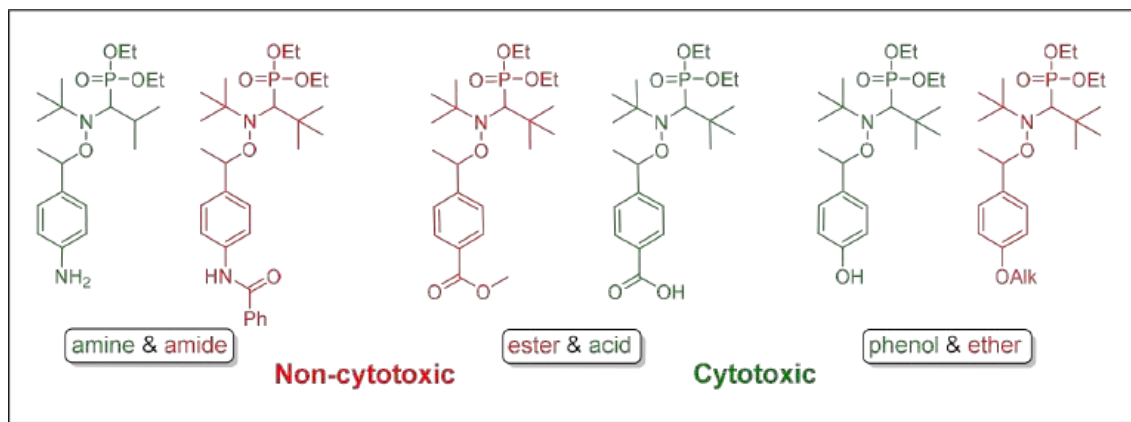


Схема 1. Структуры активных и «инактивированных» алкоксиаминов

Список литературы

1. Thurston D.E., Pysz I. *Chemistry and pharmacology of anticancer drugs*. – CRC press, 2021.
2. Andrianomenjanahary S. et al. *Synthesis of novel targeted pro-prodrugs of anthracyclines potentially activated by a monoclonal antibody galactosidase conjugate (part 1)* // *Bioorganic & medicinal chemistry letters*. – 1992. – V. 2. – №. 9. – P. 1093–1096.
3. Audran G. et al. *Alkoxyamines: A new family of pro-drugs against cancer. Concept for theranostics* // *Organic & biomolecular chemistry*. – 2014. – V. 12. – № 5. – P. 719–723.
4. Piris P. et al. *Conditional generation of free radicals by selective activation of alkoxyamines: towards more effective and less toxic targeting of brain tumors* // *Chemical Science*. – 2023. – V. 14. – № 29. – P. 7988–7998.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА АКТИВНОЙ ОСНОВЫ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ

В. Д. Котехова, М. В. Куксина

Научный руководитель – д.х.н., профессор М. А. Силин; д.т.н., профессор Л. А. Магадова

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа
(научный исследовательский университет) имени И. М. Губкина»
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 65
marilasakh@mail.ru

Основной проблемой в обеспечении безопасного и надежного функционирования нефтепромышленного оборудования является коррозионное разрушение металла под воздействием окружающей среды. На сегодняшний день наиболее эффективным и экономичным методом противодействия коррозии признано применение ингибиторов.

Производные имидазолина широко распространены в качестве активной основы ингибито-

ров коррозии благодаря их сильной полярности и высоким ингибирующим свойствам. Кроме того, учитывая тенденции повышения внимания к экологической безопасности применяемых реагентов нужно обратить внимание на низкую токсичность и биоразлагаемость имидазолинов [1].

Объектами исследования являлись производные имидазолина, синтезированные на основе олеиновой кислоты и ХЭПА (Higher Ethylene

polyamine, $M_{\text{ср}} = 350$ г/моль), стальные образцы марки Ст3, модель пластовой воды по ГОСТу 9.506-87 (таблица 1).

Таблица 1. Состав модели пластовой воды

Компоненты раствора	Концентрация, г/л
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,034
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,175
NaHCO_3	1,344
NaCl	18,149

Производные имидазолинов получали одnoreакторным методом, не требующим применения высоких давлений и растворителей. В реакционную колбу помещали олеиновую кислоту и ХЭПА в различных массовых соотношениях 1:(1–5). Синтез проводили при перемешивании и отгоне воды с постадийным нагреванием: на первой стадии происходит конденсация жирной кислоты с N-замещенными производными этилендиамина при 150–160 °С в течение 2 ч, на второй – внутримолекулярная циклизация амидамина при 200–220 °С в течение 2 ч [2]. Для отслеживания протекания основных стадий синтеза определялись показатели аминного и кислотного чисел (таблица 2).

Таблица 2. Результаты синтеза активной основы ингибитора при различных соотношениях реагентов

Соотношение олеиновая кислота/ХЭПА	Кислотное число, мг КОН/г (I стадия)	Кислотное число, мг КОН/г (II стадия)	Аминное число, мг HCl/г (I стадия)	Аминное число, мг HCl/г (II стадия)	Выход, %
1/1	5,86	3,51	430,63	425,25	79,10
1/2	4,93	3,57	692,59	556,85	83,70
1/3	6,09	2,07	683,06	686,43	83,83
1/5	4,69	2,33	795,62	773,93	87,67

Список литературы

1. Силин М.А. Промысловая химия. Ингибиторы коррозии. – М: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021. – 107 с.
2. Получение композиций на основе имидазолиновых жирных кислот растительного происхождения и солей металлов и изучение их свойств / Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г.,

Для оценки эффективности действия синтезированных ингибиторов применялся гравиметрический метод определения скорости коррозии при концентрации имидазолина равной 60 г/м³ [3] (рисунок 1).

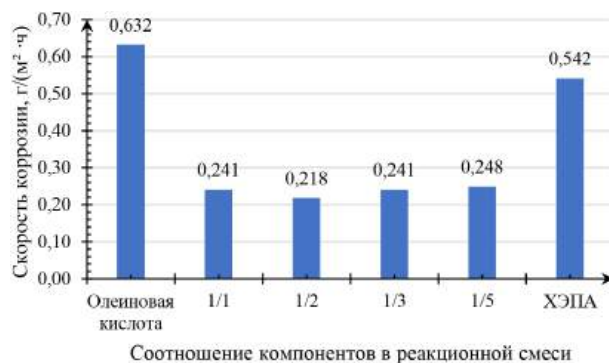


Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний

В результате было выявлено, что наилучшими защитными свойствами обладает производное имидазолина, полученное при соотношении реагентов олеиновая кислота:ХЭПА равном 1:2. Дальнейшие исследования будут направлены на получение производных имидазолинов на основе жирных кислот растительного происхождения при установленном соотношении реагентов.

Мамедова Н.М. [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 10. – С. 42–46.

3. Исследование ингибиторов углекислотной коррозии стали для применения в условиях нефтегазодобычи / Л.А. Магадова, К.А. Потешкина, В.Д. Власова [и др.] // Технологии нефти и газа. – 2020. – № 4 (129). – С. 14–18.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УРЕАТНОГО ЗАГУСТИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА СИЛИКОНОВЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

А. А. Кочубеев

Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. А. С. Лядов

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
имени А. В. Топчиева РАН

Россия, Москва, Ленинский проспект, дом 29
a.kochubeev@ips.ac.ru

Использование органических соединений, содержащих карбамидные группы, в качестве загустителей различных базовых масел известно с 1950-х годов XX века. Было показано, что получаемые таким образом пластичные смазки обладают рядом преимуществ по сравнению с мыльными смазками, а именно лучшей стабильностью к окислению за счет отсутствия металлов в их составе и как следствие более длительным ресурсом эксплуатации. В научной литературе имеются лишь некоторые сведения о влиянии структур органических загустителей на физико-химические и эксплуатационные свойства смазок.

В настоящем исследовании было изучено влияние строения загустителя на свойства смазок, получаемых при их введении синтетические смазочные масла (смесь силиконовой жидкости ПЭС-5 и полиальфаолефинового масла ПАОМ-12,

ПЭС-5/ПОАМ-12 = 2,33). Уреатный загуститель синтезировали *in situ* в базовом масле взаимодействием диизоцианатов (ТДИ или МДИ) с соответствующими аминами (схема). Полученные смазки были охарактеризованы различными физико-химическими методами. Наиболее значимые результаты приведены в таблице.

Установлено, что увеличение количества атомов углерода в углеводородном радикале в димочевинах на основе ТДИ приводит к увеличению температуры каплепадения и предела прочности, а также улучшению коллоидной стабильности. Противоизносные свойства при этом изменяются незначительно. Замена диизоцианата (ТДИ на МДИ) при получении загустителя приводит к значительному росту (более чем в 5 раз для некоторых образцов) предела прочности получаемой смазки. Показано, что пластичные смазки, полученные на основе ба-

Таблица 1. Физико-химические свойства полученных пластичных смазок

Базовое масло	Компоненты загустителя*	Содержание загустителя, мас. %	КС, %	ПП, Па	T _к , °C	D _и , мм
70 % масс. ПЭС-5 30 % масс. ПОАМ-12	2,4-ТДИ C ₆ H ₅ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	20	17,53	52	219	1,22
	2,4-ТДИ C ₆ H ₅ NH ₂ C ₁₆ H ₃₃ NH ₂		18,25	68	285	0,99
	2,4-ТДИ C ₆ H ₅ NH ₂ C ₁₈ H ₃₇ NH ₂		12,55	163	308	1,16
	4,4'-МДИ C ₆ H ₅ NH ₂ C ₁₆ H ₃₃ NH ₂		15,15	520	308	0,83
	4,4'-МДИ C ₆ H ₅ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅ NH ₂		17,34	277	297	0,90
	4,4'-МДИ+ C ₆ H ₅ NH ₂ C ₈ H ₁₇ NH ₂		36,7	33	192	1,77

*ТДИ – 2,4-толуилendiзоцианат; МДИ – 4,4'-диизоцианатодифенилметан, КС – коллоидная стабильность, ПП – предел прочности, D_и – диаметр пятна износа, T_к – температура каплепадения.

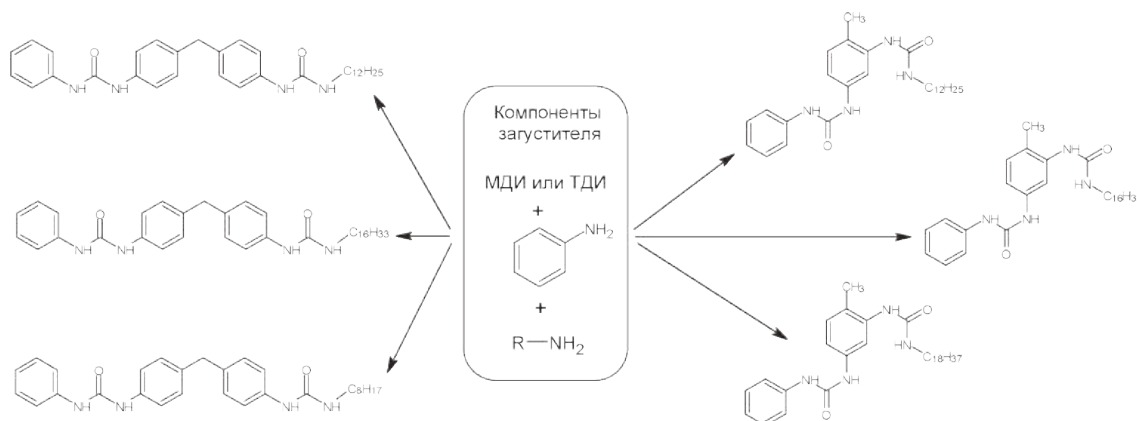


Схема 1. Синтез уретаного загустителя

зового масла, содержащего полиорганосилоксан и углеводородный компонент, а также уретатный загуститель на основе МДИ с более длинными углеводородными радикалами, обладают наилучшими физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

Различия в поведении пластичных смазок, полученных с использованием уретатных загустителей различного строения, обусловлено

изменением силы возникающих водородных связей между частями загустителя и базового масла, так как именно наличие водородных связей позволяют удерживать масло в структурном каркасе, образуемом загустителем при формировании пластичной смазки.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОДХОДОВ К РАЗРАБОТКЕ ОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАК ФОТОГЕНЕРАТОРОВ КИСЛОТЫ

И. Е. Кузнецов, М. Е. Сидельцев, Д. С. Заморецков, А. В. Лолаева, А. В. Аккуратов

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
142432, Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1
kusnetsovilja@gmail.com

В современной микроэлектронике фоторезисты с химическим усилением играют ключевую роль, определяя точность и качество получаемого в процессе фотолитографии изображения. Одним из важных компонентов фоторезиста является фотогенератор кислоты (ФГК), инициирующий в ходе экспозиции каскад химических реакций, в результате которых меняются физико-химические свойства полимерной основы. Йодониевые и сульфониевые соли являются наиболее востребованными ФГК в разработке высокопроизводительных фоторезистов для фотолитографии с использованием излучения эксимерных лазеров ArF (193 и 248 нм). Производство ониевых солей должно проводиться с применением простых, малозатратных и масштабируемых методов. Ранее разработанные подходы к получению диарилйодониевых и диарилсульфониевых производных не имеют перспектив в промышленном масштабе из-за низ-

кого выхода продуктов и длительного времени реакции [1, 2]. В этой работе были предприняты шаги для оптимизации синтеза ониевых соединений в условиях, позволяющих производить килограммовые партии ФГК. Были использованы более доступные реагенты и определены оптимальные параметры проведения синтеза. Это позволило повысить выход ФГК до 70–90 % и сократить время реакции до нескольких часов. Полученные ониевые фотосоли использованы для изготовления экспериментальной партии фоторезиста, который успешно прошел лабораторные испытания. Таким образом, оптимизация синтеза ониевых соединений открывает новые возможности для улучшения производительности и конкурентоспособности отрасли микроэлектроники.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования и выполнена в рамках государственного задания № 122111700041-8.

Список литературы

1. Bielawski M., Zhu M., Olofsson B. // *Efficient and General One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Triflates: Optimization, Scope and Limitations* // *Adv. Synth. Catal.* – 2007. – 349. – 2610–2618.
2. Siu B., Cassity C.G., Benchea A., Hamby T., Hendrich J., Strickland K.J., Wierzbicki A., Sykora R.E., Salter E.A., O'Brien R.A., West K.N., Davis J.H. Jr. // *Thermally robust: triarylsulfonium ionic liquids stable in air for 90 days at 300 °C* // *RSC Adv.* – 2017. – 7 (50). – 7623.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 11Н-ИНДЕНО[1,2b]-ХИНОКСАЛИН-11-ОНА

В. Р. Кузьмин, Н. В. Даниленко

Научный руководитель – д.х.н., профессор НОЦ Н. М. Кижнера ТПУ А. И. Хлебников

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30

vlad.kz.02.11@gmail.com

Производные 11Н-индено[1,2b]-хиноксалин-11-она (Рисунок 1) обладают широким спектром биологической активности, в частности нейропротекторной, противораковой, противовоспалительной, противогрибковой, но обладает низкой растворимостью в воде, что мешает поиску новых фармакологических свойств [1–2]. Кроме того, было отмечено, что некоторые производные действуют как эффективные ингиби-

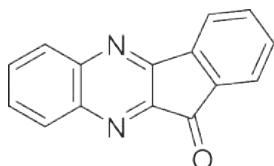


Рис. 1. Структура 11Н-индено[1,2b]-хиноксалин-11-она

торы коррозии мягкой стали в 0,5 М H_2SO_4 [3].

Целью исследования является разработка новых подходов к синтезу производных 11Н-индено[1,2b]-хиноксалин-11-она путем модификации бензольного кольца хиноксалинового ядра для увеличения растворимости в воде.

В начале исследования получали 8-нитро-11Н-индено[1,2b]-хиноксалин-11-он (3) реакцией конденсации нингидрина (1) и 4-нитро-орто-фенилендиамина (2) по схеме 2 в следующих условиях:

- а) При 78°C в течении 2-х часов и перемешивании в растворе этанола с использованием уксусной кислоты в качестве катализатора;
- б) В растворе уксусной кислоты при 60 °C в течении 3-х часов.

Также соединение 3 было получено путем нитрования бензольного кольца хиноксалинового ядра в смеси азотной и серной кислот, однако была получена смесь изомеров для положений 7 и 8 (Схема 2).

Таким образом наилучшими условиями для получения соединения 3 являются использование этанола с уксусной кислотой.

Затем получали 8-амино-11Н-индено[1,2b]-хиноксалин-11-он (5) реакцией восстановления нитрогруппы в течении 2-х часов при 60 °C с использованием хлорида олова (II), соляной кислоты и этанола в качестве растворителя.

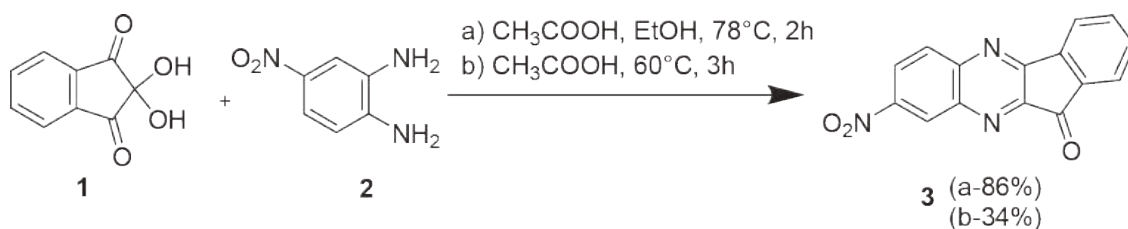


Схема 1

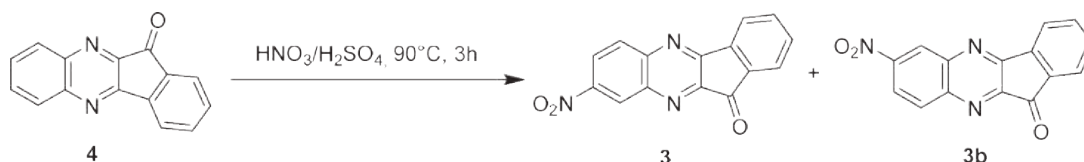


Схема 2

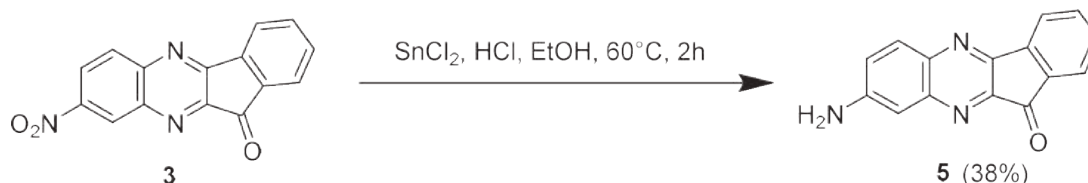


Схема 3

Ранее подобный амин получали восстановлением нитро группы с использованием системы Pd/C в циклогексане [4]. Однако использование системы с хлоридом олова (II) является более экономически выгодным, простым в использовании и перспективным для промышленного масштабирования.

Введение аминогруппы позволяет в дальнейшем синтезировать новые производные 11H-индено[1,2b]-хиноксалин-11-она, получив из соединения 5 соответствующие соли диазония или используя SuFEx реакцию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00460).

Список литературы

1. Schepetkin I.A., Kirpotina I.N., Khlebnikov A.I. // *Mol. Pharmacol.* – 2012. – Vol. 81. – P. 832–845.
2. Tseng C.H., Chen Y.R., Tzeng C.C., Liu W., Chou C.K., Chiu C.C., Chen Y.L. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2016. – № 108. – P. 258–273.
3. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O. // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – № 122. – P. 325–328.
4. Leslie W. Deady, Jose Desneves, Andrew C. Ross // *Tetrahedron Letters.* – 1993. – Vol 49. – № 43. – P. 9823–9828.

СИНТЕЗ НОВЫХ ДОНОРОВ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИЗ ДИАРИЛИДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

А. И. Леднева

Научный руководитель – к.х.н. Н. С. Солдатова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30

Нековалентные взаимодействия – это слабые взаимодействия атомов или молекул без протекания химической реакции. Данный вид взаимодействий, в отличие от ковалентных с образованием классической молекулы, приводит к образованию супрамолекулярных ансамблей [1]. В связи со специфическими свойствами невалентных взаимодействий, а именно, обратимостью, слабой специфичностью и умеренной направленностью, они могут регулировать многие химические и биологические процессы, например, молекулярное распознавание [2], са-

мосборку наноматериалов, [3] и ферментативный катализ [4].

Широко известным видом таких взаимодействий является водородная связь. В зависимости от структуры взаимодействующих молекул, существуют также катион – π взаимодействие, π - π стэкинг, $\text{CH}\cdots\pi$ взаимодействие, анион – π взаимодействие, галогенная связь (ГС), халькогенная связь (ХС) и другие [5].

При этом относительно малоизученными являются варианты направленного комбинирования невалентных взаимодействий за счет использования соответствующих доноров. На-

пример, доноры невалентных взаимодействий, содержащие одновременно источники галогенной и халькогенной связи. Получение подобных соединений представляет собой важную синтетическую задачу.

В рамках нашей работы мы предложили подход к синтезу комбинированных доноров невалентных взаимодействий с использованием ранее полученных диарилиодониевых солей.

Для получения соединений **2** (Схема 1) в ходе оптимизации с тиоцианатом калия были

подобраны условия синтеза, приводящие к умеренным и хорошим выходам целевых продуктов.

В результате были получены следующие соединения, два из которых не были известны ранее (Рис. 1).

Для некоторых соединений была определена их кристаллическая структура с помощью рентгеноструктурного анализа (Рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (23-73-10091).

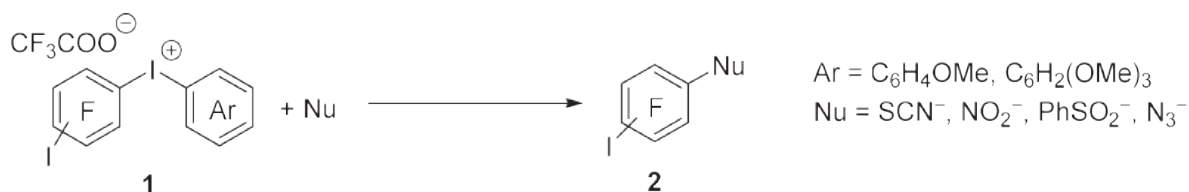
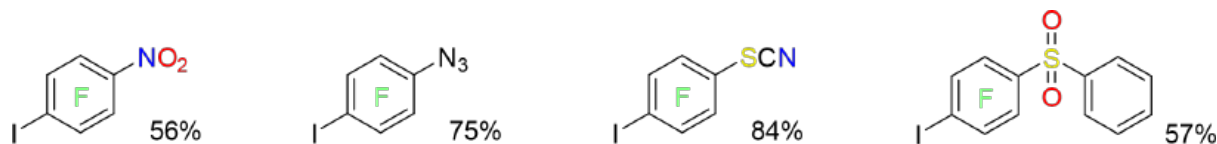


Схема 1. Синтез комбинированных доноров невалентных взаимодействий



Ранее неизвестные соединения

Рис. 1. Полученные соединения

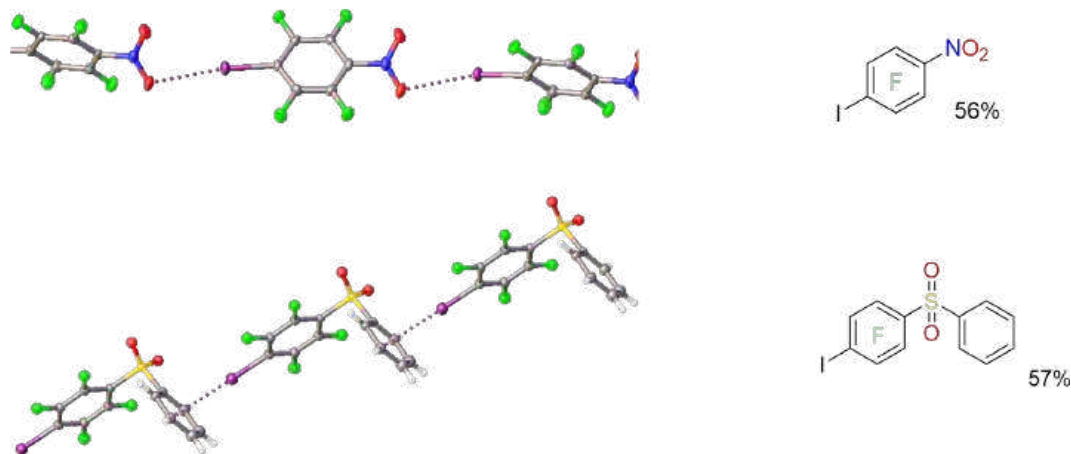


Рис. 2. Молекулярные структуры 1,2,4,5-тетрафтор-3-иодо-6-нитробензола и 1,2,4,5-тетрафтор-3-иодо-6-(фенилсульфонил)бензола

Список литературы

1. Müller-Dethlefs K., Hobza P. *Noncovalent interactions: a challenge for experiment and theory* // *Chemical Reviews*. – 2000. – V. 100. – № 1. – P. 143–168.
2. Persch E., Dumele O., Diederich F. *Molecular recognition in chemical and biological systems* // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – V. 54. – № 11. – P. 3290–3327.

3. Fenniri H. et al. Helical rosette nanotubes: design, self-assembly, and characterization // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123. – № 16. – P. 3854–3855.
4. Williams D.H. et al. Understanding noncovalent interactions: ligand binding energy and catalytic efficiency from ligand-induced reductions in motion within receptors and enzymes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – V. 43. – № 48. – P. 6596–6616.
5. Mahadevi A.S., Sastry G.N. Cooperativity in noncovalent interactions // *Chemical reviews*. – 2016. – V. 116. – № 5. – P. 2775–2825.

ВЛИЯНИЕ МЕТОКСИ-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В КАТИОНЕ ТРИФЕНИЛСУЛЬФОНА И ДИАРИЛЙОДОНИЯ НА КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОГЕНЕРАЦИИ КИСЛОТЫ

А. В. Лолаева, И. Е. Кузнецов, А. В. Аккуратов

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
142432, г. Черноголовка, Московская обл., проспект акад. Семенова, д. 1
alina.lolaewa@yandex.ru

Трифенилсульфониевые и диарилйодониевые соли сильных кислот – одни из наиболее популярных фотогенераторов кислоты (ФГК) для позитивных фоторезистов [1]. Состав и строение ФГК во многом определяют скорость формирования и качество будущих микросхем и микрочипов. Для того, чтобы наиболее точно определить оптимальный режим изготовления электронных устройств, необходимо проводить тщательные исследования оптических свойств ФГК, таких как светочувствительность и квантовый выход фотогенерации кислоты. В связи с этим поиск корреляций между строением ФГК и их свойствами является крайне актуальной задачей.

В данной работе были исследованы оптические свойства и рассчитан квантовый выход генерации кислоты в растворе для йодониевых (А1, А2) и сульфониевых (Б1, Б2) производных (Рис. 1). Показано, что введение метокси- заме-

стителей в арильные фрагменты йодониевого и сульфониевого катиона ФГК повышает квантовый выход кислоты (Таблица 1, Рис. 2).

Полученные результаты указывают на перспективность введения в катион трифенилсульфония и диарилйодония заместителей с положительным индукционным эффектом. Можно предполагать, что разработка соединений с подобными группами приведет к значительному повышению фоточувствительности новых ФГК.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122111700041-8 (FFSG-2022-0004).

Таблица 1. Квантовый выход ФГК в растворе

ФГК	Квантовый выход, %
A1	36,6
A2	56,2
B1	26,4
B2	33,4

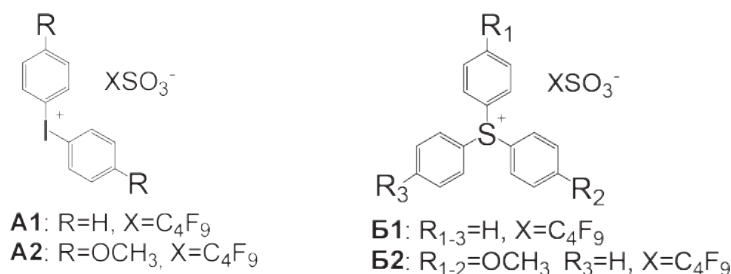


Рис. 1. Структурные формулы ФГК

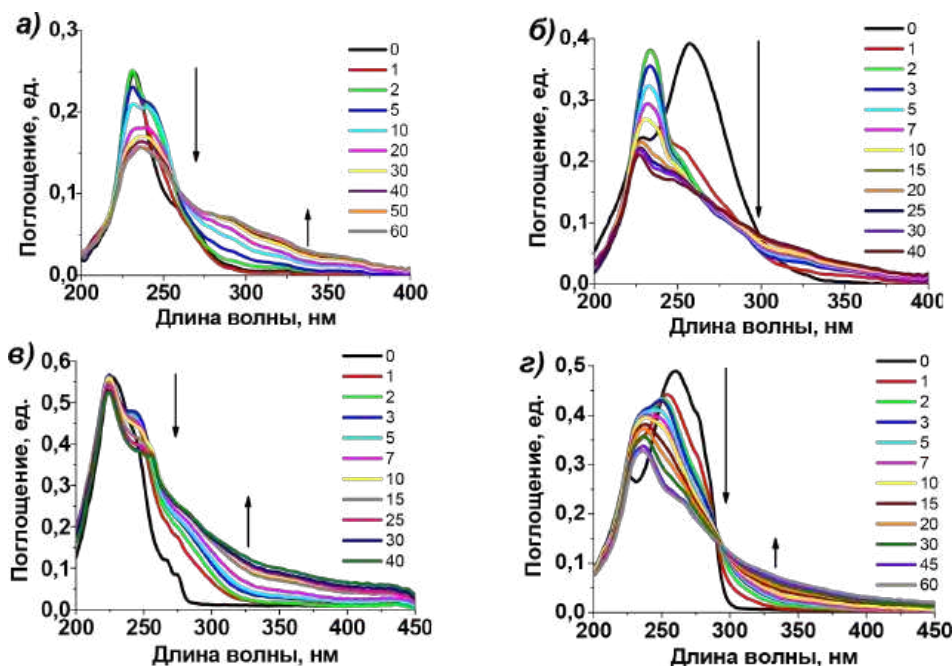


Рис. 2. Изменение максимумов поглощения растворов ФГК А1–А2 (а–б) и Б1–Б2 (в–г) в ходе фотолиза

Список литературы

1. Kuznetsova Nina A., Malkov Georgy V. and Gribov Boris G. // *Russian chemical reviews.* – 2020. – 89 (2). – 173.

ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОТОНЕУСТОЙЧИВЫХ ПРЕКУРСОРОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ В НОВОЙ СИСТЕМЕ

А. Люляев

Научный руководитель – д.х.н., профессор, г.н.с. М. С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
avl55@tpu.ru

Радиоактивные фармацевтические препараты являются эффективным средством для неинвазивной диагностики злокачественных образований и нарушений во внутренних системах организма [1, 2], однако из-за малого периода полураспада используемые в терапии вещества должны показать не только безопасность при клинических испытаниях, но и быть лёгкими в синтезе и очистке.

При помощи позитрон-эмиссионной томографии и производных методов диагностики можно локализовать местонахождение опухоли при помощи радиоcontrastных препаратов. Радиоcontrastные препараты являются молекулами, специально подобранными или разработанными для направленной доставки вещества в исследуемые органы и железы. Изначально яв-

ляясь невидимыми для ПЭТ, они, после реакции с радиоактивными изотопами, становятся эффективными «зондами» для диагностики и лечения – и с этого момента особенно остро встают следующие вопросы: радиохимическая чистота, скорость реакции с радиоактивным изотопом и время очистки продукта [3]. Многие радиоизотопы имеют время жизни, измеряемое часами, поэтому методы эффективного синтеза остаются особенно ценными.

В то время как некоторые научные группы решают вопросы ускорения синтеза непосредственно прекурсоров для радиофармпрепаратов [4], мы выбрали своей целью создать новый способ эффективной функционализации данных соединений, дополняющий существующие [4, 5]. Конечная методика должна отвечать следующим

требованиям: небольшое число побочных продуктов, высокая скорость реакции и простота выделения. Так, на примере замещённых иодо-дофаминов, схема синтеза выглядит следующим образом:

В ходе данной работы нами были успешно опробованы несколько новых методов синтеза

целевых прекурсоров и, в отдельных случаях, были получены их новые, ранее неизвестные производные. Несмотря на полученные результаты, мы заключаем, что имеющиеся условия всё ещё требуют оптимизации, однако это исследование способно стать ключом к новым методам синтеза радиофармпрепаратов.

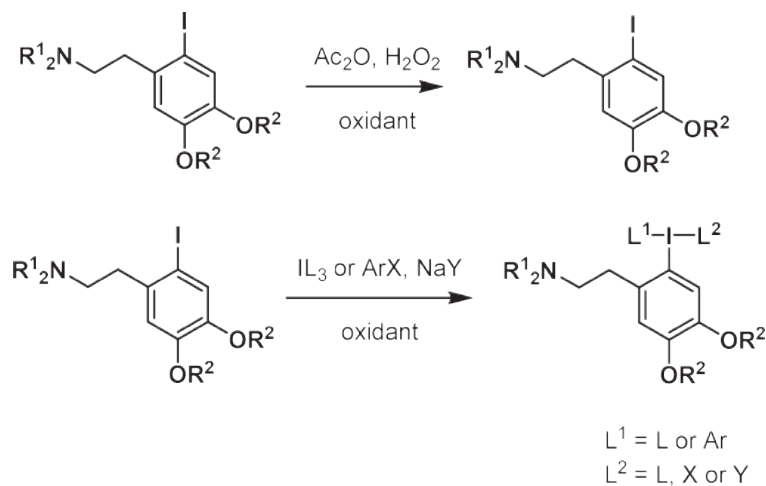


Схема 1

Список литературы

1. Kim D. W. et al. // *Nuclear medicine and molecular imaging*. – 2010. – 44. – 25–32.
2. Васильев В.Н. Диагностика и терапия инкурабельных нервных и психических заболеваний допаминами этиологии. Биокоррекция Васильева. – М.: Медиакит. – 2009.
3. Ordonez A.A. et al. // *Molecular imaging and biology*. – 2015. – V. 17. – P. 609–614.
4. Du D. et al. // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2022. – 234. – 111878.
5. Zischler J. et al. // *Chemistry – a European journal*. – 2017. – 23. – 3251–3256.
6. Qin L. et al. // *European journal of organic chemistry*. – 2015. – 5919–5924.

РЕАКЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА В УСЛОВИЯХ ФОТОКАТАЛИЗА

А. В. Люляев, К. А. Егоров, К. М. Зверева

Научный руководитель – д.х.н., профессор, г.н.с. М. С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 kae10@tpu.ru

В последнее десятилетие фотохимия и особенно фотокатализ были признаны сообществом органической химии как преобразующий синтетический метод, позволяющий разрабатывать новые, ранее неизвестные синтетические превращения. В этих превращениях энергия света может использоваться органическими молекулами и фотокатализаторами для достижения

возбужденного состояния, что в конечном итоге приводит к образованию новых химических связей [1–2]. Многие из разработанных подходов происходят в мягких условиях: комнатная температура, использование видимого света и исключение токсичных и опасных реагентов, что делает данный подход особенно ценным в настоящее время.

Таким образом, фотохимия и фотокатализ образовали симбиоз с другими каталитическими платформами: биокатализ, катализ переходных металлов, энантиоселективный катализ и даже электрокатализ, которые позволяют формировать химические связи с использованием широкого спектра нестандартных партнеров сочтения [3].

Стремительное развитие технологии светодиодов (LED) привела к развитию монохроматических, энергоэффективных, надежных и высокоинтенсивных источников света, которые в свою очередь, снижают энергетические затраты фотонов для фотохимических превращений. В период экологизации убедительным доказательством, вышесказанного утверждения, является то, что химическая промышленность должна разрабатывать более рентабельные и энергоэффективные процессы с меньшим образованием токсичных отходов и минимальным воздействием на окружающую среду. Фотохимия может сы-

грать главную роль в этом переходе, поскольку свет можно рассматривать как возобновляемый и безопасный реагент для фотохимии.

Соединения поливалентного йода стремительно зарекомендовали себя в качестве высокоэффективного и универсального компаньона в реакциях фотоокислительного-восстановительного катализа, индуцированного видимым светом [4–5]. За счет надлежащего выбора СПИ, фотокатализаторов, источников света и растворителей был разработан широкий спектр реакций образования связей, соответствующих принципам «зеленой химии» [6].

Нами впервые исследована реакция арилбензоиодоксолов с различными субстратами в присутствии фотокатализаторов при облучении светом с длиной волны 455 нм (LED blue). Полученные результаты открывают перспективу синтеза замещенных 6*H*-бензо[с]хромон-6-онов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 21-73-20031).

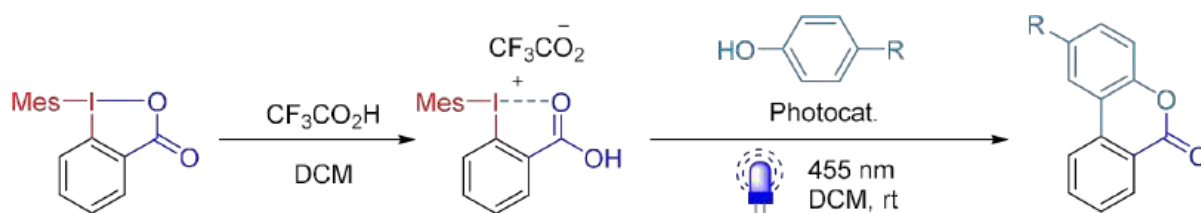


Рис. 1. Схема синтеза 6*H*-бензо[с]хромон-6-онов

Список литературы

1. König B. // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – V. 2017. – № 15. – P. 1979–1981.
2. Markushyna Y., Savateev A. // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – V. 2022. – № 24. – P. e202200026.
3. Twilton J. et al. // *Nature Reviews Chemistry*. – 2017. – V. 1. – № 7. – P. 0052.
4. Wang L., Liu J. // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – V. 2016. – № 10. – P. 1813–1824.
5. Jia K., Chen Y. // *Patai's Chemistry of Functional Groups*. – 2009. – P. 1–42.
6. Wang X., Studer A. // *Accounts of Chemical Research*. – 2017. – V. 50. – № 7. P. 1712–1724.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ АЗОСОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТОВ ВОДИРУ

И. В. Лякишева

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. Ю. Воробьев

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН (НИОХ СО РАН)
i.liakisheva@g.nsu.ru

Азобензолы являются одним из наиболее распространенных структурных мотивов в фотопереключаемых соединениях благодаря обратимой фотоизомеризации, фотостабильности

и разнообразию способов синтеза. Однако серьезным препятствием для применения таких соединений на практике является переключение под действием УФ или синего света [1]. Одним

из решений этой проблемы является триплетная сенсibilизация азобензола видимым светом с помощью красителя. В нашей работе в качестве сенсibilизатора был использован остов BODIPY, в *мезо*-положении которого находился фрагмент азобензола. [2].

Путем реакции Миллса амина производного **1** с нитроаренами был получен ряд производных BODIPY с фрагментом азобензола в *мезо*-положении (Схема 1).

Спектры поглощения в CH_2Cl_2 имеют максимумы поглощения при 326–345 нм и 502–505 нм. Ряд соединений демонстрирует фотоизомеризацию из *E*-изомера в *Z*- при облучении светом с длиной волны 500 нм, что было показано посредством спектроскопии ^1H ЯМР. Также была изучена кинетика обратной термической изомеризации из *Z*-изомера в *E*- (таблица 1).

Из таблицы 1 видно, что для соединения **4**, содержащего NMe_2 -группу, фотоизомериза-

ция не была обнаружена. Для соединений **6**, **9** и **11** с сильными акцепторными группами (NO_2 , CO_2Me) наблюдалось малое содержание *Z*-изомера и относительно короткие времена полупревращения, в отличие от соединений со слабыми донорными группами или без заместителей, у которых количество *Z*-изомера достигало 31–34 %, а время полупревращения *Z* в *E* составляло сотни часов. Для соединения **6**, содержащего атомы Cl в *o,o'*-положениях, содержание *Z*-изомера не изменялось в течение нескольких дней.

Таким образом, в результате работы нами был получен ряд производных BODIPY, содержащих азогруппу в *мезо*-положении, изучены их фотофизические свойства. Показана возможность фотоизомеризации этих соединений под действием зеленого света и изучено влияние заместителей в азобензоле на этот процесс.

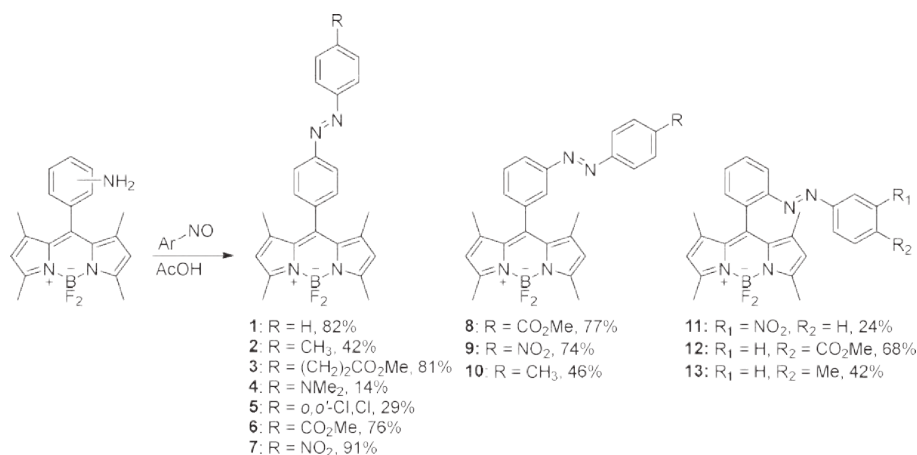


Схема 1. Получение азопроизводных BODIPY

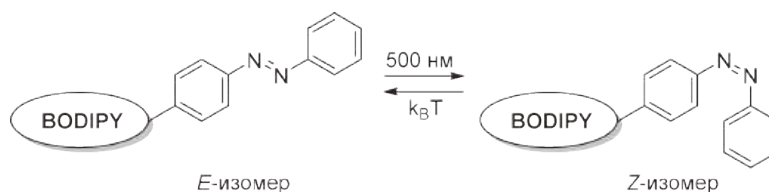


Схема 2. Фотоизомеризация азосоединений с остовом BODIPY

Таблица 1. Содержание *Z*-изомеров в смеси в фотостационарном состоянии и время полупревращения *Z*-изомеров полученных веществ

Соединение	$\tau_{1/2}$, h	<i>Z</i> , %	Соединение	$\tau_{1/2}$, h	<i>Z</i> , %
1	298	33	5	—	31
2	219	33	6	13,3	19
3	191	34	9	6,9	7
4	—	—	11	25,5	22

Список литературы

1. Gemen J. et al. // *Science*. – 2023. – Vol. 381. – № 6664. – P. 1357–1363.
2. Loudet A., Burgess K. // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – № 11. – P. 4891–4932.

СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

М. А. Медведев, О. Киселёв

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ Н. С. Солдатова

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет

634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30

tam47@tpu.ru

В настоящее время химию гипервалентных соединений можно рассматривать как одну из наиболее быстро развивающихся областей органической химии. Данные соединения являются незаменимыми субстратами для целого комплекса синтетических методов, обладают высокой реакционной способностью, и поэтому могут вступать в широкий спектр превращений [1]. Одним из активно развивающихся направлений является использование иодониевых солей как регенерируемых катализаторов для органических превращений [2]. Однако их извлечение из реакционной массы затруднено и требует разработки новых типов катализаторов на подложке.

Одним из наиболее активно применяемых подходов к модификации поверхностей является использование диазониевых солей [3]. Ниже представлена схема получения прекурсора иодониевой соли для модификации поверхности на основе следующей синтетической схемы с количественными выходами [4, 5].

Однако, доступ к прекурсорам данных иодониевых солей не является простым. Именно

поэтому мы занялись получением предшественников диарилиодониевых солей для модификации поверхностей [1, 6].

В дальнейшем мы планируем использовать данные соли для модификации поверхности с целью изучения каталитической активности данных солей.

Кроме того, синтезированные нами иодониевые соли являются малоизученным классом соединений, особенностью которого является возможность двойной функционализации. Более того, устойчивость полученного дибензиодиолия тозилата позволит в дальнейшем синтезировать иодониевые соли селективной заменой диазо-группы на различные функциональные группы с сохранением иодониевой функции, что позволит упростить синтез других катализаторов на основе иодониевых солей как доноров галогенной связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (23-73-10091).

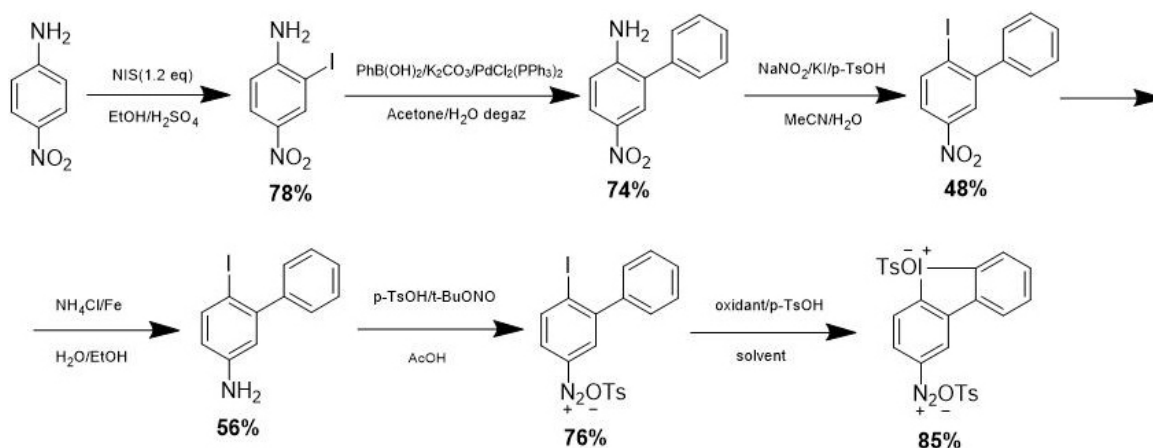


Рис. 1. Синтетическая схема синтеза прекурсора для модификации ими поверхностей

Список литературы

1. Trusova M.E. Thesis, *Synthesis of arendiazonium salts of alkylbenzenesulfonic acids study of their structure and reactivity in major organic transformations*. – Tomsk, 2016.
2. Vogel L., Wonner P., Huber S.M. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – V. 58. – № 7. – P. 1880–1891.
3. Ahmad A.A. L. et al. *Conceptual developments of aryldiazonium salts as modifiers for gold colloids and surfaces // Langmuir*. – 2021. – V. 37. – № 30. – P. 8897–8907.
4. Pan S. et al. *Synthesis of Triphenylenes Starting from 2-Iodobiphenyls and Iodobenzenes via Palladium-Catalyzed Dual C–H Activation and Double C–C Bond Formation // Organic letters*. – 2016. – V. 18. – № 20. – P. 5192–5195.
5. Iskra J., Stavber S., Zupan M. *Nonmetal-catalyzed iodination of arenes with iodide and hydrogen peroxide // Synthesis*. – 2004. – V. 2004. – № 11. – P. 1869–1873.
6. Roman D.S., Takahashi Y., Charette A.B. *Potassium tert-butoxide promoted intramolecular arylation via a radical pathway // Organic letters*. – 2011. – V. 13. – № 12. – P. 3242–3245.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРАЗОНОВ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. Ж. Мендибаева^{1,2}, С. Д. Фазылов¹, С. К. Кабиева²

Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией О. А. Нуркенов

¹Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, г. Караганда, ул. Алиханова, 1

²Карагандинский индустриальный университет
101400, Казахстан, г. Темиртау, просп. Республики, 30
anenyawa@mail.ru

Синтез библиотек химических соединений с последующим *in vitro* или *in vivo* скринингом их биологической активности представляет собой традиционную стратегию поиска новых биологически активных соединений. Одним из перспективных субстратов в поиске новых биоактивных веществ являются производные 3-пиридинкарбоновой кислоты [1, 2]. На основе производных никотиновой кислоты разработаны значительное количество лекарственных препаратов, применяемых в медицинской практике. Перспективным направлением создания новых биоактивных соединений является синтез «гибридных молекул», сочетающих в своей структуре фрагментов никотиновой кислоты и гидразона. Гидразоны активно изучаются уже более века [3], они по-прежнему привлекают большое внимание благодаря своим универсальным свойствам и применению [4]. Привлекательность никотиногидразонов обусловлена многогранностью их реакционной способности, а также практическим использованием производных бензилиденогидразонов в качестве «билдинг-блоков» в создании новых биоактивных средств и технических реагентов. Следует отметить, что именно азометиновые связи в структу-

рах гидразонов часто ответственны за их биологическую активность, что позволяет им служить моделями биологически важных каркасов.

В данной работе осуществлен синтез и биоскрининг противовоспалительной активности и оценка токсичности новых функционально-замещенных никотиногидразонов. Синтез гидразонов никотиновой кислоты **II–VI** осуществляли конденсацией гидразида никотиновой кислоты (**I**) с различными альдегидами в среде этанола при нагревании реакционной смеси (60–70 °C).

Продукты реакции гидразона никотиновой кислоты представляют собой хорошо кристаллизующиеся вещества, растворимые во многих органических растворителях, выход соединений составляет 76–84 %. хроматографии. Продукты реакции гидразона никотиновой кислоты представляют собой хорошо кристаллизующиеся вещества, растворимые во многих органических растворителях, выход соединений составляет 76–84 %. Продукты **II–VI** выделяли и очищали стандартными, известными методами. Подлинность продукта однозначно доказана анализом спектров ЯМР ¹H и ¹³C. Чистота контролировалась методом тонкослойной хроматографии.

По результатам компьютерного моделирования спрогнозирован уровень токсичности испытуемых соединений: все соединения обладают низкой токсичностью, показатели LD_{50} веществ варьируют от 445,461 мг/кг до 1491,991 мг/кг. Результаты экспериментальных исследований

на модели формалинового отека лапки указывают на отсутствие противовоспалительного эффекта у испытуемых соединений.

Работа выполнена в рамках проекта № AP14869941 на грантовое финансирование Комитета науки МНВО РК.



Схема 1

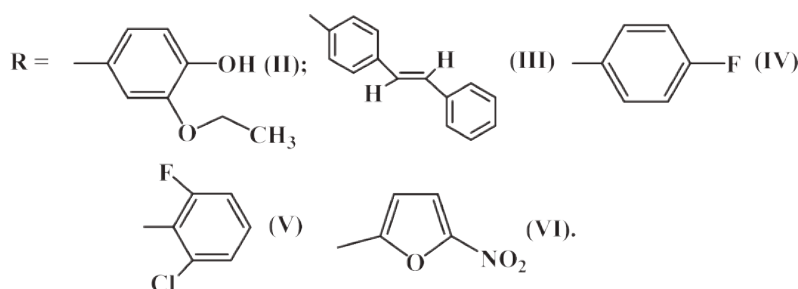


Схема 2

Список литературы

1. Бояришинов В.Д., Михалев А.И., Ухов С.В., Юшкова Т.А., Махмудов Р.Р. // *Фунд. исслед.* – 2014. – № 9. – С. 606–610.
2. Акишина Е.А., Казак Д.В., Дикусар Е.А. // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2020. – Т. 56. – № 3. – С. 301–310.
3. Patai S. // *The Chemistry of the Carbon – Nitrogen Double Bond* // John Wiley & Sons, London, 1970. – 794 p.
4. Verma G., Marella A., Shaquiquzzaman M., Akhtar M., Rahmat M., Alam M.M. // *J. Pharm. and Bioallied Sci.* – 2014. – V. 6. – Issue 2. – P. 69–80.

АРИЛИРОВАНИЕ ИЗОЦИАНИДОВ ИОДОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ В УСЛОВИЯХ ФОТОРЕДОКС КАТАЛИЗА

Н. М. Метальникова, Н. С. Антонкин

Научный руководитель – д.х.н., профессор П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
nmm12@tpu.ru

Изоцианиды – класс соединений, находящий широкое применение в органической химии благодаря уникальной реакционной способности, обусловленной их строением. Типичными для них являются различные реакции внедрения [1] и многокомпонентные реакции присоединения, в том числе и циклизации, позволяющие получать большой спектр ценных гетероциклических продуктов [2]. Менее исследованными являются реакции арилирования

изоцианидов и последующего присоединения воды с образованием амидов.

Однако в литературе имеется ряд примеров синтеза амидов с использованием изоцианидов и различных арилирующих агентов. Большинство известных подходов подразумевает использование переходных металлов, таких как палладий или медь, при повышенных температурах [3–5].

Несмотря на значительное распространение термической активации реакций, в последнее

время всё большее применение находит альтернативный вариант активации – фотохимический, который позволяет получать аналогичные соединения в более мягких условиях. В литературе известно несколько методов арилирования изоцианидов при облучении видимым светом или с использованием фоторедокс-активных катализаторов (Рис. 1.) [6–7].

Однако существующие фотохимические методы получения амидов из изоцианидов имеют ряд недостатков, например, необходимость использования большого избытка изоцианидов и невысокие выходы (< 50 %), что связано с низкой активностью арилирующих агентов.

Иодониевые соли являются широко известными активными арилирующими агентами. Однако их реакционная способность в реакциях с

изоцианидами изучена весьма фрагментарно [8]. Базируясь на потенциале применения иодониевых солей в фотокаталитических превращениях, мы поставили целью провести исследование реакции фотокаталитического арилирования изоцианидов диарилиодониевыми солями (Рис. 2.).

В ходе работы нами был разработан новый подход к фотокаталитическому арилированию изоцианидов иодониевыми солями. Данный метод обладает рядом преимуществ – мягкие условия процесса, низкие загрузки изоцианида. Разработанный синтетический метод был использован для получения амидов из различных иодониевых солей и изоцианидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (23-73-10091).

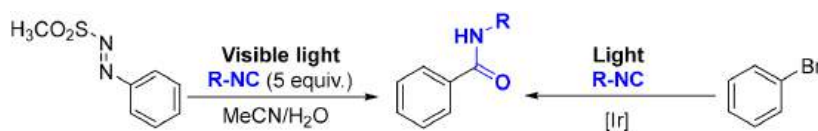


Рис. 1. Фотохимические методы получения амидов из изоцианидов

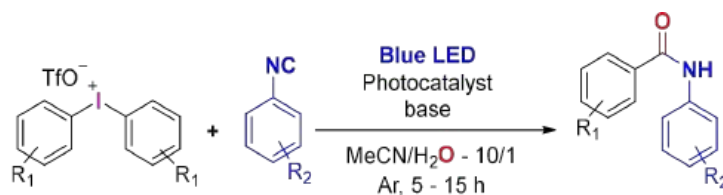


Рис. 2. Фотокаталитическое арилирование иодониевыми солями

Список литературы

1. Qiu G., Ding Q., Wu J. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 5257–5269.
2. Sadjadi S., Heravi M.M., Nazari N. // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 53203–53272.
3. Xia Z., Zhu Q. // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – № 16. – P. 4110–4113.
4. Li Q., Cai Yu., Jin H., Liu Yu., Zhou B. // *Tetrahedron Lett.* – 2020. – V. 61. – № 51. – P. 152605.
5. Sharma P., Jain N. // *Adv. Synth. Catal.* – 2018. – V. 360. – № 10. – P. 1932–1937.
6. Cannalire R., Amato J., Summa V., Novellino Et., Tron G.C., Giustiniano M. // *J. Org. Chem.* – 2020. – V. 85. – № 21. – P. 14077–14086.
7. Malacarne M., Protti S., Fagnoni M. // *Adv. Synth. Catal.* – 2017. – V. 359. – № 21. – P. 3826–3830.
8. Chen J.Y., Wu H.Y., Song H.Y., Li H.X., Jiang J., Yang T.B., He W.M. // *J. Org. Chem.* – 2023. – V. 88. – № 13. – P. 8360–8368.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 1-ОКСИДОПИРИДИНДИАЗОНИЙ СУЛЬФОНАТОВ В РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ

Н. С. Минаев

Научный руководитель – д.х.н., заведующий НОЦ Н. М. Кижнера Е. А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

nsm17@tpu.ru

В НОЦ Н.М. Кижнера ТПУ синтезирован ряд ранее неизвестных 1-оксопиридиндиазоний сульфонов (трифлаты, тозилаты, камфорасульфоноваты) [1]. Показано, что полученные соли диазония демонстрируют поведение, типичное для ароматических карбоциклических диазосоединений, в частности вступают в реакцию азосочетания с 2-нафтолом.

Целью работы было исследование реакционной способности 1-оксопиридиндиазоний сульфонов в реакции азосочетания с анилинами и СН-активными соединениями.

На примере 1-оксопиридин-2-диазоний тозилатов определены оптимальные условия реакций.

Показано, что азосочетание солей диазония (**1a,б**) с N,N-диметиланилином (**2**) протекает в мягких условиях, обеспечивая высокие выходы целевых продуктов (**3a,б**) (схема 1).

Взаимодействие пиридиндиазониевых солей (**1a,б**) с барбитуровой кислотой (**4**) проходило быстро с высокими выходами гидразонов (**5a,б**) (схема 2).

Все полученные соединения представляют практический интерес в качестве красителей [2] и соединений с потенциальной биологической активностью [3].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Наука № FSWW-2023-0008).

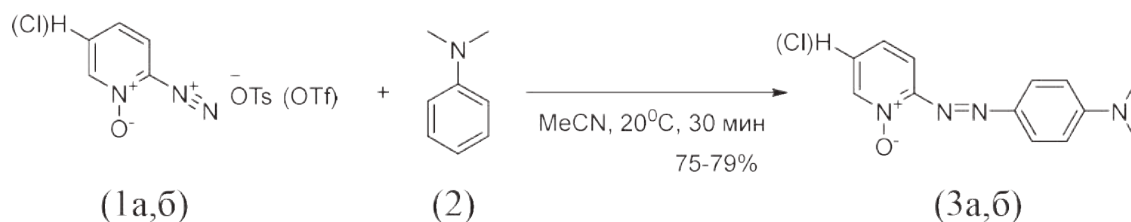


Схема 1.

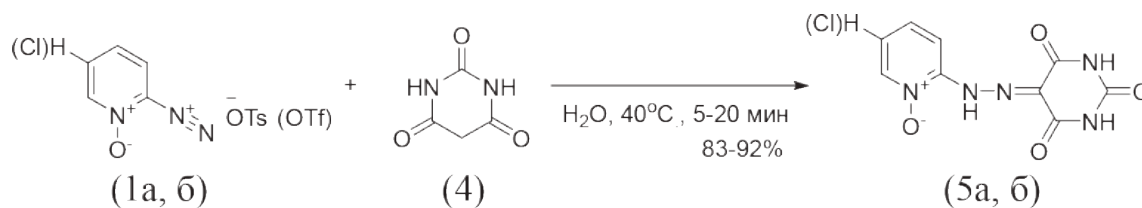


Схема 2.

Список литературы

1. Санжиев А.Н. Дисс. Новые подходы к функционализации пиридинового цикла через диазотирование аминопиридинов. канд. хим. наук. – Томск, НИ ТПУ, 2023. – 194 с.
2. Kravtchenko S., Lagrange A., Patent no. EP1149575A1.
3. Brahmachari G., Bhowmick A., Karmakar I. // *ACS omega*. – 2022. – V. 7. – № 34. – P. 30051–30063.

МЕДЬ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИМИДАЗОЛИНОВ ДО ИМИДАЗОЛОВ

К. А. Мячина

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ Н. С. Солдатова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
kam39@tpu.ru

N-Гетероциклические соединения играют важную роль в нашей жизни и в органической химии в частности так как они широко распространены в природе и принимают участие в биохимических процессах. В последние годы интерес к N-гетероциклическим соединениям значительно возрос, прежде всего из-за их химического, биологического и технического значения. Они находят применение в биологических исследованиях, проявляя противоопухолевую, противогрибковую, противовоспалительную, противосудорожную, антибактериальную, противодиабетическую активность и др.

Важной задачей современного органического синтеза является разработка более удобных подходов к модификации структуры соединений, в частности модификации гетероциклических соединений, в том числе с целью получения

библиотек веществ для изучения их биологической активности.

Среди гетероциклических соединений выделяют молекулы, имеющие в структуре имидазольный фрагмент. Данная группа гетероциклических соединений вызывает большой интерес из-за своей разнообразной биологической активности, из-за чего возрастает интерес к поиску новых методов синтеза и модификации имидазола и его производных.

Важным методом получения имидазолов является окисление имидазолинов. Имидазолины могут быть легко получены из альдегидов и этилендиаминов [1], однако их дальнейшее окисление является тяжёлой задачей. Ранее для этих целей использовались реагенты, такие как: Ni [2], Pd/C [3], Mn(TPP)Cl/NaIO₄ [4], KMnO₄@SiO₂ [5] и др. Однако многие из этих реагентов имеют ограничения так как приводят к низким

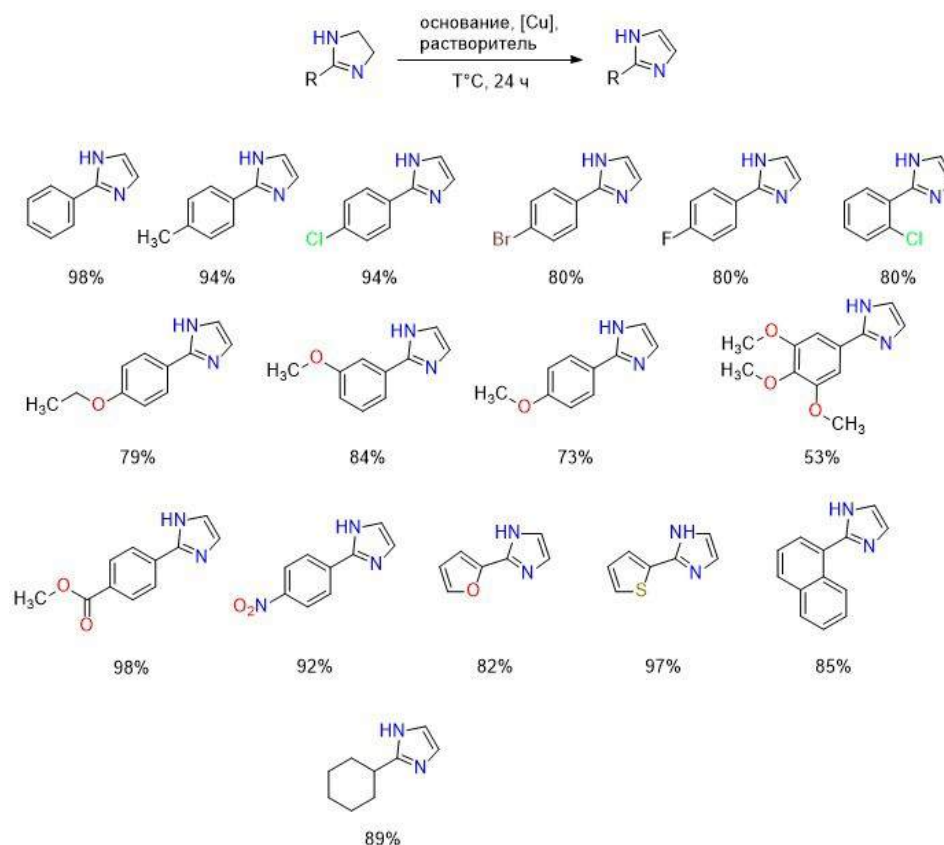


Схема 1

выходам, а длительность проведения синтеза, токсичность, малая доступность реагентов и жёсткие условия усложняют проведение реакции.

В нашей работе мы предлагаем использовать доступные и дешёвые соединения меди как катализатор аэробного окисления в мягких усло-

виях. Преимуществом данного метода является получение продуктов с количественными выходами, при этом не используются жёсткие окислительные системы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-337.2022.1.3.

Список литературы

1. Fujioka, H., Murai, K., Ohba, Y., Hiramatsu, A., & Kita, Y. // *Tetrahedron letters*. – 2005. – V. 46. – № 13. – P. 2197–2199.
2. Kyrides L.P., Zienty F.B., Steahly G.W., & Morrill H.L. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1947. – V. 12. – № 4. – P. 577–586.
3. Amemiya Y., Miller D.D., & Hsu F.L. // *Synthetic communications*. – 1990. – V. 20. – № 16. – P. 2483–2489.
4. Kargar H., Moghadam M., Mirkhani V., Tangestaninejad S., Mohammadpoor-Baltork I., & Naghipour M. // *Polyhedron*. – 2011. – V. 30. – № 9. – P. 1463–1468.
5. Mohammadpoor-Baltork I., Zolfigol M.A., & Abdollahi-Alibeik M. // *Tetrahedron letters*. – 2004. – V. 45. – № 47. – P. 8687–8690.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА НОВЫХ ИЛИДОВ ИОДОНИЯ

Д. М. Носков

Научный руководитель – д.х.н., профессор ИШХБМТ М. С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, ул. Ленина, 30
noskov_dm@mail.ru

С начала XXI века химия соединений поливалентного иода (СПИ) переживает бурное развитие. Связано это в первую очередь с тем, что СПИ являются универсальными и стабильными реагентами, что находят широкое применение в органическом синтезе за счет того, что их химические свойства схожи со свойствами производных тяжелых металлов, но при этом они более экологически безопасны, не токсичны и относительно недороги [1–2]. Отдельный интерес в современной органической химии вызывают илиды иодония, чей спектр применения весьма широк: начиная от применения в качестве реагентов для реакций циклизации и заканчивая реакциями радиофторирования [3–6].

С того момента, как впервые были получены илиды иодония прошло уже больше шестьдесят лет и учеными были разработаны самые разнообразные способы их получения. Большинство из них основано на реакциях ациклических СПИ дикарбонильными соединениями в щелочных условиях [7]. Получению же илидов иодония на основе циклических СПИ уделялось гораздо меньше внимания [8]. Нами же

были найдены оптимальные условия получения илидов иодония **3** на основе таких циклических СПИ **1**, как 2-иодозилбензолсульфокислота и 2-иодозилбензойной кислота и циклических 1,3-дионов **2** (Схема 1). Данный способ имеет свои преимущества, такие как простота в выделении продукта и отсутствие необходимости очищать полученные илиды методом колоночной хроматографии.

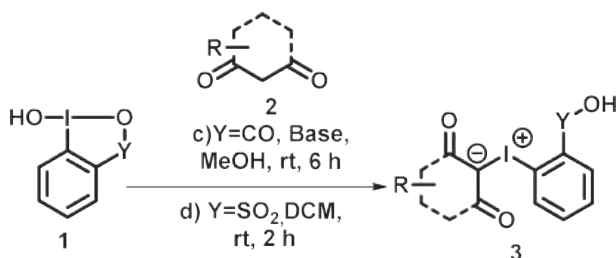


Схема 1

Нами были исследованы стабильность и структура полученных илидов иодония **3**, в том числе методом РСА (Рисунок 1). Илиды иодония на основе 2-иодозилбензойной кислоты были

выделены только в виде солей соответствующих оснований, в то время как илиды на основе 2-иодозилбензолсульфокислоты были выделены также в виде кислот.

Нами были проведены предварительные исследования реакционной способности илидов в реакциях нуклеофильного замещения, в ходе ко-

торых было получено несколько бизамещенных соединений 1,3-дионон (Схема 2). В дальнейшей работе планируется расширить границы применения данной реакции с различными илидами и нуклеофилами.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-20031).



Рис. 1

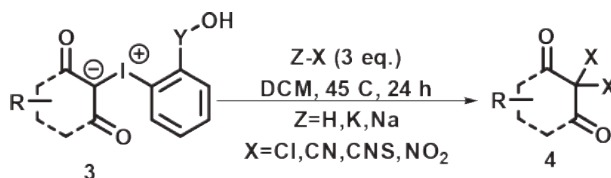


Схема 2

Список литературы

1. Yusubov M.S., Yoshimura A., and Zhdankin V.V. // *ARKIVOC*. – 2016. – (i). – 342–374.
2. Mironova I.A., Noskov D. M., Yoshimura A., Yusubov M.S., Zhdankin V.V. // *Molecules*. – 2023. – 28 (5). – 2136.
3. Goudreau S.R., Marcoux D., Charette A.B., Hughes D. // *Org. Synth.* – 2010. – 87. – 115–125.
4. Batsila C., Gogonas E.P., Kostakis G., Hadjiarapoglou L.P. // *Org. Lett.* – 2003. – 5. – 1511–1514.
5. Preshlock S., Tredwell M., Gouverneur // *V. Chem. Rev.* – 2016. – 116. – 719–766.
6. Xia Mi, Chao Pi, Weisheng Feng, Xiuling Cui // *Org. Chem. Front.* – 2022. – 9. – 6999–7015.
7. Moriarty R.M., Bailey B.R., Prakash O. and Prakash I. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – 107. – 1375–1378.
8. Geary G.C., Hope E.G., Singh K., Stuart A.M. // *RSC Adv.* – 2015. – 5. – 16501–16506.

ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ ДИГИДРАЗИНИЛФТАЛАЗИНА С ИЗОНИТРОЗОДИКЕТОНАМИ

Д. А. Ольчев, Е. Е. Вишнякова, П. С. Бобров
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г. А. Субоч

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
olchevda@mail.ru

В настоящее время актуален поиск новых агентов для модификации и низкотемпературной вулканизации полимерных материалов. Перспективным классом соединений, которые могут найти применение в этой области, являются моно- и динитрозогетероциклы, которые по аналогии с динитрозобензолом проявляют свойства самостоятельных вулканизаторов резин и могут улучшать устойчивость полимера к агрессивным средам.

Нами была показана возможность взаимодействия изонитрозодикетонс с гетарилзамещенными гидразинами, приводящая как к нитропиразолам, так и к гидразонам [1–3]. До

сих пор не была показана возможность взаимодействия изонитрозодикетонс с гетероароматическими соединениями, содержащими два гидразиновых остатка. При успешном проведении реакции появляется возможность синтеза ранее неизвестных бис-(пиразол-1-ил)фталазинс, содержащих в своей структуре две нитрозогруппы.

Поэтому целью работы является исследование реакции циклоконденсации изонитрозодикетонс и дигидралазина (Схема 1).

Реакцию изучали в среде ледяной уксусной кислоты при различных температурных режимах и времени реакции, в качестве модельного

изонитрозодикетона использовали 2-гидрокси-амино-1-фенилбутандион-1,3. Удовлетворительных выходов продуктов удалось добиться при температуре 70 °С и времени реакции 5 ч.

В результате исследования нами были получены два ранее неизвестных динитрозосоединения гетероциклического ряда, которые могут

найти применение в качестве самостоятельных вулканизаторов и модификаторов в эластомерных композициях. Строение продуктов реакции было подтверждено с помощью электронной, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C спектроскопии, хромато-масс спектрометрии.

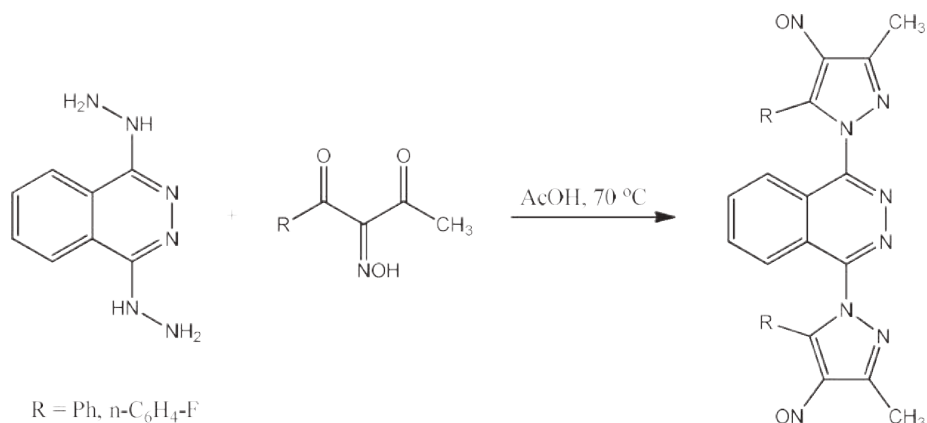


Схема 1. Схема реакции циклоконденсации изонитрозодикетонов и дигидразина

Список литературы

1. Бобров П.С., Аненко Д.С., Кодониди И.П., Абисалова И.Л., Сергеева Е.О., Саджая Л.А., Петерсон И.В., Субоч Г.А. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. – 2022. – Т. 15. – № 4. – С. 496–506.
2. Bobrov P.S., Kirik S.D., Peterson I.V., Suboch G.A. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2023. – Vol. 21. – P. 3604–3614.
3. Bobrov P.S., Kondrasenko A.A., Suboch G.A. // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – Vol. 58. – P. 1637–1640.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1-(АЗОЛИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. В. Осипов

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А. С. Потапов

ФГБОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
a.osipov1@g.nsu.ru

Известно, что на основе 1-(азолил)-1,2,3-триазол-4-карбоновых кислот, благодаря тому, что в них содержатся несколько атомов, способных к координации, могут быть получены металл-органические координационные полимеры, которые в силу своей структуры могут обладать пористостью, в связи с чем они представляют интерес в качестве адсорбентов в различных отраслях науки и техники.

Целью нашей работы является получение металл-органических полимеров на основе 1-(азолил)-1,2,3-триазол-4-карбоновых кислот и изучение их люминисцентных и адсорбционных свойств. Синтез 1-(азолил)-1,2,3-триазол-4-карбоновых кислот производился по общему принципу, представленному на схеме 1. В качестве исходных аминов использовались: 4-аминопиперазол (I), 3-аминопиперазол (II), 3-метил-5-аминопиперазол (III), 3-амино-1,2,4-триазолол (IV).

В качестве металлов для получения координационных полимеров были выбраны: цинк (II), кадмий (II), европий (III), тербий (III).

На основе ионов первых двух металлов и кислоты (I) были получены пористые трехмерные соединения, были изучены их адсорбционные и люминисцентные свойства. Структуры полученных соединений с выделением каналов цветом представлены на рисунке 2 соответственно. Рассчитанные значения размеров каналов для МОКП на основе ионов цинка составляет $5,9 \times 6,3$ Å, удельная площадь поверхности $781,0$ м²/г. Рассчитанные значения размеров каналов для МОКП на основе кадмия $5,7 \times 6,4$ Å, удельная площадь поверхности $742,1$ м²/г.

На основе нитратов лантаноидов и кислоты (I) были получены изоструктурные одномерные координационные полимеры. На основе хлоридов лантаноидов и кислоты (I) были получены изоструктурные трехмерные координационные полимеры. В обоих случаях в координационную сферу атомов металла входит анион использованной для синтеза соли. На основе нитрата европия и кислот (II) и (III) получены одномерные координационные полимеры.

При проведении реакций с кислотой (IV) происходит декарбоксилирование кислоты, при этом был получен двумерный слоистый координационный полимер на основе ионов кадмия, структура которого представлена на рисунке 3.

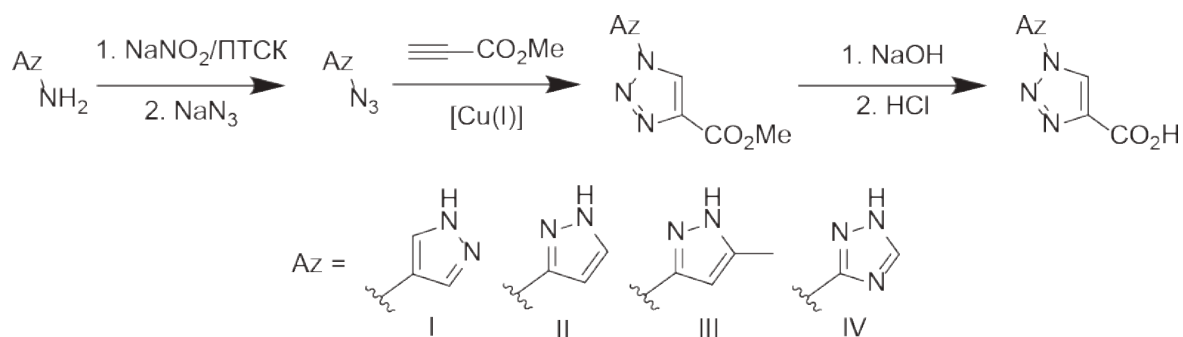


Схема 1

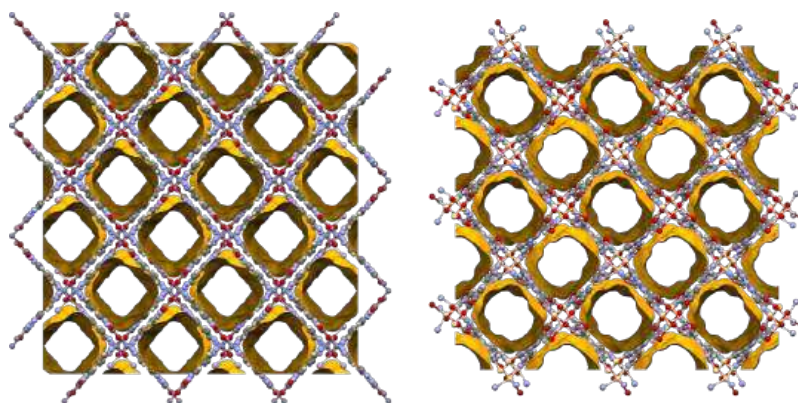


Рис. 2. Структуры пористых координационных полимеров, полученных на основе ионов Zn (слева) и Cd (справа) и кислоты (I), полученные методом PCA

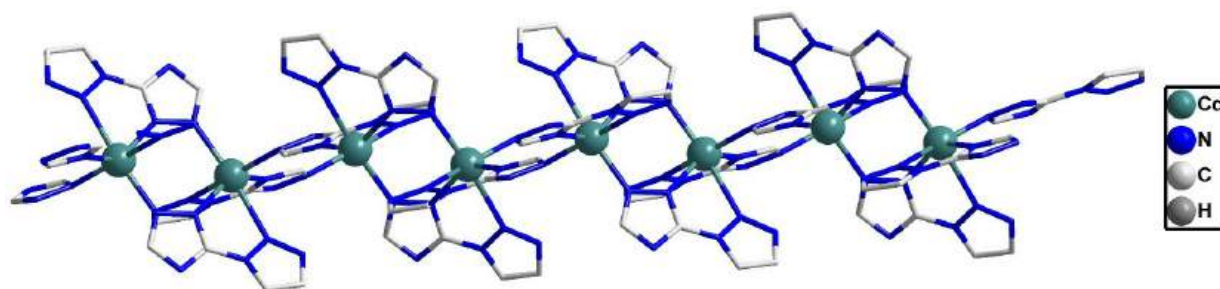


Рис. 3. Структура координационного полимера на основе ионов Cd и кислоты (IV), полученная методом PCA. Атомы водорода не показаны

Фазовая чистота всех полимеров была подтверждена методом РФА, химический состав подтвержден методом элементного анализа.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-43-00017.

ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АНТИОКИСЛИТЕЛИ

Е. С. Панкратова, О. В. Примерова

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Кошелев

«Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина»

119991, Москва, Ленинский проспект, 65

primerova92@yandex.ru

Фенолы являются мощными антиоксидантами, ввиду чего они широко применяются в различных отраслях промышленности как вещества, ингибирующие процессы окисления [1, 2]. Производные барбитуровой кислоты также проявляют антиокислительные свойства [3]. Совмещение в одной молекуле нескольких фрагментов, действующих как антиокислители различными механизмами, предположительно, может дать улучшенные показатели по ингибированию окислительных процессов за счет синергизма. Таким образом, большой интерес представляет синтез соединений, содержащих в своем составе фенольный фрагмент и фрагмент барбитуровой кислоты.

Синтез интересующих соединений происходил через стадию получения тиосемикарбазонов: ароматический альдегид взаимодействовал с тиосемикарбазидом в растворе этилового

спирта и уксусной кислоты (1 : 1) при кипячении в течение 6 часов. Далее полученные тиосемикарбазоны вступали во взаимодействие с бромбарбитуровой кислотой в растворе уксусной кислоты в присутствии ацетата натрия при кипячении в течение 4 часов. Были получены вещества 5–8 с выходом 35–87 %.

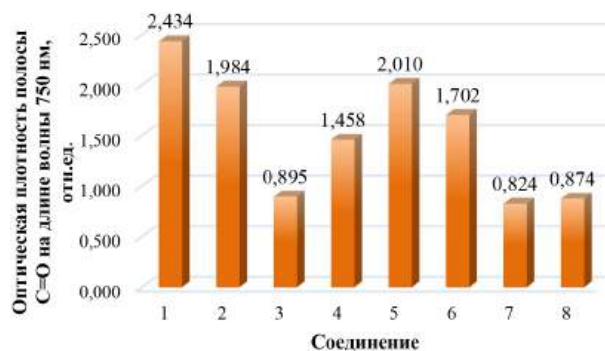


Рис. 1. Результаты измерений железо-восстанавливающей способности

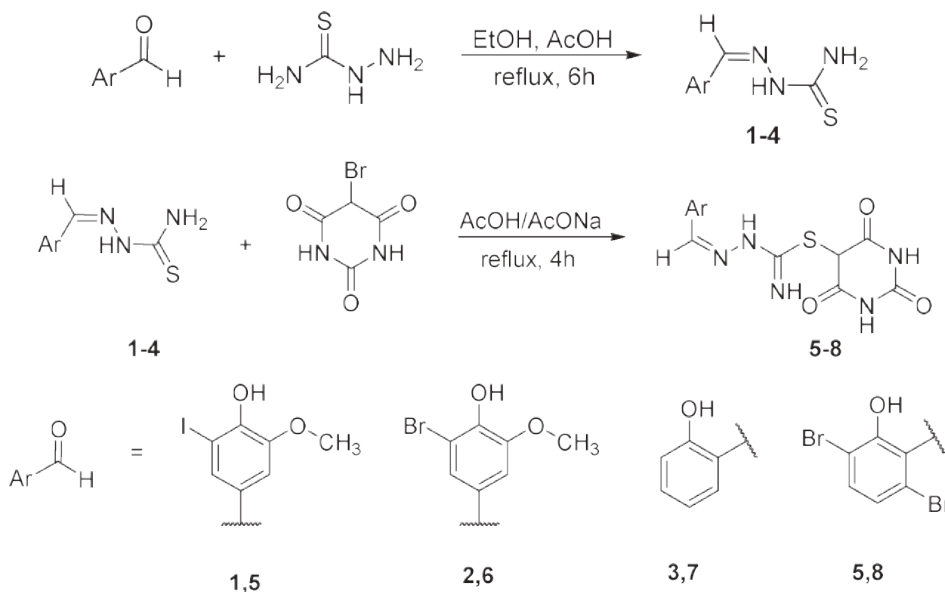


Схема 1

Был проведен анализ железовосстанавливающей способности полученных соединений методом PFRAP. Результаты испытания показали, что лучшей железовосстанавливающей спо-

собностью обладают соединения, содержащие фрагмент йодванилина **1** и **5**, при этом тиосемикарбазоны **1–4** показывают более высокую активность по сравнению с соединениями **5–8**.

Список литературы

1. Brito J. et al. Integrating antioxidant functionality into polymer materials: fundamentals, strategies, and applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – V. 13. – № 35. – P. 41372–41395.
2. El-Mekabaty A., Habib O.M.O. Synthesis and evaluation of some novel additives as antioxidants and corrosion inhibitors for petroleum fractions // *Petroleum Science*. – 2014. – V. 11. – P. 161–173.
3. Sokmen B.B. et al. Antibacterial, antiurease, and antioxidant activities of some arylidene barbiturates // *Applied biochemistry and biotechnology*. – 2013. – V. 171. – P. 2030–2039.

ФОТОАКТИВИРУЕМЫЕ ДОНОРЫ ОКСИДА АЗОТА (II) НА ОСНОВЕ N-НИТРОЗО ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY

М. А. Панфилов¹, А. Ю. Воробьев¹, Т. Ю. Карогодина¹, А. Е. Москаленский²

¹Новосибирский Институт Органической Химии СО РАН
panfilov@nioch.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

NO играет важную роль в различных жизненно важных процессах организма. Нарушение его баланса зачастую приводит к развитию различных патологических процессов, таких как болезни сердца, гипертонию, инсульт и нейродегенерацию [1–3]. В отличие от традиционных широко применяемых препаратов, которые выделяют NO сразу при попадании в организм, фотоактивируемые доноры оксида азота (II) являются перспективными инструментами как для изучения NO-зависимых процессов, так и для лечения различных патологий в будущем. Наи-

более распространенным подходом к синтезу NO-доноров является включение в остова хромофора (красителя) фрагмента, ответственного за выделение необходимой молекулы. С помощью же химических модификаций можно настраивать длину волны света, при которой будет выделяться целевая молекула.

В работе был синтезирован ряд соединений на основе остова красителя BODIPY, содержащих N-нитрозо фрагмент. Стандартная методика получения целевых соединений заключалась в получении вторичных аминов из исходных

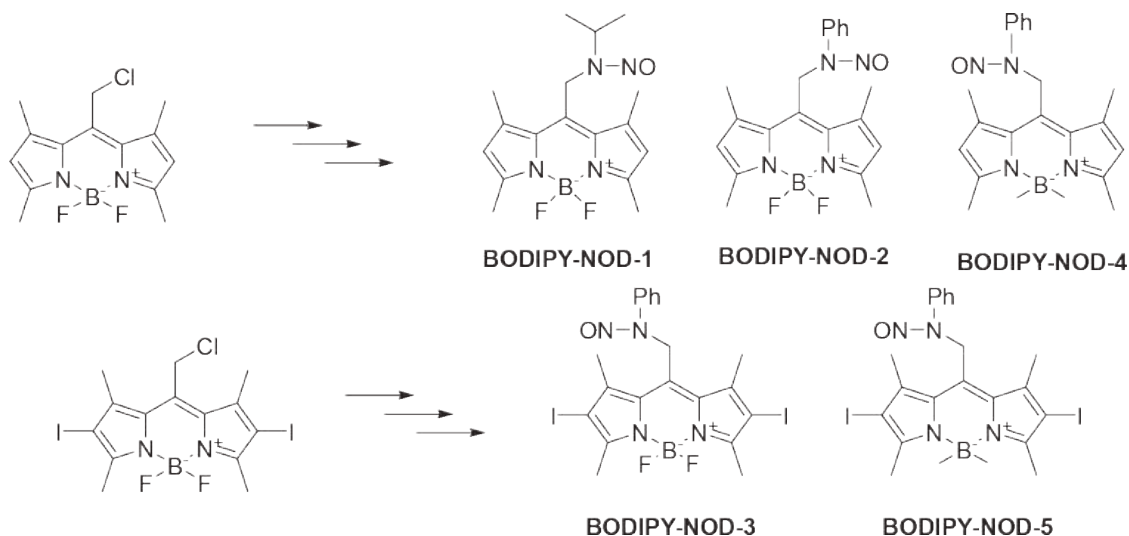


Схема 1

BODIPY с дальнейшим нитрозированием. Для **BODIPY-NOD-4** и **NOD-5** вторичные амины предварительно взаимодействовали с MeMgI для замены атомов фтора на метильные группы.

Были исследованы фотофизические и фотохимические свойства полученных соединений, в зависимости от заместителей в ядре хромофора и при атоме бора. **BODIPY-NOD-2** оказался наиболее эффективным донором (Φ_{NO} (EtOH) = $5,5 \cdot 10^{-4}$). Замена атомов фтора на метильные группы в случае **BODIPY-NOD-4** привела к уменьшению скорости выделения NO. В случае йод-производных, **BODIPY-NOD-3** наряду с выделением NO генерировал синглетный кис-

лород, а его аналог **BODIPY-NOD-5** не выделял оксида азота. С помощью **BODIPY-NOD-2** была продемонстрирована возможность фотодезактивации тромбоцитов.

Также были получены ПДМС (полидиметилсилоксан) полимер, допированный синтезированным донором **BODIPY-NOD-2**. Было установлено, что внедрение донора в полимерный материал увеличивает эффективность фотовыделения NO, а также увеличивает время его высвобождения после прекращения облучения.

Исследование поддержано Российский Научным Фондом (№ гранта 23-75-10049).

Список литературы

1. Loscalzo J. Nitric oxide and its role in the cardiovascular system / J. Loscalzo, G. Welch // *Progress in Cardiovascular Diseases*. – 1995. – Vol. 38. – № 2. – P. 87–104.
2. Nitric Oxide: The Versatility of an Extensive Signal Molecule / L. Lamattina, C. García-Mata, M. Graziano, G. Pagnussat // *Annual Review of Plant Biology*. – 2003. – Vol. 54. – Nitric Oxide. – № 1. – P. 109–136.
3. Velayutham M. Nitric Oxide Signaling in Biology / M. Velayutham, J. L. Zweier // *Messenger*. – 2013. – Vol. 2. – № 1. – P. 1–18.

ХАЛЬКОНИЕВЫЕ И ГАЛОНИЕВЫЕ СОЛИ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И. О. Путнин, А. А. Сысоева

Научный руководитель – д.х.н., доцент Д. С. Болотин

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии

199034, st117584@student.spbu.ru

Халькониевые и галониевые соли становятся всё более востребованными соединениями в органическом синтезе в качестве нековалентных органокаatalизаторов за счёт своих преимуществ перед традиционными металлокомплексными катализаторами, а именно низкой чувствительности к влаге и воздуху. На основании результатов квантово-химических расчётов в нашей предыдущей работе [1] было показано, что каталитическая активность халькониевых и галониевых солей возрастает с увеличением электростатического потенциала на σ -дырке атома халькогена/галогена (V_s^{max}).

В данной работе экспериментально проверены результаты квантово-химических расчётов о влиянии значения потенциала на каталитическую активность халькониевых (S^{OTf} , Se^{OTf} ,

Te^{OTf}) и галониевых солей (Cl^{OTf} , Br^{OTf} , I^{OTf}) на примере модельной реакции нуклеофильного присоединения анилина к 4-метилбензальдегиду с образованием соответствующего имида (Рисунок 1).

По результатам проведённых экспериментов в случае каждого катализатора рассчитаны энергии Гиббса активации реакции ($\Delta G^\ddagger$), изменение энергии Гиббса активации ($\Delta \Delta G^\ddagger$) и константы скорости прямой реакции (k): для S^{OTf} , Se^{OTf} и Te^{OTf} значения при 25 °C составили $8,11 \cdot 10^{-5}$, $6,90 \cdot 10^{-5}$ и $4,33 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, соответственно, для Cl^{OTf} , Br^{OTf} и I^{OTf} – $1,29 \cdot 10^{-4}$, $9,88 \cdot 10^{-5}$ и $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, соответственно. Значения k определены согласно кинетическим уравнениям для обратимых реакций 2-го порядка. Значения $\Delta G^\ddagger$ рассчитаны согласно уравнению Эйринга.

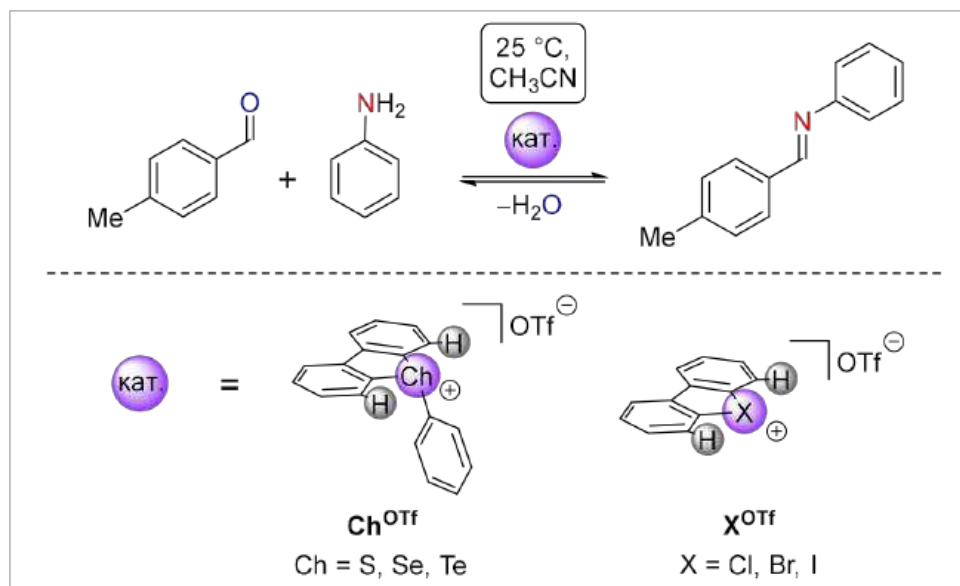


Рис. 1. Модельная реакция и структуры исследуемых катализаторов S^{OTf} , Se^{OTf} , Te^{OTf} , Cl^{OTf} , Br^{OTf} , I^{OTf}

Значения $\Delta\Delta G^\ddagger$ рассчитаны как разница между $\Delta G^\ddagger$ реакции, протекающей без катализатора, и $\Delta G^\ddagger$ реакции, протекающей в присутствии катализатора.

В ходе сделанной работы установлено, что величина $\Delta\Delta G^\ddagger$ возрастает с увеличением электростатического потенциала на σ -дырке гетероатома катализатора (V_s^{max}), что согласуется с расчётными данными, представленными в публикации [1] (Рисунок 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-73-10013) и СПбГУ (грант 103922061) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

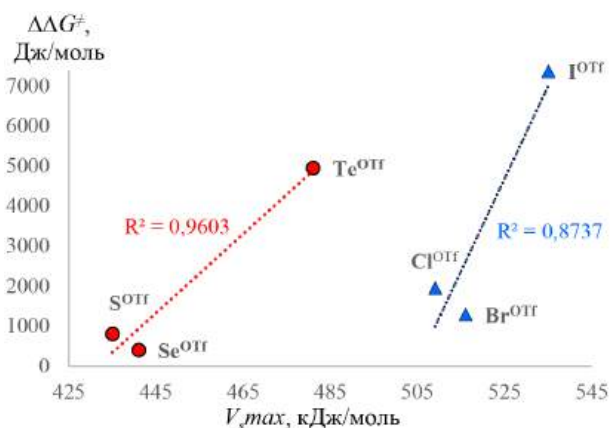


Рис. 2. Влияние V_s^{max} на величину $\Delta\Delta G^\ddagger$ модельной реакции

Список литературы

1. Novikov A.S., Bolotin D.S. // *Org. Biomol. Chem.* – 2022. – 20. – P. 7632–7639.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГИБРИДНЫХ ДОНОРОВ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ АРИЛИОДИДОВ

А. Д. Раджабов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. С. Солдатова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30

За последние десятилетия возросло внимание к области гипервалентного иода из-за уникальных свойств этого типа соединений. Одним

из наиболее изучаемых классов соединений в этой области являются диарилиодониевые соли (ДАИС). Диарилиодониевые соли широко при-

меняются для арилирования различных субстратов [1] и в органокатализе [2]. В отличие от моновалентных соединений иода с одной сигма-дыркой, ДАИС имеют две сигма-дырки в направлении двух связей C–I. Благодаря своей легкой поляризуемости, иод в виде катиона в ДАИС обладает более высоким сигма-дырочным потенциалом по сравнению с моновалентными аналогами. Все эти преимущества делают ДАИС интересным объектом в области кристаллохимического дизайна невалентно-связанных супрамолекулярных систем [3].

Одной из основных стратегий усложнения супрамолекулярных структур на основе ДАИС является усложнение как катионной, так и анионной части. Усложнение катионной части молекулы может иметь существенное влияние на характер супрамолекулярной сборки. Для этого можно внедрить дополнительные сигма-донорные центры связывания в структуру ДАИС.

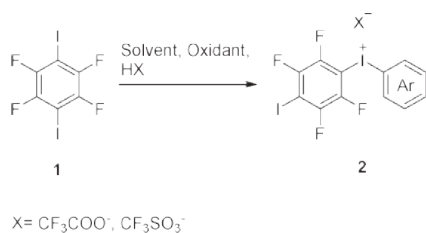


Схема 1. Синтез 4-иод-2,3,5,6-тетрафторбензол(арен)иодониевых солей

В данном исследовании мы синтезировали соли на основе 1,4-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензола и получили несколько кристаллических структур. Полученные соединения содержат как иод в окислительном состоянии (III), так и иод (I) в структуре. Эта особенность соединений может привести к неожиданным результатам в формировании супрамолекулярных структур.

Для получения соединений **2** (Схема 1), были определены условия для селективного окисления одного из атомов иода в исходном иодсубстрате **1** с выходами до 89 %. Структура полученных соединений была подтверждена с использованием современных методов физико-химического анализа, включая рентгеноструктурный анализ (Рис. 1).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (23-73-10091).

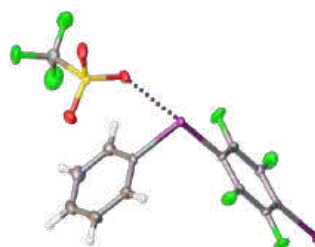


Рис. 1. Молекулярная структура 4-иод-2,3,5,6-тетрафторбензол(фенил)иодоний трифторацетата

Список литературы

1. Villo P., Olofsson B. *Arylations Promoted by Hypervalent Iodine Reagents* // *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*. Wiley. – 2018. – P. 1–61.
2. Sutar R.L., Huber S.M. *Exploration of Halogen Bonding for the Catalysis of Organic Reactions* // *Supramolecular Catalysis*. Wiley. – 2022. – P. 413–426.
3. Soldatova N.S. et al. Zwitterionic iodonium species afford halogen bond-based porous organic frameworks // *Chem Sci*. – 2022. – Vol. 13. – № 19. – P. 5650–5658.

КАТИОНООБМЕННАЯ РЕАКЦИЯ ГИАЛУРОНАТА НАТРИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ГЕТЕРОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Л. Ю. Рахимова, Э. А. Хайбрахманова

Научный руководитель – к.х.н., доцент И. Ю. Понеделькина

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

450075, Россия, г. Уфа, просп. Октября, 141

haximova_luba@mail.ru

Гиалуроновая кислота (ГК) известна своими уникальными репаративно-регенеративными свойствами и уже несколько десятилетий применяется в медицине и косметике [1]. В своем составе ГК содержит N-ацетил-D-глюкозамин и D-глюкуроновую кислоту (GlcA) в виде Na^+ соли. ГК в кислотной форме, где Na^+ заменен на H^+ , используется для получения солей других металлов, комплексов с аминами и т.п. Чаще всего H^+ -форму ГК (ГК-Н) получают обработкой их водных растворов катионитами типа КУ-2 или DOWEX [2, 3]. Технологически это неудобно, так как стадия растворения полимера, работа с вязкими растворами (особенно в случае высокомолекулярной ГК), регенерация катионита, выделение продукта из раствора являются трудоемкими процедурами. В связи с этим целью данной работы являлся поиск условий, оптимальных для достижения максимальной степени обмена Na^+/H^+ в макромолекулах ГК в гетерогенных условиях с использованием системы спирт ($\text{C}_1\text{--C}_3$)/ $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ с обязательным контролем степени обмена кислотно-основным титрованием.

Реакция катионного обмена Na^+/H^+ проходит согласно Схеме.

В работе использовали три образца ГК бактериального происхождения с различной молекулярной массой и размерами частиц порошка: низкомолекулярную ГК (43 кДа, 26 мкм, Германия) и высокомолекулярные ГК-1 (0,5–0,7 МДа, 160 мкм, «Contipro», Чехия) и ГК-2 (1,3–1,5 МДа, 26 мкм, Германия). Натриевую соль ГК (400 мг) суспендировали в 4 мл спирта EtOH (MeOH или PrOH), вносили рассчитанное количество 36 %-ой HCl и воды (если требовалось

для изменения концентрации спирта). Суспензию перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, далее добавляли смесь (10–12 мл) спирт/ $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$. Промытый осадок отделяли центрифугированием, последовательно промывали чистым спиртом, 30 мин выдерживали в MeOH для лучшего обезвоживания и затем высушивали при 60–70 °С. Степень обмена Na^+/H^+ N (%) в полисахаридной цепи ГК, т. е. содержание звеньев GlcA (H^+) в расчете на 100 дисахаридных звеньев, рассчитывали по формуле, учитывающей массу навески продукта m_n , молекулярные массы дисахаридного звена ГК в Na^+ (M_{Na}) и H^+ (M_{H}) форме, объем израсходованного на титрование раствора NaOH (V) и титр NaOH (T_{NaOH}):

$$N = 100 \cdot M_{\text{Na}} \cdot V \cdot T_{\text{NaOH}} / [m_n + (M_{\text{Na}} - M_{\text{H}}) \cdot V \cdot T_{\text{NaOH}}]$$

Установлено, что эффективность обмена Na^+/H^+ практически не зависела от размера частиц порошка ГК и молекулярной массы образцов, незначительно зависела от природы спирта, возрастала при повышении концентрации спирта, уменьшалась при увеличении HCl в соотношении COONa/HCl и достигала 80–100 % в ГК-Н при $\text{COONa}/\text{HCl} = 2:2$ и использовании 80–96 %-го спирта. Эти условия были удобны для выделения продуктов в порошкообразном виде. По сравнению с HCl слабые кислоты типа уксусной AcOH не имели преимуществ по использованию в реакциях обмена. Добавление AcOH вместо HCl в 80 % EtOH приводило к конверсии Na^+/H^+ не выше 34 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания № FMRS-2022-0081.

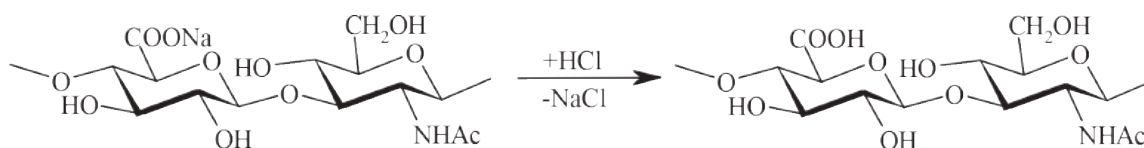


Схема 1

Список литературы

1. Hintze V., Schnabelrauch S., Rother S. // *Front. Chem.* – 2022. – V. 10. – 830671.
2. SK Pat. 20100133688A, 2010.
3. Cadete Pires A., Olivera A., Besev M., Dhal P., Gonçalves L., Almeida A., Bastiat G., Benoit J.-P., Fuente M., Garcia-Fuentes M., Alonso M., Torres D. // *Sci. Rep.* – 2019. – V. 9. – 11565.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Д. П. Ростова, И. А. Степура, А. В. Тришина

Научный руководитель – к.т.н., доцент А. А. Дегтярев

Тамбовский государственный технический университет
rostova.dariya@yandex.ru

Производство органических пигментов является одной из крупнейших отраслей химической промышленности. При разработке новых продуктов или модификации существующих возникают задачи определения колористических параметров нового продукта. Такие задачи оптимальней решать методами молекулярного дизайна на стадии определения требуемой химической структуры.

Спектр вертикального возбуждения, образование делокализованных возбужденных состояний в кристаллической структуре (экситонов) и расщепление/сдвиг полос поглощения из-за влияния колебательно вращательных переходов позволяют предсказать структуры электронных переходов в молекуле.

Результаты расчета спектра вертикального возбуждения отдельной молекулы пигмента достаточно надежны с применением теории функционала плотности, зависящей от времени (TD-DFT) [1]. Основной трудностью данного этапа является выбор функционала, базисного набора и метода. Для азопигментов оптимальной является комбинация PBE0/def2-SVPD для расчета

возбужденного состояния [2] и B3LYP/def2-SVPD для оптимизации геометрии кластера.

Расчет влияния колебательно-вращательных переходов осуществляется с использованием динамики возбужденного состояния (ESD [3]). Вычислительные затраты ESD достаточно быстро растут с размером молекулы, поэтому предлагается вычислять его только для самых интенсивных полос.

Расчет экситонных состояний в кристалле пигмента является самым узким и крайне вычислительно затратным местом данного подхода. Мы предлагаем упрощенный подход, позволяющий достаточно адекватно оценить экситонные состояния в кристалле.

На основании данного подхода были рассчитаны спектры одиночной молекулы и 2–4 молекулярных кластеров пигмента желтого светопрочного 2 «З» (2-[(4-хлор-2-нитрофенил) диазенил]-N-(2-хлорфенил)-3-оксобутанамид) (рис. 1). Первый показывает величину вертикального возбуждения и позволяет примерно предсказать тон пигмента, второй достаточно точно описывает экспериментальный спектр.

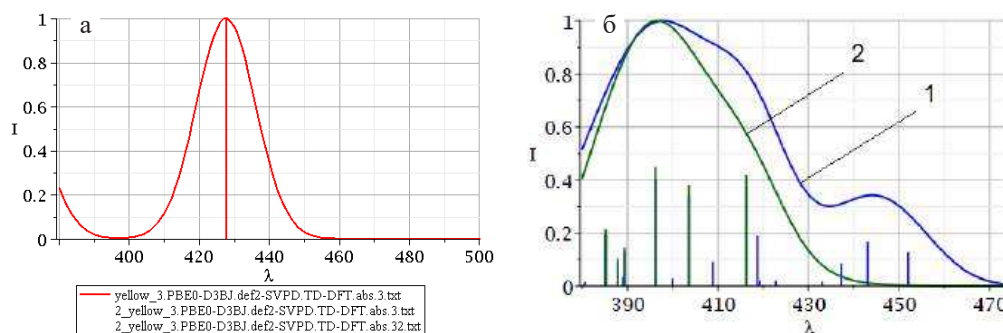


Рис. 1. Расчетный спектр пигмента желтого светопрочного 2 «З» для одиночной молекулы (а) и четырехмолекулярных кластеров (б): 1 – суммарный, 2 – учитывающий только полосы экситонов

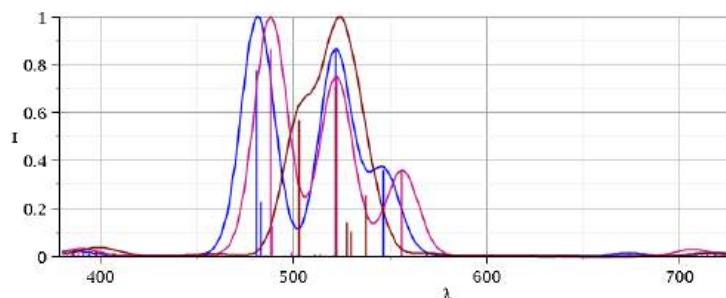


Рис. 2. Расчетный спектр пигмента голубого фталоцианинового для четырехмолекулярных кластеров с использованием разных методов оптимизации геометрии

Также был получен спектр для четырехмолекулярных кластеров пигмента голубого фталоцианинового, который имеет более жесткую структуру и не так чувствителен к методу оптимизации геометрии. На рис. 2 приведен спектр, рассчитанный на уровне теории PBE0/def2-SVPD для разных методов оптимизации, вид-

но, что положение основных полос поглощения примерно совпадает.

Полученный алгоритм позволяет за разумное время определять спектральные характеристики органических пигментов с приемлемой погрешностью.

Список литературы

1. Siewertsen R., Neumann H., Buchheim-Stehn B. [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – № 43. – P. 15594–15595. – DOI: 10.1021/ja906547d.
2. Дегтярев А.А., Ростова Д.П., Дьячкова Т.П., Тришина А.В. // *Журнал физической химии*. – 2023. – Т. 97. – № 10. – С. 1447–1456. – DOI: 10.31857/S0044453723100059.
3. De Souza B., Neese F., Izsák R. // *J. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 148. – № 3. – P. 034104. – DOI: 10.1063/1.5010895.

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗИНОВ НА ОСНОВЕ ИНДЕНОХИНОКСАЛИНА И ТРИПТАНТРИНА

Е. И. Самородова

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
betani47@gmail.com

Большинство лекарственных препаратов имеют гетероциклические фрагменты, которые содержат в своем строении несколько различных гетероатомов N, O, S, P, Hal. Проявляя различные виды биологической активности, такие органические молекулы могут быть модифицированы для усиления определенных биологических свойств. Благодаря нахождению в структуре различных гетероатомов, такие соединения имеют довольно высокую реакционную способность. Кроме того, некоторые заместители могут приводить к повышению растворимости.

Производные 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она являются эффективными ингибиторами ферментов семейства C-Jun N-терминальных киназ [1]. Синтез и исследование

производных индоло[2,1-*b*]хиназолин-6,12-диона (триптантрина) обладают выраженными противовоспалительными свойствами, являются специфическими ингибиторами киназ JNK1-3 и циклооксигеназы-2. Они ингибируют биосинтез простагландинов и лейкотриенов, подавляют активность NO-синтазы [2].

Целью исследования являлась разработка методов синтеза новых азинов 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и индоло[2,1-*b*]хиназолин-6,12-диона (триптантрина) на основе их гидразонов с производными бензальдегидов, в структуре которых имеются различные заместители. Один из первых азинов был нами получен и описан в работе [3].

Таким образом, при выполнении исследования нами был получен ряд азинов на основе 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (Схема 1) и индоло[2,1-*b*]хиназолин-6,12-диона (триптан-

трина) (Схема 2). Была оптимизирована методика синтеза гидразонов двух гетероциклов и синтезированы соответствующие азины.

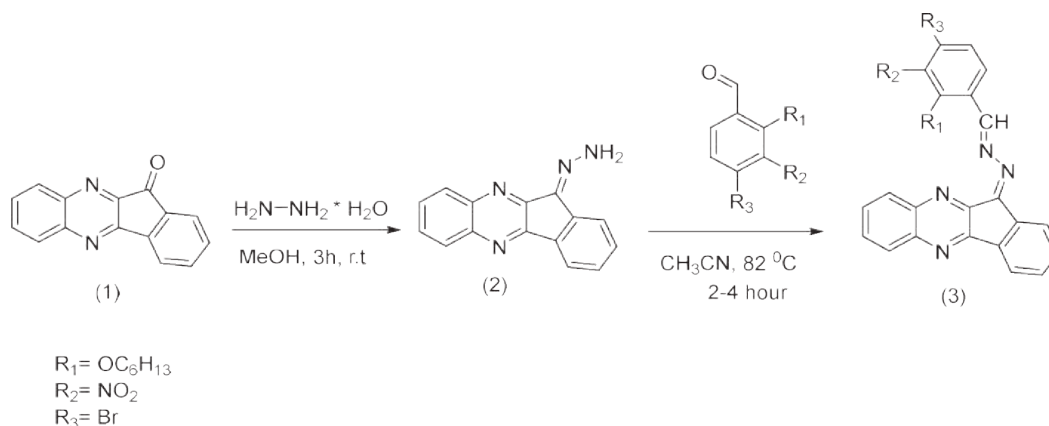


Схема 1. Схема синтеза гидразона инденохиноксалина и соответствующих азинов

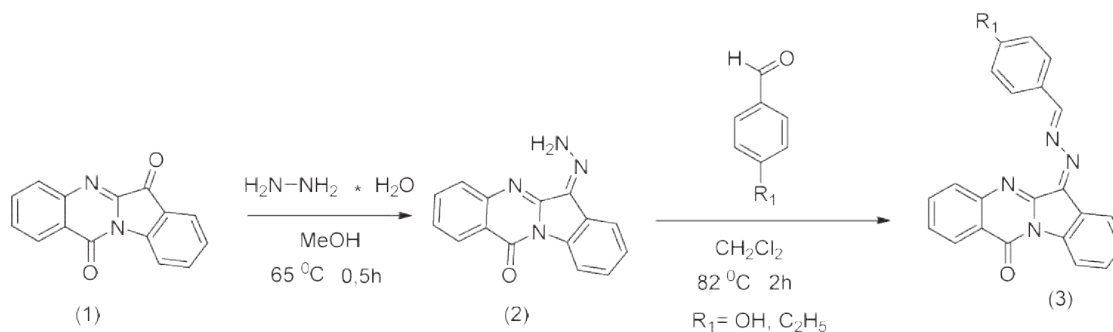


Схема 2. Схема синтеза гидразона триптантрина и соответствующих азинов

Список литературы

1. Schepetkin Igor A., Khlebnikov Andrei I., Potapov Andrei S., Kovrizhina Anastasia R., Matveevskaya Vladislava V., Belyanin Maxim L., Atochin Dmitriy N., Zanoza Svitlana O., Gaidarzhy Nadiya M., Lyakhov Sergiy A., Kirpotina Liliya N., Quinn Mark T. // *European Journal Medicinal Chemistry*. – 2019. – P. 187.
2. Schepetkin Igor A., Kovrizhina Anastasia R., Stankevich Ksenia S., Khlebnikov Andrei I., Kirpotina Liliya N., Quinn Mark T., Cook Matthew J. // *Frontiers in Pharmacology*. – 2022. – September 12. 13:958687.
3. Kovrizhina A.R., Samorodova E.I., Khlebnikov A.I. // *Molbank*. – 2021. – 2021. – M1299.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УПАКОВОК ПОЛИФТАЛОЦИАНИНОВ МЕДИ

А. Р. Саттарова

Научный руководитель – к.х.н., н.с. И. Д. Юшина

«Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»
sattarovasasha94@gmail.com

Металлофталоцианины нашли применение в различных областях химической технологии, таких как лакокрасочная, текстильная и бумажная промышленность; производство катализаторов и фотосенсибилизаторов.

Они могут существовать как в виде тонких пленок, выращенных на различных субстратах, так и в виде кристаллических соединений с изученной методами рентгеноструктурного анализа структурой. Проявляемые оптические, электрические и другие свойства зависят от строения слоев, их взаимного расположения, наличия металла в полости, типа подложки и других факторов. Исследование структурных характеристик и особенностей связей во фталоцианиновом фрагменте находит свое применение с точки зрения оптимизации получения материалов с заданными свойствами и понимания закономерностей типа «структура – свойство».

В данной работе проводился сравнительный анализ электронных характеристик, колебательных спектров и особенностей взаимодействий в слое и в кристалле фталоцианина меди. Для этого были проведены квантово-химические рас-

четы в периодическом приближении в рамках теории DFT с гибридным функционалом B3LYP и локализованным атомным базисным набором типа базисом DZVP в программе CRYSTAL17 [1, 2]. Фрагмент оптимизированной структуры кристалла и расчетный колебательный спектр приведены на рис. 1.

Для моделей слоя, модельного кристалла, полученного путем размножения фрагмента слоя в трех направлениях, и кристалла из кристаллографической базы данных CSD были получены оптимизированные структуры в периодическом приближении, расчетные колебательные спектры и характеристики ковалентных и межмолекулярных связей в терминах расчетной электронной плотности. Произведено сравнение полученных колебательных спектров на различном уровне описания структуры фталоцианинов, полученные результаты сопоставлены с литературными экспериментальными данными.

В варианте модельного 3D кристалла фталоцианина наиболее интенсивная полоса в расчетном спектре наблюдалась в области 565 см^{-1} (колебания $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ – фрагмента), что согласуется

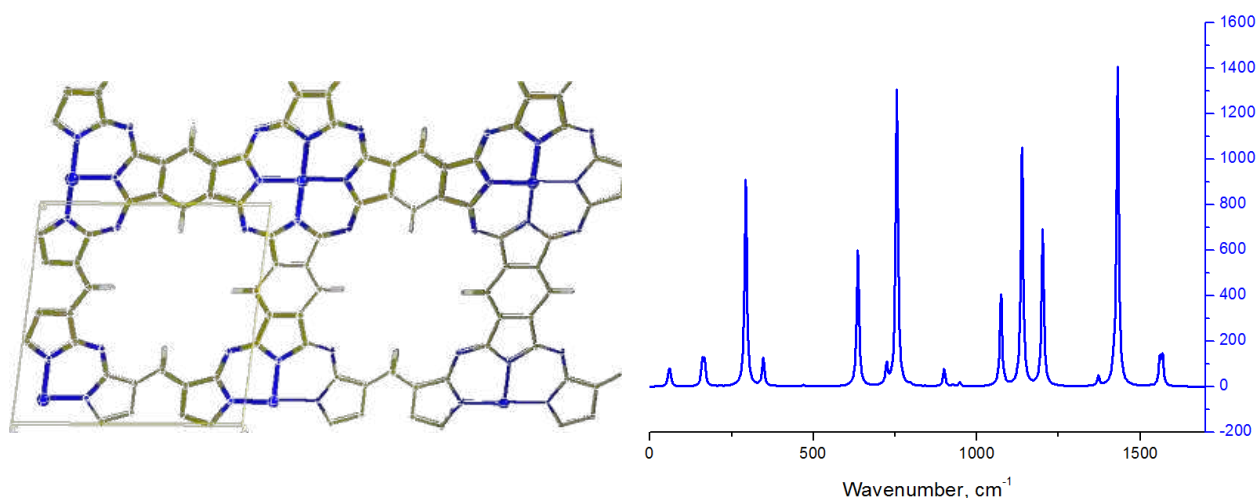


Рис. 1. Фрагмент оптимизированной кристаллической структуры фталоцианина меди и расчетный колебательный спектр слоя

с экспериментом. Низкочастотные КР-активные колебания соответствуют искажению конфигурации слоя в целом и могут быть чувствительны к сорбируемым молекулам, гостевым молекулам в полости и взаимодействиям слой-подложка. Они отражают вращения и изгиб отдельных фрагментов фталоцианинового цикла, примеры которых приведены на рис. 2.

Совокупное рассмотрение полученных расчетных данных позволит охарактеризовать перспективную для изучения низкочастотную область колебаний, активных в КР-спектрах, и чувствительных к различным особенностям строения и технологии получения фталоцианинов в виде кристаллов и тонких пленок на подложках.

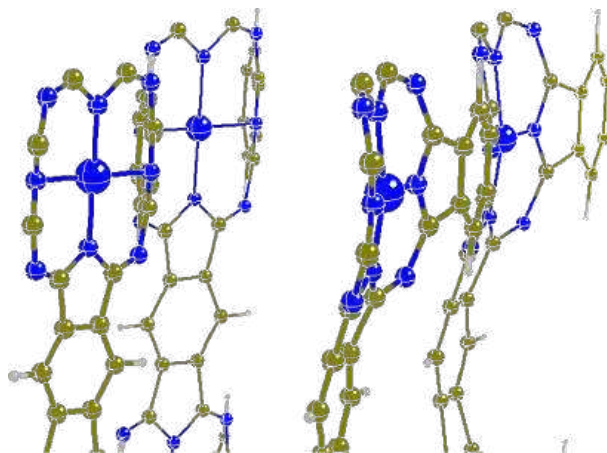


Рис. 2. Атомные смещения, соответствующие низкочастотным расчетным модам колебания при 62 см^{-1} (слева, поворот медь-азотного фрагмента) и 72 см^{-1} (справа, изгиб слоя в целом)

Список литературы

1. Dovesi R. et al. *Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // WIREs Comput. Mol. Sci.* John Wiley & Sons, Ltd. – 2018. – Vol. 8. – № 4. – P. e1360.
2. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B. American Physical Society.* – 1988. – Vol. 37. – № 2. – P. 785–789.

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ К МЕТАЛЛОЦЕНТРУ СЕРЕБРА (I) НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Я. В. Сафинская

Научный руководитель – д.х.н., доцент Д. С. Болотин

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии

199034

st095079@student.spbu.ru

Иодониевые соли, являющиеся донорами галогенной связи, отличаются от кислот Льюиса на основе комплексов переходных металлов низкой токсичностью, высокой устойчивостью к воздуху и влаге, а также меньшим пагубным воздействием на окружающую среду. Тем не менее, несмотря на преимущества таких органокатализаторов, металлокомплексный катализ до сих пор широко применяется в органической химии, так как позволяет значительно сильнее электрофильно активировать субстраты реакции. Объединение достоинств этих типов катализаторов открывает новые возможности использования тандемного катализа.

Данная работа посвящена исследованию активации гетероциклических солей иодония с помощью металлоцентра серебра (I) и изучению их каталитической активности в органических

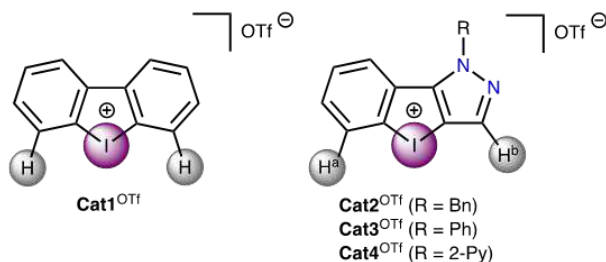


Рис. 1. Иодониевые соли $Cat1^{OTf}-Cat4^{OTf}$, выбранные в качестве модельных доноров галогенных связей

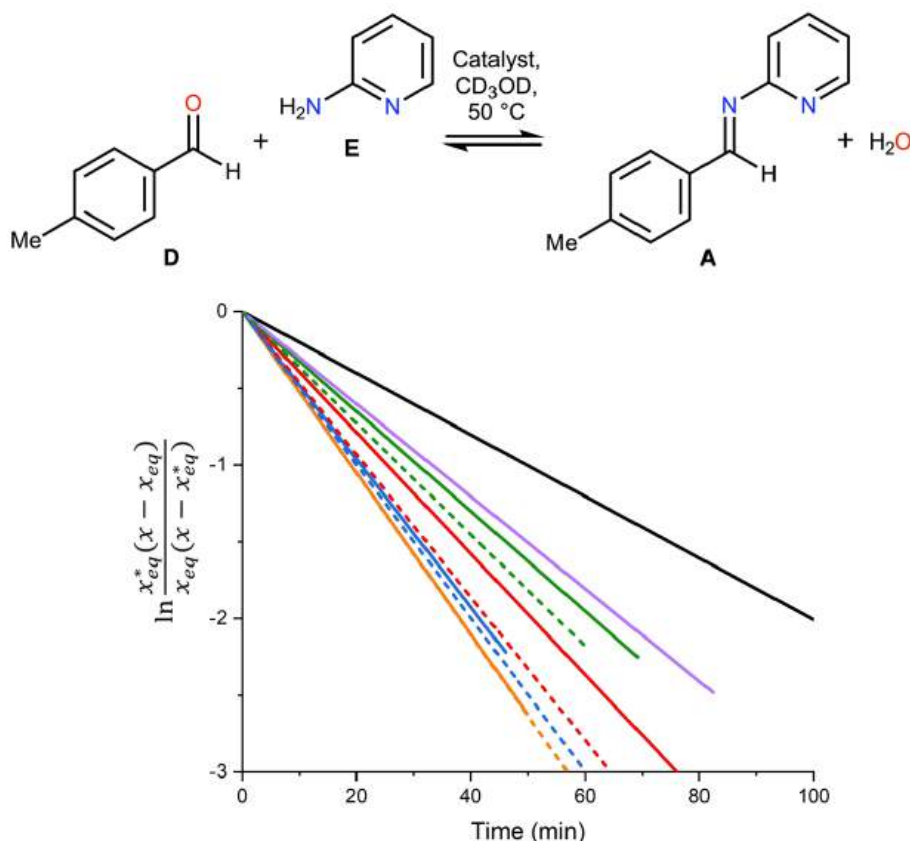


Рис. 2. Кинетические кривые конденсации Шиффа в линейризованных координатах, основанные на мониторинге ЯМР ¹H

реакциях, требующих электрофильной активации (Рисунок 1).

В качестве модельных реакций были выбраны: конденсация Шиффа, реакция имина с изоцианидом и внутримолекулярная циклизация. Контроль реакций осуществляли с помощью ЯМР ¹H спектроскопии. Кинетические данные для всех исследуемых реакций показали, что каталитическая активность иодониевых солей снижалась в присутствии трифлата серебра (I) в результате заселения σ-дырок катализатора избыточным трифлат-анионом и снижения активности центра серебра (I) из-за донирования электронной плотности атомом азота координированного лиганда, снижающим электрофильность металлоцентра. Однако добавление кислоты Льюиса предотвращает разложение

пиразолсодержащих иодониевых солей в ходе реакции (Рисунок 2).

Для изучения связывания **Cat1^{OTf}**–**Cat4^{OTf}** с Ag^{OTf} было проведено ЯМР ¹H-титрование органокализаторов трифлатом серебра (I). Результаты титрования указывают на то, что иодониевые соли координируются к центру серебра (I) через атом азота пиразола. Учитывая низкие значения констант равновесия образования комплексов, участие молекул растворителя в рассмотрении процесса ассоциации может оказать существенное влияние на общий энергетический профиль связывания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-73-10003) и Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 103922061).

МЕДЛЕННАЯ ДИНАМИКА СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА В КОМПЛЕКСЕ Cu (II) С НИТРОНИЛНИТРОКСИЛОМ

К. А. Смирнова, И. В. Голомолзина, С. В. Фокин,
Г. А. Летагин, Г. В. Романенко, А. С. Богомяков

Международный томографический центр СО РАН
г. Новосибирск
k.smirnova@tomo.nsc.ru

Некоторые d^4 – d^7 ионы металлов могут переключаться между высокоспиновым (HS) и низкоспиновым (LS) состояниями под воздействием внешних факторов, таких как температура, давление или свет. Связанные с этим значительные изменения магнитных, оптических и структурных свойств делают эти материалы перспективными для применения в качестве молекулярных переключателей, в устройствах для хранения данных и дисплеях. Наиболее известными соединениями, проявляющими спин-кроссовер, являются координационные соединения Fe (II) с органическими лигандами. Недавно было обнаружено, что комплексы Cu (II) (d^9) с нитронилнитроксильными радикалами могут проявлять спиновые переходы, аналогичные классическому спин-кроссоверу [1]. Было показано, что для данного семейства комплексов изменение параметров окружающей среды, также может привести к спиновому переходу, но за счет изменения типа координации нитроксила к ян-теллеровскому иону Cu (II). Благодаря этому данные комплексы могут быть использованы для создания переключателей. Но необходимо отметить, что бистабильность, то есть способность соединения находится как в высоко-, так и в низкоспиновом состоянии при заданной тем-

пературе является ключевым свойством для создания подобных молекулярных устройств.

В данной работе методами рентгеноструктурного анализа и магнетохимии исследован комплекс полимерно-цепочечного строения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}]_n$ (Рис. 1, Рис. 2б) По результатам исследований комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}]_n$ проявляет спиновый переход при 140 К. Для него обнаружено явление термического захвата высокоспинового состояния – TIESST (Temperature-Induced Exited Spin State Trapping), причем метастабильное высокоспиновое состояние сохраняется вплоть до рекордной температуры 130 К (Рис. 2а). Данный эффект обнаружен впервые для семейства комплексов Cu (II) с органическими радикалами.

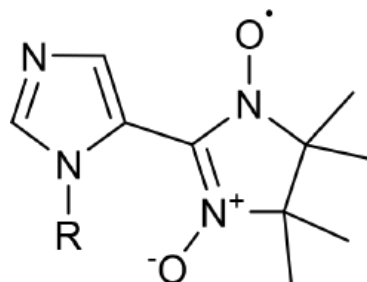


Рис. 1. L^{R} – 2-(1-R-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил, R = Pr, Et

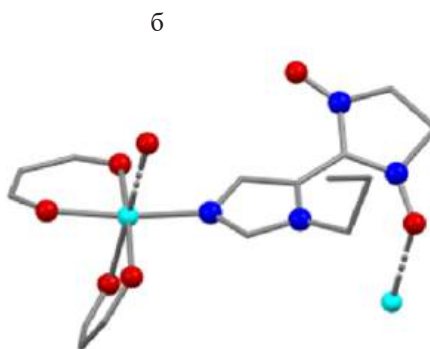
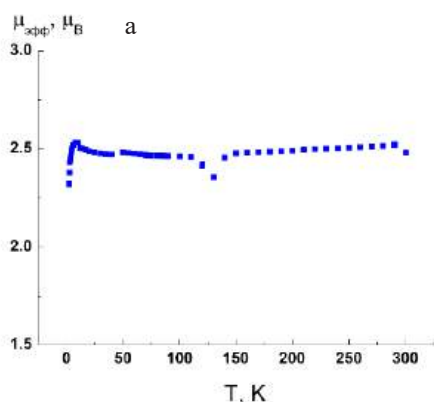


Рис. 2. Зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ от температуры (а), строение звена цепи $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}]_n$ (б). Атомы Cu выделены голубым цветом, O – красным, N – синим, углеродный скелет – серым. Атомы H, а также CF_3 группы hfac-аниона и CH_3 группы нитроксила скрыты для наглядности

Ранее был получен полимерно-цепочечный комплекс $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с аналогичным нитроксилом, содержащим этильную группу в имидазольном фрагменте $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_n$, имеющий близкое строение, но TIESST эффекта для него зарегистрировано не было [2]. Проявление TIESST эффекта для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}]_n$ и его отсутствие для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_n$ может быть связано с большей разницей длины связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ для HS и LS состояний в случае $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}]_n$.

Таким образом, в данной работе представлено исследование первого комплекса Cu (II) с органическим радикалом, который обладает бистабильностью вплоть до температур, близких к температуре спинового перехода. Выявленная бистабильность указывает на потенциал комплексов данного класса для практических применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-13-00014.

Список литературы

1. Ovcharenko V., Bagryanskaya E. // *Spin-Cross-over Materials: Properties and Applications*. – 2013. – P. 239–280.
2. Tolstikov S. et al. // *Crystal Growth & Design*. – 2020. – 21. – 1. – P. 260–269.

СИНТЕЗ 1*H*-ПИРАЗОЛ-4-КАРБАЛЬДЕГИДОВ С ФРАГМЕНТОМ ЭКРАНИРОВАННОГО ФЕНОЛА

А. В. Сорокин, К. В. Ильков, А. А. Илькова

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Н. Кошелев

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина»
119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1
alexsorokkin@yandex.ru

Пиразолы относятся к одному из наиболее важных классов гетероциклических систем, имеющих большое значение для медицинской химии. В последние годы появилось несколько 4-функционально замещенных производных *N*-арилпиразола с выраженной противомикробной, противовоспалительной, противотуберкулезной, противоопухолевой, противопаразитарной, противовирусной активностью [1].

В то же время важной задачей является ингибирование процессов окисления, вызываемых активными формами кислорода. Для этих целей широко используются соединения, содержащие в своей структуре фрагмент фенольного типа, например, 2,6-ди-*tert*-бутилфенола. Таким образом, интересной представляется задача совмещения в одной структуре пиразольного цикла и пространственно-затруднённого фенола.

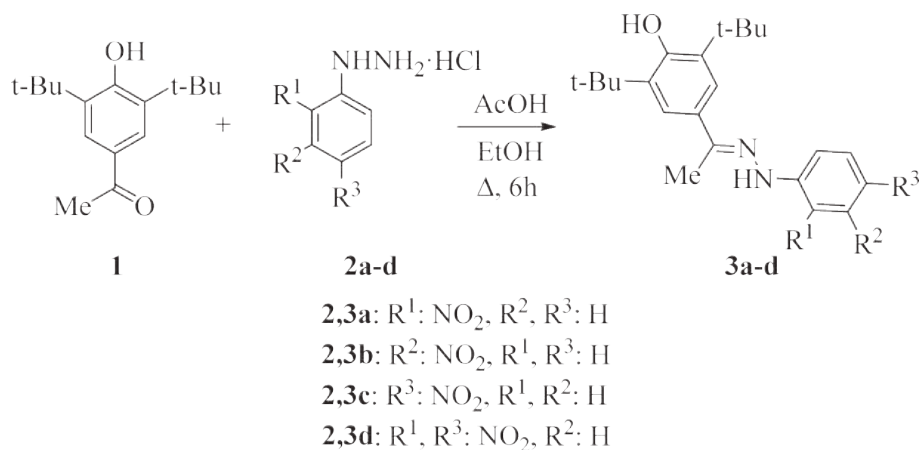


Схема 1

В настоящей работе из 4-гидрокси-3,5-ди-*tert*-бутилацетофенона **1** и ряда арилгидразинов **2** с электроноакцепторной нитрогруппой в классических условиях были получены гидразоны **3a–d**. Использование других гидразинов не привело к ожидаемым продуктам.

Полученные гидразоны **3** при нагревании в условиях Вильсмейера-Хаака подвергались циклизации в соответствующие N-арилзамещённые 3-(4-гидрокси-3,5-ди-*tert*-бутилфенил)-4-формил-1*H*-пиразолы **4a–d** [2]. Выходы составили 55–76 %.

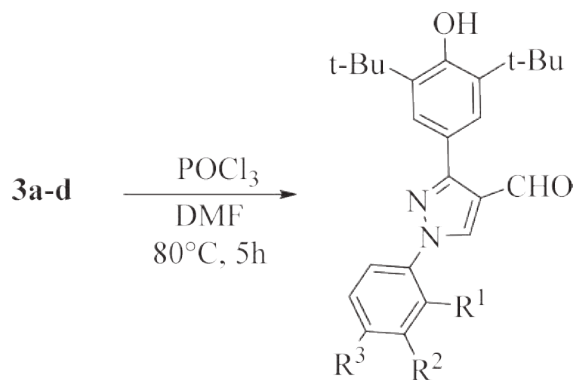


Схема 2

Список литературы

1. Khan M.F. и др. // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2016. – V. 120. – P. 170–201.
2. Prakash O. и др. // *Synthetic communications*. – 2006. – V. 36. – № 23. – P. 3479–3485.

СИНТЕЗ 3-ТОЗИЛ- И 3-ЦИАНО-1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ИНДОЛОВ ПО МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ МАДЕЛУНГА

Г. К. Стерлигов, А. А. Агешина, С. А. Ржевский, О. В. Шурупова,
М. А. Топчий, Л. И. Минаева, А. Ф. Асаченко
Научный руководитель – д.х.н. А. Ф. Асаченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Толчичева РАН
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
s1gok@ya.ru

Индолы представляют собой важнейший класс гетероциклов, поскольку являются частью множества природных соединений и лекарств. Индольный фрагмент является одной из самых

часто встречаемых структур, входящих в алкалоиды [1]. В настоящее время существует большое количество методов сборки индольного кольца, которые включают в себя как классиче-

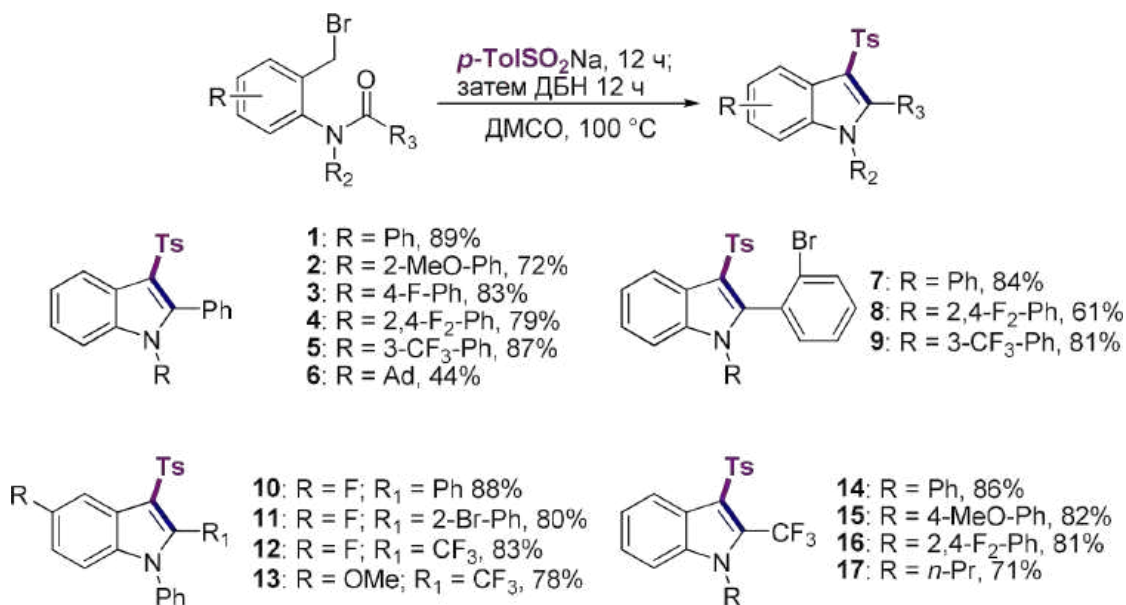


Схема 1

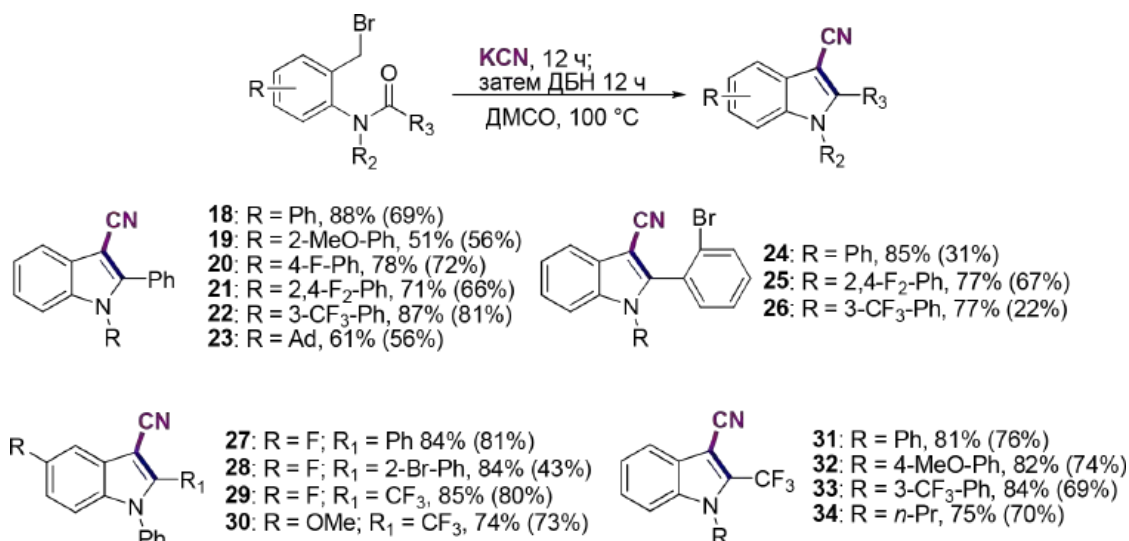


Схема 2

ские и хорошо известные, так и разработанные в последние годы [2]. Одним из важнейших методов синтеза индолов является открытая в 1912 году Вальтером Маделунгом внутримолекулярная циклизация о-алкиламидов под действием основания [3, 4].

В нашей работе мы исследовали возможность получения 1,2-дизамещенных индолов, содержащих акцепторные заместители в положении 3, по реакции Маделунга. Показано, что

наибольшего выхода в данной реакции удастся достичь при использовании 3 эквивалентов ДБН в качестве основания, ДМСО в качестве растворителя, при 100 °С. Использование KCN вместо *p*-TolSO₂Na приводит к получению 3-циано индолов. При этом, данная реакция протекает и без присутствия ДБН, однако, выходы в данном случае уменьшаются.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы

1. Seigler D.S. *Plant secondary metabolism*. New York. Springer, 2001. – 759 pp.
2. Humphrey G.R., Kuethe J.T. *Practical Methodologies for the Synthesis of Indoles* // Chem. Rev. – 2006. – V. 106. – P. 2875–2911.
3. Mauthner J., Suida W. *Zur Gewinnung von Indol aus Derivaten des Orthotoluidins* // Monatsch. Chem. – 1886. – V. 7. – P. 230–240.
4. Madelung W. *Über eine neue Darstellungsweise für substituierte Indole. I* // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1912. – V. 45. – P. 1128–1134.

СИНТЕЗ И ЦИКЛИЗАЦИЯ 2-((МОРФОЛИНОИМИНО)МЕТИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

А. Қ. Сыздыков¹, С. К. Кабиева¹, А. И. Хлебников²
 Научный руководитель – д.х.н., профессор О. А. Нуркенов

¹Карагандинский индустриальный университет
 101400, Казахстан, г. Темиртау, просп. Республики, 30

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30
 ardak.syzdykov.96@inbox.ru

Данная работа специализированно использованию 2-формилбензолкарбоновой кислоты в синтезе новой конденсированной системы с фрагментом имид о-фталевой кислоты. Так, аналогично реагирует таутомерная 2-формилбензо-

лкарбоновая кислота (**1a**) – 4-аминоморфолин, образуя основания Шиффа с некоторыми аминами [1], диаминами [2] и гидразидами [3]. Показано, что полученное основание Шиффа **2** плавно трансформироваться во имид о-фталевой

кислоты **3** при кипячении этановый ангидрид. Следует отметить, что реакция утекает гладко только в том случае, если в составе ангидрида находится определенное количество уксусной кислоты.

Структура синтезированных соединений **2** и **3** была определена с помощью ЯМР-спектроскопии ^1H - и ^{13}C , а также данных двумерных спектров COSY (^1H – ^1H) и HMQC (^1H – ^{13}C).

Для определения пространственной структуры 2-морфолино-3-оксоизоиндолина-1-илацетата (**3**) было проведено его рентгеноструктурное исследование (рисунок).

2-((морфолиноимино)метил) бензойной кислоты (**2**) – было изучена на цитотоксическая активизацию против личинок морских ракообразных *Artemia salina* (Leach) в условиях культивирования *in vitro*. Исследование показало, что **2** – ((морфолиноимино)метил)бензойная кислота (**2**) выявляет умеренную цитотоксическую активизацию ($\text{LD}_{50} = 56,0$ мкг/мл) против личинок морских ракообразных *Artemia salina* (Leach).

Оценка исследования антимикробной активизации показали, что образец 2-((морфолиноимино)-метил)бензойной кислоты (**2**) проде-

монстрировал выраженную антибактериальную активизацию против грамотрицательного тестового штамма *Escherichia coli* ATCC 25922 с минимальной ингибирующей концентрацией (МИК) составила – 6,3 мкг/мл, и малую антимикробную активизацию в отношении грамположительного тест-штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Работа выполнена в рамках проекта № AP14869941 на грантовое финансирование Комитета науки МНВО РК.

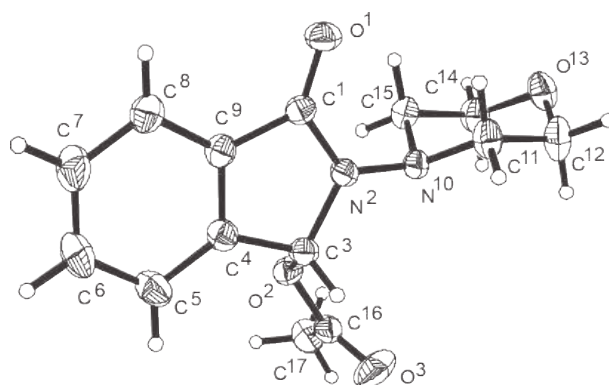


Рис. 1. Пространственное строение молекулы **3** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 30 %)

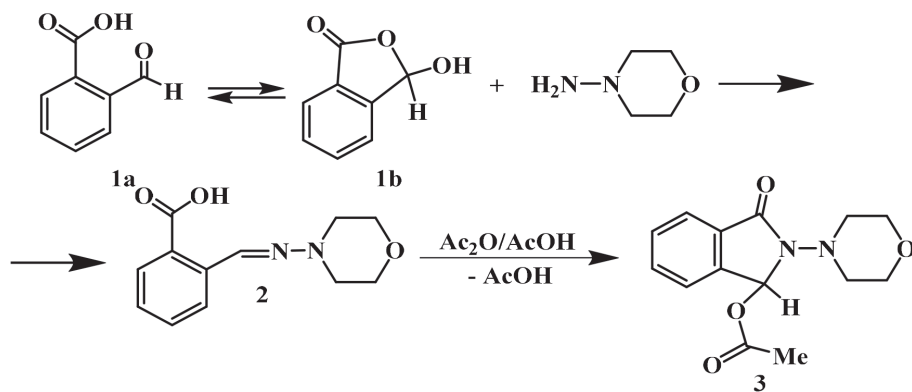


Схема 1

Список литературы

1. Ухин Л.Ю., Красников В.В., Зайченко С.Б., Бородин Г.С., Грибанова Т.Н., Шепеленко Е.Н., Этметченко Л.Н. // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – № 2. – С. 410–414.
2. Patel D., Kumari P., Patel N. // Med. Chem. Res. – 2012. – Vol. 21. – P. 2926–2944.
3. Ухин Л.Ю., Кузьмина Л.Г., Грибанова Т.Н., Белоусова Л.В., Орлова Ж.И. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 11. – С. 2294–2302.

ТРИФЛАТ ДИФЕНИЛИОДОНИЯ И АНИЛИН В СИНЕРГЕТИЧЕСКОМ КОВАЛЕНТНО-НЕКОВАЛЕНТНОМ КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИИ КНЁВЕНАГЕЛЯ

А. А. Сысоева

Научный руководитель – д.х.н., доцент Д. С. Болотин

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
Россия, Санкт-Петербург
a.a.sysoeva@spbu.ru

Доноры галогенной связи привлекают большое внимание исследователей, так как являются перспективными катализаторами различных органических реакций. Помимо высокой каталитической активности они проявляют низкую чувствительность к воздуху и влаге, а также низкую токсичность по отношению к биологическим объектам, что, несомненно, является преимуществом перед классически используемыми металлокатализаторами в соответствии с принципами зелёной химии. В свою очередь, продукт конденсации бензальдегида и малононитрила по Кнёвенагелю является востребованным прекурсором в атомэкономичном синтезе биологически активных веществ.

В данной работе было сосредоточено внимание на изучении механизма катализа конденсации *p*-метилбензальдегида и малононитрила в присутствии анилина (ковалентного катализатора) и трифлата дифенилиодония (донора галогенной связи – нековалентного катализатора) в хлороформе. С помощью ЯМР ^1H мониторинга было показано, что реакция состоит из двух стадий: 1) образование имина; 2) атака имина малононитрилом. Причём каждая из стадий ускоря-

ется носителем σ -дырки – донором галогенной связи (Рис. 1).

Кроме этого, впервые было показано, что донор галогенной связи может проявлять большую каталитическую активность, чем кислота Льюиса (ZnCl_2) или кислота Брёнстеда (трифторметансульфоновая кислота) (Рис. 2).

Также было проведено ЯМР ^1H титрование донора галогенной связи субстратами реакции, в ходе которого выяснилось, что эффективное связывание катализатора с электрофилами реакции (*n*-метилбензальдегидом и имином), отвечаю-

Таблица 1. Вычисленные константы связывания и свободные энергии Гиббса связывания субстратов с трифлатом дифенилиодония

Субстрат	$K^{298} (\text{M}^{-1})$	ΔG (кДж•моль $^{-1}$)
Анилин	6,2 (4)	–4,7
Малононитрил	5,2 (5)	–4,1
Дицианоалкен	0	0
<i>p</i> -Метилбензальдегид	1,6 (2)	–1,2
Имин	1,4 (1)	–0,8

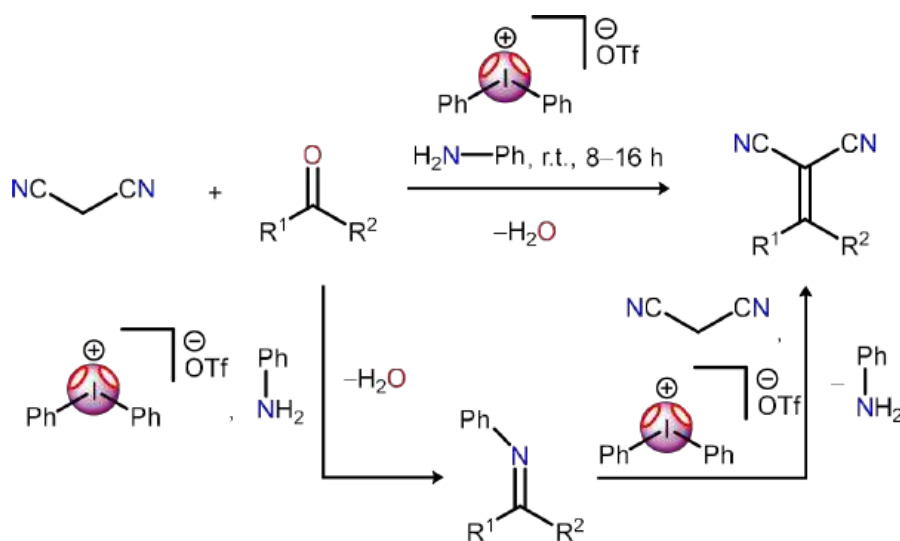


Рис. 1. Модельная реакция конденсации Кнёвенагеля и используемые катализаторы

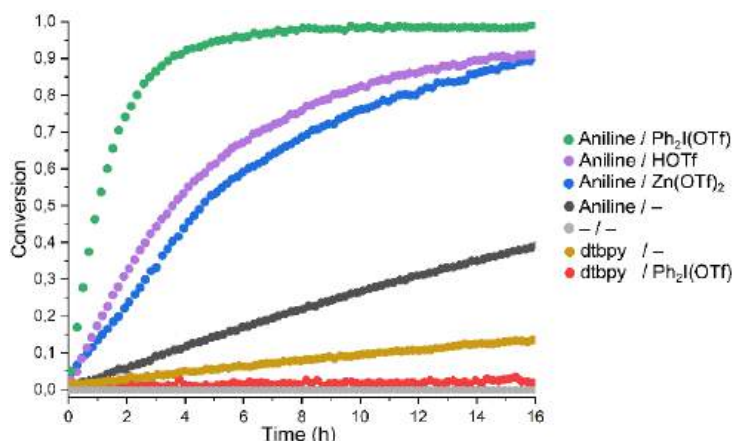


Рис. 2. Кинетические кривые образования продукта реакции в присутствии различных каталитических систем

щее за ускорение реакции, слабее, чем с нуклеофилами реакции (анилином и малонитрилом) (Табл. 1).

Работа оптимальной ковалентно-нековалентной каталитической системы – анилина и трифлата дифенилиодония – была успешно апробирована в синтезе 17 дицианоалкенов с

использованием различных карбонильных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-73-10003) и Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 103922061).

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 30-ИДОБЕТУЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ЙОДА

А. В. Томиков

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР Е. А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
avt129@tpu.ru

Бетулин – 3β,28-дигидрокси-20(29)-лупен – природный пентациклический тритерпеноид лупановой структуры, который обладает широким спектром фармакологической активности, включая антисептические, противоопухолевые, противовирусные, гепатопротекторные, антималярийные, антибактериальные, противогрибковые, гиполипидемические и антиоксидантные свойства [1]. В связи с этим, большое значение имеет изучение данного соединения для дальнейших его модификаций.

Существует несколько способов модификации бетулина, включая химические преобразования, подходы, основанные на супрамолекулярной и нанохимии, а также методы, связанные с микробиологией. Каждый из этих подходов представляет собой потенциальную область исследований для улучшения свойств бетулина и его возможных применений. Самым доступным

и простым в реализации является метод химической модификации, к одному из направлений которого относится получение галогенпроизводных бетулина. К настоящему времени включение галогенных атомов в структуру бетулина может быть проведено с использованием таких агентов: молекулярного йода в условиях электрохимической активации [2], N-бромсукцинимидом [3] и т. д. Однако, несмотря на многообразие изученных реакций, в литературе отсутствуют сведения о синтезе иодпроизводных бетулина в присутствии добавок соединений поливалентного йода, поэтому исследование подобных процессов является актуальным.

В качестве объекта исследования был выбран бетулин 1, а в качестве реагента – йодирующая смесь фенилйодозоацетат (ФИА) / кристаллический йод. Для проведения процесса была

выбрана механохимическая активация реакции (в отсутствие растворителя).

В ходе нашей работы было установлено, что бетулин **1** под действием йодирующей системы $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ при мольных соотношениях компонентов 1:1:1 в условиях механохимической активации реакции в течение 15 минут превращается в 30-йодобетулин **2** с выходом 52 %. В сравнении с этим результатом, аналогичная реакция в классических условиях (в среде хлороформа и нагревании в течение 1 ч) также завершается образованием продукта аллильного йодирования **2**, но с меньшим 37 % выходом.

Структура полученного вещества **2** доказана с привлечением данных физико-химических методов анализа: определения $T_{\text{пл}}$, ЯМР ^1H и ^{13}C ,

ИК-спектроскопии. Физико-химические свойства полученного продукта **2** согласуются с литературными данными [2].

Таким образом, нами впервые предложен неклассический способ йодирования бетулина – в условиях механохимической активации реакции в отсутствие растворителя. Кроме того, мы впервые применили йодирующую систему $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ для получения 30-йодобетулина из бетулина. Успешный результат наших исследований имеет значимый фундаментально-прикладной характер как в области химии тритерпеноидов и поливалентного йода, так и в сфере использования экологически малоопасных «сухих» методов в органическом синтезе.

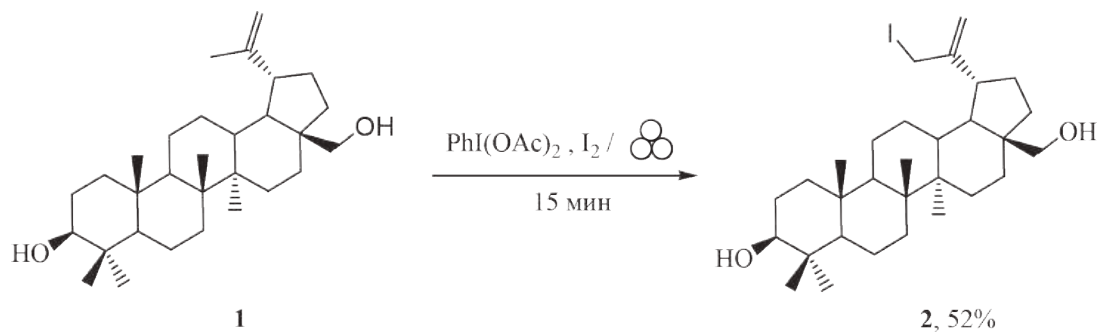


Схема 1. Механохимический способ йодирования бетулина

Список литературы

1. Amiri S., Dastghaib S., Ahmadi M., et al. // *Biotechnol. Adv.* – 2020. – Vol. 38. – P. 1–39.
2. Yemets S.V., Shubina T.E., Krasutsky P.A. // *Org. Biomol. Chem.* – 2013. – Vol. 11. – P. 2891–2897.
3. Узенкова Н.В., Петренко Н.И., Шакиров М.М., Шульц Э.Э., Толстиков Г.А. // *ХПС.* – 2005. – Т. 41. – № 6. – С. 571–577.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДЕНОХИНОКСАЛИНА И ТРИПТАНТРИНА

А. В. Уваров, Е. В. Плотников

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

avu12@tpu.ru

Гетероциклические соединения синтетического и природного происхождения, такие как 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он (**1**) и индоло[1,2-*b*]хиназолин-6,12-дион (**2**), являются

удобным каркасом для синтеза лекарственных препаратов [1].

Алкилированные соединения (**3** и **4**) содержащие карбонильные группы, синтезированные ранее [2], а также оксим-производные

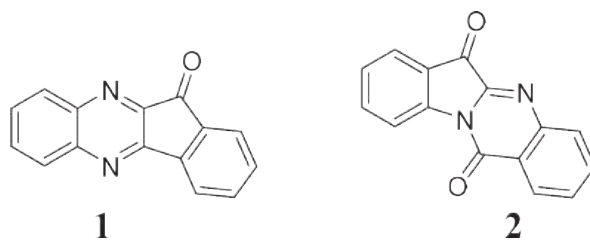


Схема 1

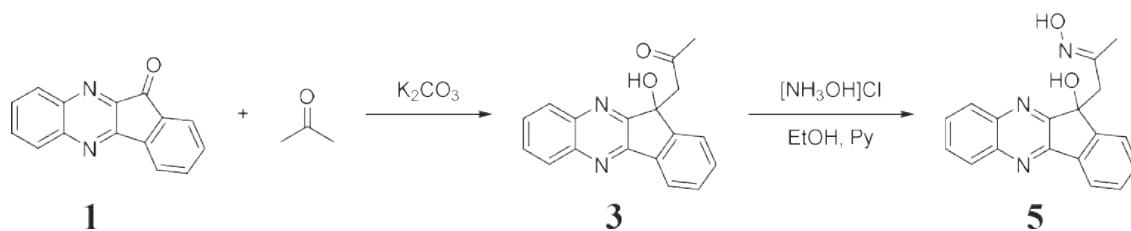


Схема 2

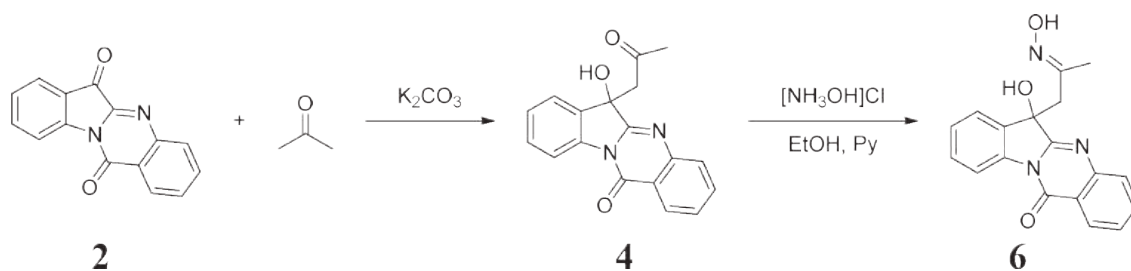


Схема 3

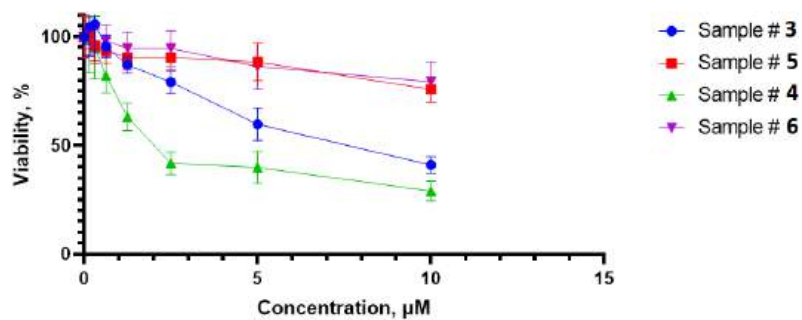


Рис. 1. Жизнеспособность линии клеток рака яичников

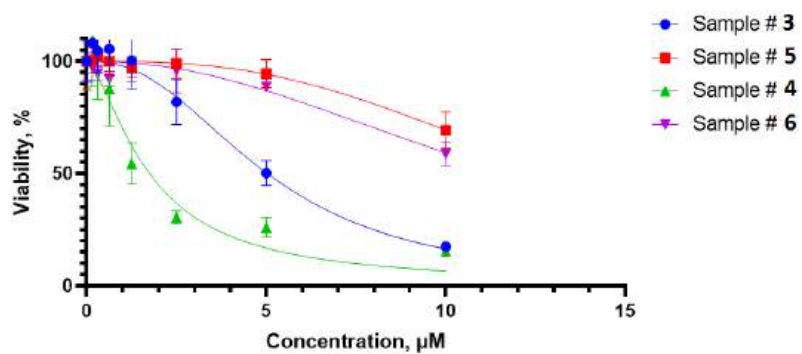


Рис. 2. Жизнеспособность линии клеток рака кожи

этих веществ (5 и 6), полученные нами впервые, показаны на схемах 1 и 2 соответственно. Представленные соединения вызывают интерес как перспективные биологически активные субстраты.

Был проведен МТТ-тест для соединений 3–6 на жизнеспособность линий клеток рака яичников и рака кожи (Рисунки 1 и 2). Данные получены Е. В. Плотниковым.

Результаты МТТ-теста показали, что соединения 3 и 4 проявили наибольшую токсичность

к клеткам рака яичников и кожи, что позволяет считать их перспективными для разработки лекарственных препаратов.

Также с помощью программы GAUSSIAN 09w в приближении B3LYP/6-31+G(d) проведены квантово-химические расчеты для поиска наиболее вероятной конформации соединений 5 и 6, которые позволяют предположить, что термодинамически более устойчивыми являются трансoidные конфигурации гидроксильных групп оксимов.

Список литературы

1. Ruhemann S. *Cyclic di- and tri-ketones* // *J. Chem. Soc. Trans.* – 1910. – Vol. 97. – P. 1438–1449.
2. Bergman J. *The structure of some indolic constituents in Couroupita Guianensis Aubl.* / *JO, L.* // *Tetrahedron Lett.* – 1977. – P. 2625.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ФУРАНОЭРЕМОФИЛАН-14β,6α-ОЛИДА И ЕЕ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

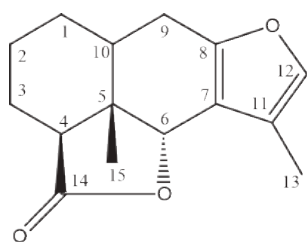
В. Л. Угай¹, Л. К. Абуляисова¹, Е. А. Краснокутская², С. М. Адекенов³

¹НАО «Карагандинский Университет им. академика Е. А. Букетова»
100026, Казахстан, г. Караганда

²Национальный исследовательский Томский политехнический Университет
634050, Россия, г. Томск

³АО «Научно-производственный Центр «Фитохимия»
100009, Казахстан, г. Караганда

Бузульник крупнолистный (*Ligularia macrophylla* (Lebeb.) DC) является перспективным источником биологически активных терпеноидных соединений, среди которых основным компонентом является фураноэремофилан-14β,6α-олид (1), состава C₁₅H₁₈O₃ с т. пл. 135,7–137,1 °C (петролейный эфир:этилацетат), [α]_D – 45° (с 0,45, диоксан), содержащийся как в надземной, так и подземной части растения [1]. Образец фураноэремофилан-14β,6α-олида обладает противовоспалительной активностью.



(1)

Схема 1

Фураноэремофилан-14β,6α-олид – сесквитерпеновый γ-лактон кадинановой структуры, особенностью ее является наличие γ-лактонного кольца и фуранового цикла, рассматриваемых как реакционные центры данного полифункционального соединения.

Квантово-химические расчеты структуры молекулы фураноэремофилан-14β,6α-олида выполнены методом теории функционала плотности (DFT) в рамках программы Gaussian [2]. Модель молекулы построена с помощью программы GaussView [3].

Более высокая электроотрицательность кислородного атома и обогащенные электронами двойные связи фуранового кольца приводит к появлению положительных зарядов на атомах C7, C8, C11, C12, и создает благоприятные условия для электрофильной атаки.

К реакциям окисления соединений с двойными связями, в которых сохраняется углеродный скелет, относятся реакции эпоксицирования, в частности надкислоты электрофильно присоединяются к непредельной связи. Эпоксицированию должна подвергаться наиболее замещенная

двойная связь, т.к. она наиболее электроноизбыточна. В молекуле фураноэремофила-14 β ,6 α -олида наиболее замещенной связью является тетразамещенная C7–C8-связь, атомы которой, как указано выше, несут положительные заряды (табл. 1). Однако она менее обогащена электронами из-за смещения электронной плотности в сторону атома кислорода с двумя электронными парами, вследствие чего положительный заряд на α -атоме (C8) в несколько раз больше заряда β -атома (C7). Напротив, связь C11–C12 обладает повышенной электронной плотностью благодаря электронодонорной метильной группе, что подтвердил анализ энергий делокализации.

С другой стороны, известно, что образование эпоксидного цикла подчиняется тем же

стереоэлектронным принципам, что и реакции присоединения к олефинам: процесс происходит стереоселективно, т. е. с наименее пространственно-затрудненной стороны. Подход к упомянутой выше тетразамещенной C7–C8-связи экранирован связями C6–H и C9–H. Связь же C11–C12, наоборот, доступна для атаки электрофила.

Более короткая связь C11=C12 указывает на повышенную электронную плотность между атомами, что благоприятствует атаке надкислотой, и является дополнительным подтверждением рассмотрения этой связи как реакционного центра для электрофильной реакции.

Список литературы

1. Угай В.Л., Мантлер С.Н., Мухаметжанова Г.М., Адекенов С.М. Бузульник крупнолистный – перспективный источник терпеноидов / В сб. «Теоретическая и экспериментальная химия». – Караганда, 2023. – С. 340–343.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 16, Revision A.03*, Wallingford: CT, 2016.
3. Dennington R.D II, Keith T.A. and Millam J.M. *GaussView, Version 6.0*. Gaussian Inc, Wallingford: CT, 2016.

ИОДИДЫ И ПОЛИИОДИДЫ ДИАРИЛИОДОНИЯ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

И. И. Федорова¹, В. В. Гак¹, Д. М. Иванов¹, Н. С. Солдатов², П. С. Постников²
Научный руководитель – д.х.н., профессор, академик РАН В. Ю. Кукушкин

¹Институт химии СПбГУ

199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
st061233@student.spbu.ru

²Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий ТПУ
634034, Россия, Томск, пр. Ленина, д. 43А

Галогенная связь (ГС) – это притягивающее взаимодействие между нуклеофилом и областью низкой электронной плотности на поверхности атома галогена, которая характеризуется частичным положительным зарядом и называется σ -дыркой [1]. В опубликованном IUPAC перечне доноров ГС приведены соединения как иода(I), так и поливалентного иода, в частности, диарилиодониевые соли, которые были выбраны в качестве объектов проведенного исследования. Особенность данных соединений заключается в том, что они способны образовывать не одну, а две ГС с нуклеофилами одновременно, поскольку обладают двумя σ -дырками, расположенными напротив обоих ковалентных связей C–I. Проведенный литературный поиск показал,

что известны примеры различной супрамолекулярной организации в кристаллах солей диарилиодония, причём самыми распространёнными видами сборки являются полимерная и гетеротетрамерная. Противоионы в свою очередь имели разнообразную природу и могли быть галогенидными [2], псевдогалогенидными [3] или комплексными [4].

Данное научное исследование посвящено изучению ГС в различных иодидах и полииодидах диарилиодония. Было получено 8 соединений, включая 3 иодида, 3 трииодида, октаиодид и смешанный иодид-трииодид. ГС вида C–I...I были идентифицированы во всех случаях. Анализ супрамолекулярной организации в структурах показал, что для иодидов диарилиодония

характерен гетеротетрамёрный тип сборки, а для полийодидов в том числе и полимерный тип. В дополнение, был детектирован двойное бифуркатное связывание в структуре одного из трийодидов (рис. 1), других примеров которого нам не удалось найти в литературе. Наличие ГС в изучаемых объектах, а также природа участников контактов были подтверждены квантово-химическими расчётами с периодическими граничными условиями, которые были проведе-

ны в двух расчётных схемах: PBE-D3/jorge-DZP-DKH и PBE-D3/DZVP-MOLOPT-SR-GTH.

Работа была выполнена при использовании оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского Университета, в частности, ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

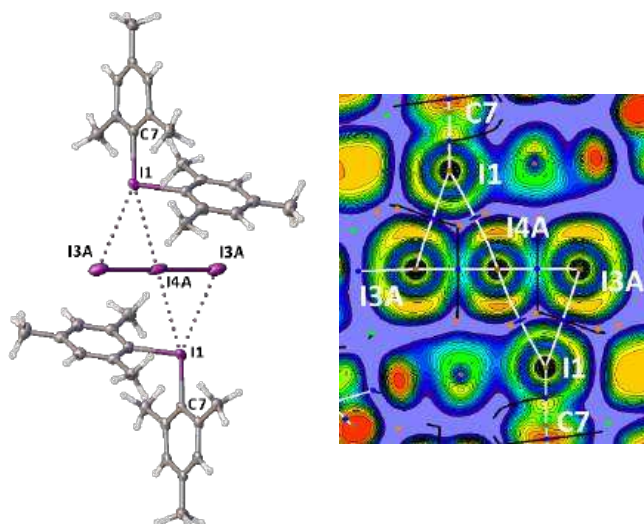


Рис. 1. Двойное бифуркатное связывание в трийодиде димезитилиодония

Список литературы

1. Desiraju G.R., Shing Ho P., 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. Yoshimura A., Shea M.T., Guselnikova O., Postnikov P.S., Rohde G., Saito A., Yusubov M.S., Nemykin V.V., Zhdankin V.V. // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – № 73. – P. 10363–10366.
3. Postnikov P.S., Guselnikova O.A., Yusubov M.S., Yoshimura A., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 80. – № 11. – P. 5783–5788.
4. 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.

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОРФИРИНА И 4-АРИЛАМИНОХИНАЗОЛИНА ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Е. А. Федотова, Н. С. Кузьмина, В. Ф. Отвагин, А. В. Нючев, А. Ю. Федоров

Научный руководитель – к.х.н., доцент В. Ф. Отвагин

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

necatirhe@gmail.com

Фотодинамическая терапия является стремительно развивающимся методом лечения онкологических заболеваний, но на данный момент применение фотоактивных препаратов ограничено ввиду неселективности их накопления в опухолевых тканях, низкой цитотоксичности и/или недостаточной водорастворимости фотосенсибилизаторов. Поэтому актуальной задачей является создание многофункциональных конъюгатов, состоящих из 1) фотосенсибилизатора, оказывающего фототерапевтический эффект при облучении, 2) химиотерапевтического агента, обладающего сродством к клеткам опухоли, и 3) гидрофильного фрагмента, увеличивающего водорастворимость всего соединения.

Нами был осуществлен синтез новых комбинированных агентов, связывающих фотосенсибилизатор на основе синтетического порфирина с производным цитостатического препарата и гидрофильными углеводными группами (схема 1) [1]. Хиназолиновый скаффолд

цитостатика отвечает за связывание рецепторов факторов роста клеточных белков-тирозинкиназ и ингибирование их активности, на чем и основано противоопухолевое действие [2].

Синтез конъюгатов был начат с образования порфирина **1** посредством проведения конденсации пиррола и *n*-гидроксibenзальдегида (схема 2). К полученному по литературной методике 4-ариламинохиназолину **2** был присоединен тетраэтиленгликолевый линкер для увеличения гибкости целевой молекулы и дистанцирования фрагментов фотосенсибилизатора и цитостатика. Далее ключевыми стадиями являлись попеременные реакции алкилирования пропаргилбромидом гидроксильных групп порфирина и медь-катализируемые клик-реакции полученных алкинов с азидсодержащими производными ариламинохиназолина **3** и мальтозы **4**.

Таким образом, были получены безметалльный и цинковый порфириновые конъюгаты, способные проявлять комбинированный фото- и

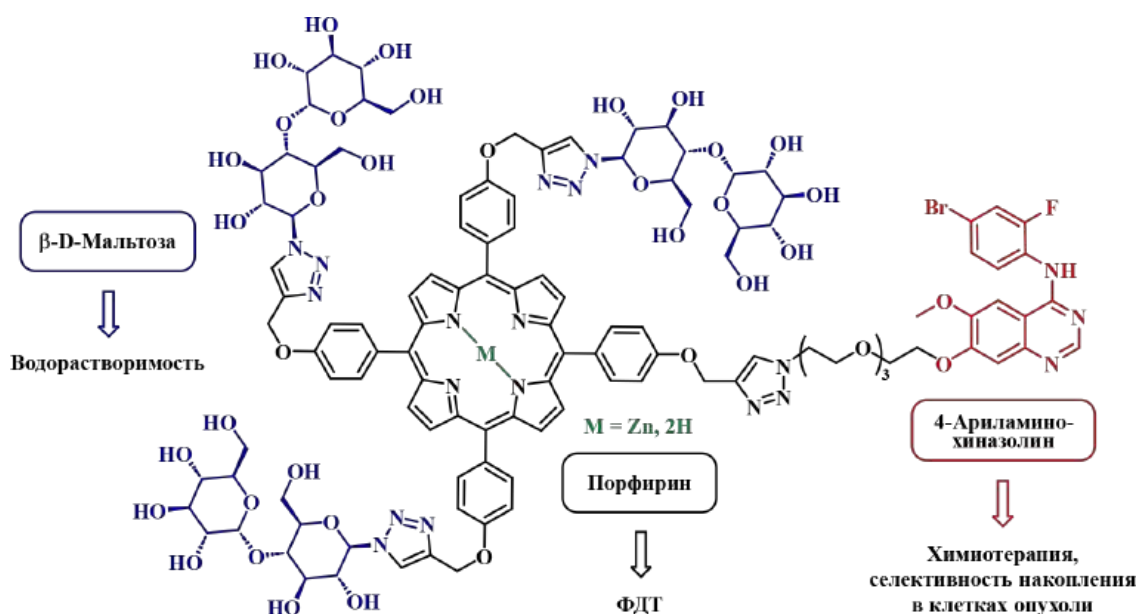


Схема 1

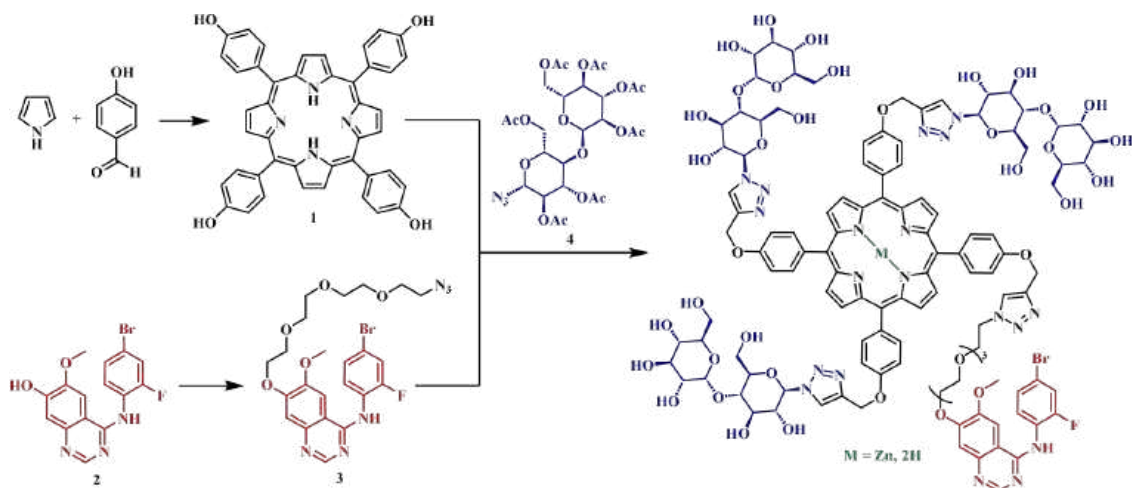


Схема 2

химиотерапевтический эффект. Целевые соединения являются водорастворимыми, что делает возможным дальнейшее исследование их биологических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10230).

Список литературы

1. Kuzmina N.S., Otvagin V.F., Maleev A.A., Nyuchev A.V., Ignatov S.K., Gavryushin A.E., Fedorov A.Yu. // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2022. – V. 433. – P. 114138.
2. 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.

СИНТЕЗ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ КОНЬЮГАТОВ *N*-АЦЕТИЛ-D-ГЛЮКОЗАМИНА С α -АМИНОФОСФОНАТАМИ

Л. Р. Хабибулина^{1,2}, Р. Ф. Азнагулов², Б. Ф. Гарифуллин^{1,2},
А. Б. Выштакалюк¹, Д. Ф. Абрамова^{1,2}, В. Е. Катаев¹
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Б. Ф. Гарифуллин

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение ФГБУН «ФИЦ «КазНЦ РАН»
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8

²ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68
khabibulina.l.96@gmail.com

Гликозилирование признано эффективной стратегией улучшения биологической активности разнообразных соединений, в том числе пептидов [1]. Нами гликозилирование использовано для раскрытия потенциала биологической активности α -аминофосфоновых кислот, которые являются биоизостерами природных аминокислот [2].

В рамках этого подхода были синтезированы неизвестные ранее конъюгаты *N*-ацетил-D-глюкозамина с α -аминофосфонатами (схема 1). Для объединения углеводного и фосфонатного фрагментов использовали реакцию азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемую солями меди (I). В результате были получены соединения **3a–c** и **7a,b**, удаление ацетильной защиты у

которых привело к целевым гликоконъюгатам **4a–c** и **8a,b**.

Для конъюгатов **4a–c** и **8a,b** была определена антиоксидантная активность. Оказалось, что в концентрации 0,5 мМ эти соединения способны нейтрализовать свободные радикалы, образующихся при распаде 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида (ААРН) (рисунок 1). При этом соединения **8a,b** вызывают снижение хемилюминесценции практически до нуля в течение длительного времени (более 3000 секунд), то есть являются высокостабильными и эффективными антиоксидантами.

Следует отметить, что конъюгаты *N*-ацетил-D-глюкозамина с α -аминофосфонатами не имеют структурного сходства ни с одним из известных классов антиоксидантов [3]. Поэтому наблюдаемая у них антиоксидантная активность представляет собой необычное явление, требующее дальнейшего изучения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Автор благодарит ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

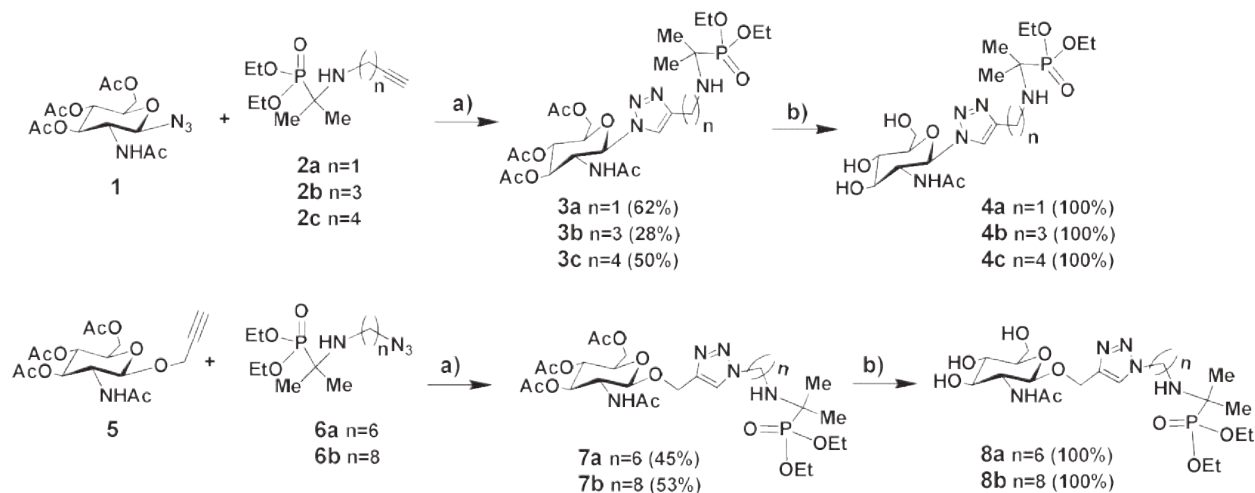


Схема 1. Синтез конъюгатов *N*-ацетил-D-глюкозамина с α -аминофосфонатами.

a) CuSO_4 , аскорбат натрия, CH_2Cl_2 , H_2O ; b) CH_3ONa , CH_3OH , H^+

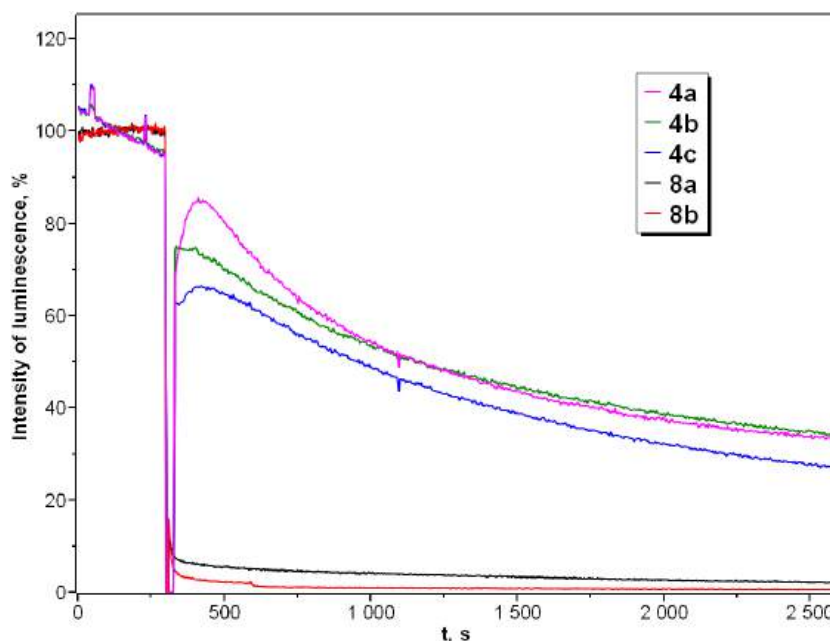


Рис. 1. Интенсивность хемилюминесценции смеси ААРН и люминола при добавлении растворов соединений **4a–c**, **8a,b** в концентрации 0,5 мМ

Список литературы

1. Kafarski P., Lejczak B. // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon & the Rel. Elem.* – 1991. – V. 63. – P. 193–215.
2. Moradi Sh.V., Hussein W.M., Varamini P., Simerska P., Toth I. // *Chemical Science.* – 2016. – V. 7. – P. 2492–2500.
3. Flieger J., Flieger W., Baj J., Maciejewski R. // *Materials.* – 2021. – V. 14. – 4135.

НАФТИЛЗАМЕЩЁННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ – СЕЛЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦИСТАТИОНИН-ГАММА-ЛИАЗЫ

С. В. Харин, М. Д. Зыбалов, Ю. Е. Исакова, М. В. Бирюков, М. А. Юнин, Р. А. Иванов
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. С. Кузовлев

Университет «Сириус»
354340, Россия, г. Сочи, Олимпийский проспект, 1
angruhedgehog@yandex.ru

Устойчивость к противомикробным препаратам у клинически значимых микроорганизмов является серьёзной угрозой выживаемости человечества и превратилась в нерешенную проблему глобального характера. В последнее время появились бактериальные патогены с широкой лекарственной устойчивостью, которые бросают вызов даже действию антибиотиков последней инстанции. Сокращение количества активных антибактериальных препаратов, их бесконтрольное использование привели к необходимости немедленных действий по борьбе с надвигающейся угрозой.

Реверсирование резистентности к антибиотикам в основном направлено на подавление механизмов устойчивости к антибактериальным препаратам. Вещества, обеспечивающие данный эффект при применении в комбинации с различными классами антибиотиков, называются потенциаторами или адьювантами. Их использование на сегодняшний день является альтернативой трудозатратному и дорогому процессу создания новых антибиотиков.

Одним из механизмов, позволяющих патогенным бактериям противостоять действию антибиотика, является продуцирование сероводорода (H_2S). Обладая восстановительным потенциалом, данный газотрансмиттер защищает бактерии от окислительного стресса, вызванного действием антибиотика [1]. К ферментам, участвующим в генерации бактериального сероводорода, в том числе относится цистатионин-γ-лиаза (bCSE) [2,3].

В 2013 году после тестирования различных часто используемых ингибиторов CSE было

обнаружено, что L-аминоэтоксивинилглицин (AVG) является в достаточной степени эффективным и селективным ингибитором CSE. Также было выявлено, что пропаргилглицин (PAG) аналогично проявляет избирательность по отношению к CSE, но его эффективность ниже, чем у AVG [4]. Тем не менее данные вещества не обладают селективностью именно к бактериальной цистатионин-γ-лиазае, в сравнении с человеческой.

В 2021 году было обнаружено, что индолсодержащие соединения являются селективными ингибиторами bCSE [5]. Однако, несмотря на то что применение этих соединений в сочетании с бактерицидными антибиотиками позволяет снизить дозировку антибиотиков, путь их синтеза длинный (семь стадий) и включает такие сложные для исполнения этапы, как катализируемая родием циклизация и кросс-сочетание Сузуки.

Как следствие, разработка новых селективных ингибиторов бактериальной цистатионин-γ-лиазы с коротким и легко осуществимым путем синтеза является актуальной проблемой в области медицинской химии.

В качестве потенциальных ингибиторов bCSE был синтезирован ряд производных индол- и пирролкарбоновых кислот, а также амидов, содержащих нафталин и карбоксильную группу в качестве липофильного фрагмента и донора водородных связей соответственно (рисунки 1). Проведено *in silico* моделирование положения синтезированных молекул в активном сайте bCSE. Оценена цитотоксичность полученных соединений, исследовано их антибактериальное и потенцирующее действие в сочета-

нии с различными антибиотиками в отношении грамположительных и грамотрицательных патогенных бактерий. Установлены взаимосвязи структура-активность, позволяющие выявить наиболее активные молекулы. Проведено исследование ADME свойств лидерных соединений.

Работа выполнена при поддержке программы Министерства высшего образования и науки РФ (соглашение № 075-10-2021-113, уникальный номер проекта RF-193021X0001).

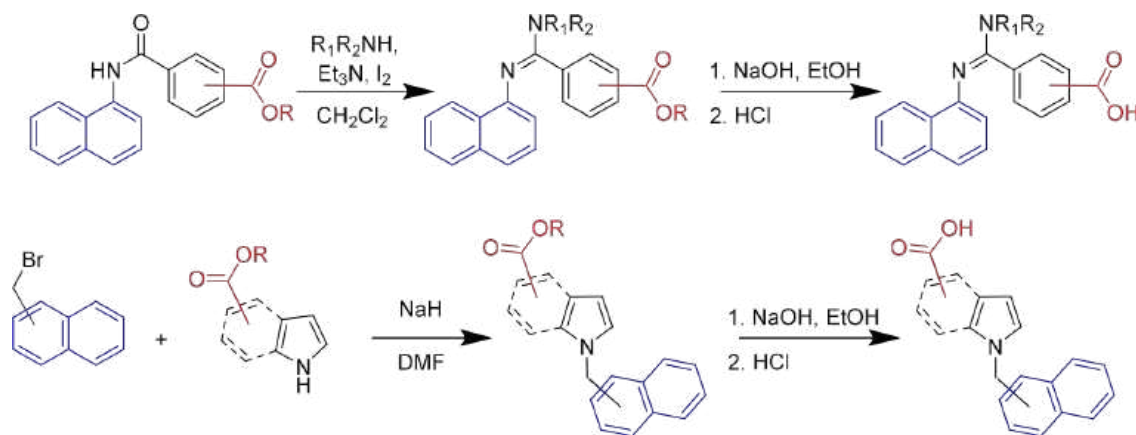


Рис. 1. Схема получения селективных ингибиторов bCSE

Список литературы

1. Luhachack L. // *Curr. Opin. Microbiol.* – 2014. – Vol. 21. – P. 13–17.
2. Shatalin K. // *Science.* – 2011. – Vol. 334. – № 6058. – P. 986–990.
3. Szabo C. // *Biochem. Pharmacol.* – 2018. – Vol. 149. – P. 5–19.
4. Asimakopoulou A. // *Br. J. Pharmacol.* – 2013. – Vol. 169. – P. 922–932.
5. Shatalin K. // *Science.* – 2021. – Vol. 372. – P. 1169–1175.

ОРГАНОКАТАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЕЙ ИОДОНИЯ

Г. Н. Чернов¹, О. М. Куликова², О. Киселев¹, Г. В. Беккер¹, Н. С. Солдатова¹

Научный руководитель – д.х.н., профессор ИШХБМТ П. С. Постников

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, 30
gnc1@tpu.ru

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
факультет наук о материалах
119234, г. Москва, Россия, ул. Колмогорова, дом 1, стр. 73
olenka_kulikova_2005@mail.ru

Каталитическая активность таких доноров галогенной связи как соли иодония в ряде модельных процессов была изучена ранее [1], однако набор синтетических приложений данного метода активации остается ограниченным. В настоящей работе мы изучили каталитическую активность циклических иодониевых солей в реакциях донорно-акцепторных циклопропанов [2] и нитроалкенов [3].

Нами была изучена активация донорно-акцепторных циклопропанов иодониевыми солями в реакциях нуклеофильного раскрытия цикла и определены условия, позволяющие достичь полной конверсии субстрата за короткое время и получить продукт с высоким выходом. Затем был получен ряд продуктов присоединения из различных донорно-акцепторных циклопропанов и ароматических нуклеофилов.

В случае субстратов, содержащих двойную связь в ряде случаев образуется смесь продуктов, при этом преобладает изомер, содержащий сопряженную двойную связь. Все полученные продукты были охарактеризованы спектроскопией ЯМР и масс-спектрометрией высокого разрешения.

Далее нами была изучена реакция присоединения индолов к α,β -ненасыщенным нитросоединениям. Для полученных в нашей научной группе катализаторов на основе иодониевых солей с различной структурой катиона и набором слабокоординирующих анионов были определены кинетические параметры для реакции модельных субстратов и на основе этой информации были найдены условия, необходимые для

достижения полной конверсии исходного нитросоединения за короткое время.

В дальнейшем планируется получить ряд продуктов присоединения производных индола к различным α,β -ненасыщенным нитросоединениям. Для этого нами был получен набор субстратов в соответствии с известными методиками, при этом для получения ряда нитросоединений была использована модифицированная нами методика, значительно сокращающая время реакции и позволяющая получить продукт с высоким выходом.

Исследование было выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10091 (внутренний № 20.0052.РНФ.2023).

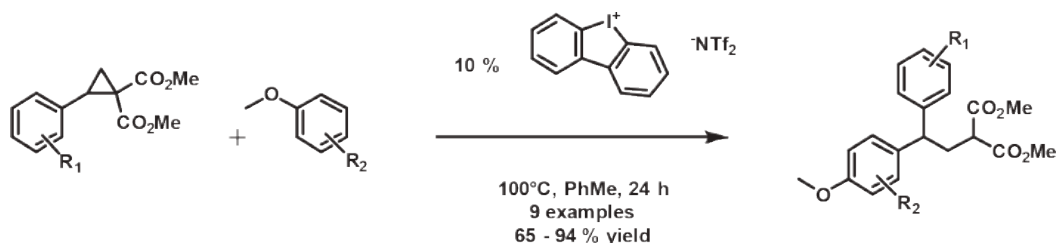


Схема 1. Каталитическое присоединение ароматических эфиров к донорно-акцепторным циклопропанам

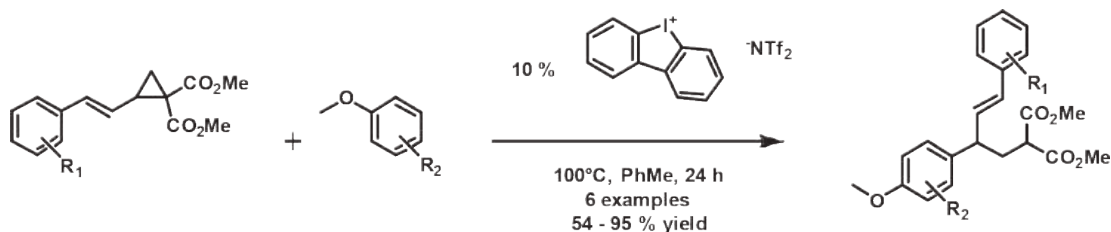


Схема 2. Каталитическое присоединение к циклопропановым субстратам, содержащим двойную связь

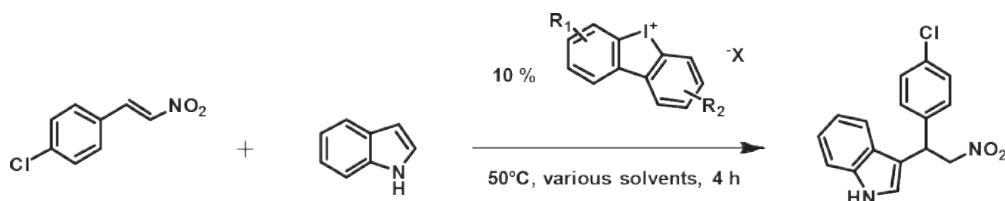


Схема 3. Каталитическое присоединение индолов к α,β -ненасыщенным нитросоединениям

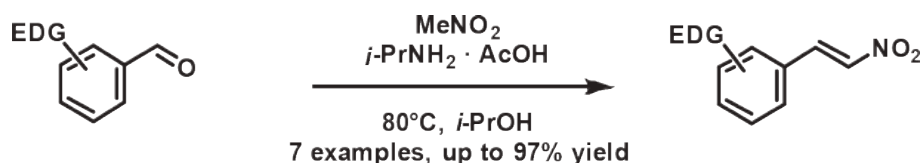


Схема 4. Получение нитроалкенов из электронизбыточных ароматических альдегидов

Список литературы

1. Bulfield D., Huber S.M. // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22. – № 41. – P. 14434–14450.
2. Schneider T.F., Kaschel J., Werz D.B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 22. – P. 5504–5523.
3. Ballini R., Palmieri A., Petrini M. // *Org. Chem. Front.* – 2022.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ЛАТКАМОМЕТИЛИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ СПЕЦИАЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Е. А. Чуев

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина С. В. Воробьев

Российский Государственный Университет нефти и газа
(Национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1
tchueveg@yandex.ru

Современное общество все чаще уделяет внимание вопросам окружающей среды и здоровья человека, вызванными негативным воздействием окислительного стресса. Одним из основных классов соединений, защищающих

клетки от окислительного стресса, являются фенолы и их производные, в частности, галогенированные.

В литературе представлено значительное количество методов синтеза галогенпроизводных

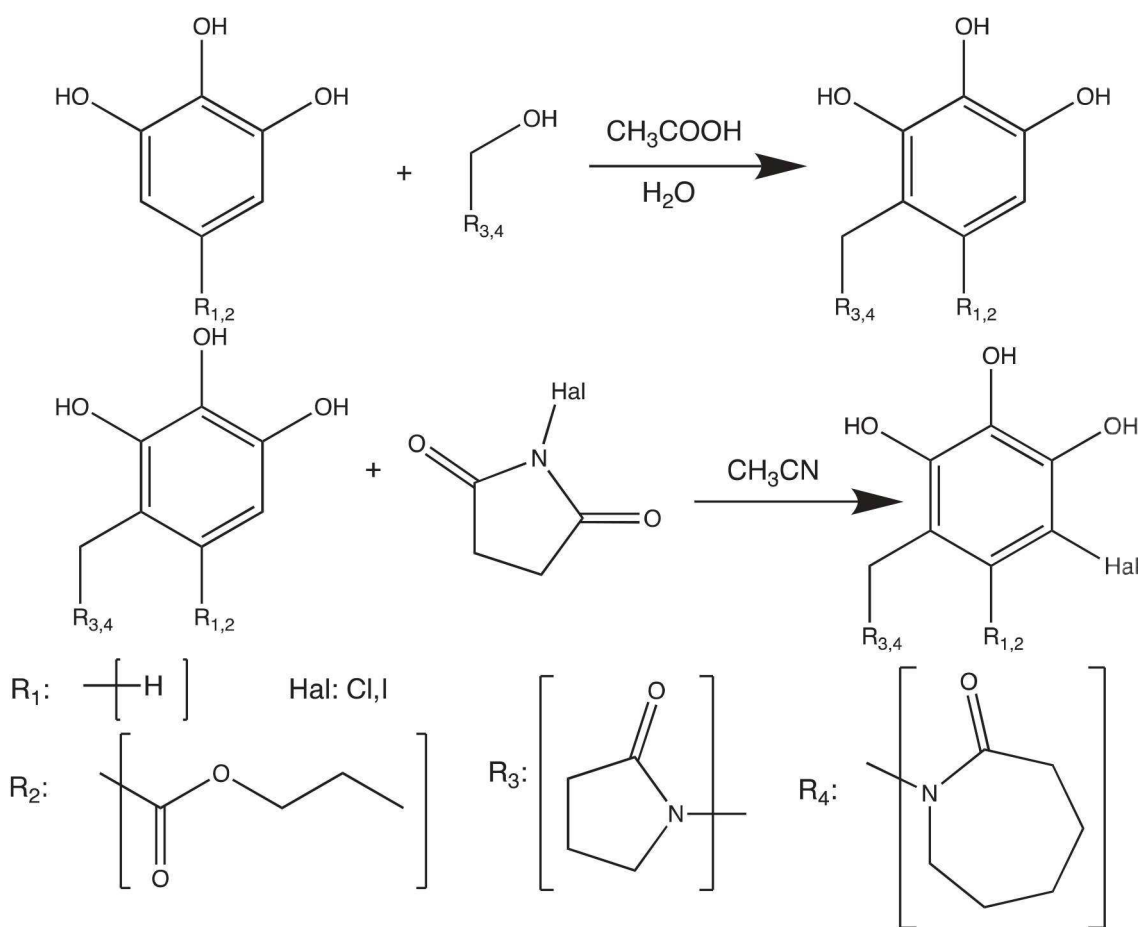


Схема 1

фенолов как с помощью взаимодействия галогенов в разнообразных растворителях, так и с помощью окислительного галогенирования. Однако они обладают существенными недостатками, в частности, прямое галогенирование обладает низкой селективностью, что ведет к невозможности получения моногалогенпроизводных, а при окислительном галогенировании неизбежно получаются окисленные формы фенолов, очистка от которых достаточно сложна и затратна [1].

Указанных недостатков лишены специальные реагенты, к ним относятся: трихлоризоциануровая кислота, различные производные гидантоинов, галогенпроизводные сукцинимидов и т. д. Их применение позволяет достигать практически количественных выходов при минимальном количестве побочных продуктов. Изучив имеющиеся методы, для выполнения исследования была выбрана методика с использованием NIS для получения йодированных со-

единений, NCS для получения хлорированных соединений, ввиду доступности данных соединений и высоких выходов для широкого спектра фенольных соединений [2].

Для синтеза промежуточных лактометильных производных фенола была использована методика [3]. В качестве фенольных соединений выступали пирогаллол и *n*-пропилгаллат, галогенирующими реагентами являлись метилольные производные пирролидона и капролактама.

Таким образом, синтез с использованием галогенпроизводных сукцинимидов позволил селективно получить моно- хлор- и йодпроизводные пирогаллола/*n*-пропилгаллата, молекулы которых содержат фрагменты пирролидона/капролактама. Минимальный выход продукта составил 86 %.

Структуры полученных соединений были подтверждены методами ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

1. Watson W.D. *Regioselective Para Chlorination of Activated Aromatic Compounds* // *Org. Chem.*, 1985. – V. 50. – № 12. – P. 2145–2148.
2. Bovonsombat P., Leykajarakul J., Khan C., Pla-on K., Krause M., Khanthapura P., Ali R., Doowa N. *Regioselective iodination of phenol and analogues using N-iodosuccinimide and p-toluenesulfonic acid* // *Tetrahedron Letters*, 2009. – V. 60. – P. 2664–2667.
3. Vorobyev S.V., Primerova O.V., Ivanova L.V., Ryabov V.D., Koshelev V.N. *Facile synthesis of phenolic derivatives, containig lactamomethyl substituents* // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* – 2019. – V. 62. – № 10. – P. 40–48.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПРЯМОГО ЙОДИРОВАНИЯ ГЛИКОЛУРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЙОДОЗИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

Н. К. Шелеметьева

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР ТПУ Е. А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
nks4@tpu.ru

Бициклические бисмочевины – гетероциклические соединения, получаемые путем циклоконденсации мочевины с различными агентами: α -гидроксикетонами, 1,2-дикетонами, α -кетомонооксимами, α -изонитрозокетонами, 1,3-дикарбонильными и др. соединениями. Простейшим представителем бициклических бисмочевин является гликолурил – 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион, нашедший широкое применение вследствие полифункциональности своей структуры, в том числе и в качестве субстрата для дальнейших модификаций. Несмо-

тря на хорошо изученные свойства и множество предложенных методов получения различных производных гликолурила [1], по-прежнему остается открытым вопрос получения *N*-йодпроизводных в одну стадию из гликолурила.

На сегодняшний день сравнительно широко рассмотрены особенности получения и взаимных превращений галогенпроизводных гликолурила. Более 50 лет назад авторами статьи [2] были представлены результаты исследования реакций гликолурила с различными галогенирующими агентами. В частности, сообщалось об

успешном получении хлор- и бромпроизводного гликолурила посредством прямого взаимодействия с хлором и бромом соответственно в щелочной среде. Однако, йодирование гликолурила молекулярным йодом не привело к получению соответствующего производного. Позднее был опубликован метод успешного получения йодпроизводного гликолурила из соответствующего бромпроизводного [3]. В ходе дальнейших исследований взаимных превращений N-галогенированных гликолурилов авторами работы [4] было выдвинуто предположение о принципиальной невозможности прямого йодирования гликолурила в водной среде из-за нестойкости интермедиатов и быстрого диспропорционирования йодирующей частицы. Поскольку, до сих пор в литературе отсутствуют данные об успешном опыте прямого йодирования гликолурила, поиск и разработка одностадийного способа синтеза тетра-йодгликолурила из гликолурила по-прежнему является важной актуальной задачей.

Нами впервые в качестве реагента для модификации гликолурила была выбрана йодирующая система фенилйодозоацетат (ФИА) – кристаллический йод, а в качестве определяющих условий проведения процесса – использование приемов механохимической активации реакции (в отсутствие растворителя).

Мы впервые установили, что взаимодействие гликолурила **1** с $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ в условиях

механохимической активации реакции в течение 20 минут завершается образованием тетра-N-йодгликолурила **2** с выходом 49 %.

Содержание активного йода в соединении **2** определено методом окислительно-восстановительного титрования после количественного высвобождения электрофильного йода под воздействием серной кислоты. Идентификация продукта **2** с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии затруднена вследствие его высокой реакционной способности.

Таким образом, нами впервые предложен неклассический способ получения тетра-N-йодгликолурила путем одностадийного йодирования гликолурила системой ФИА / кристаллический йод в условиях механохимической активации реакции.

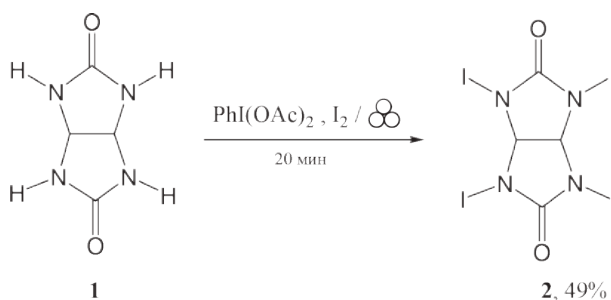


Схема 1. Механохимический способ N-йодирования гликолурила

Список литературы

1. Ponomarenko O.V., Panshina S.Yu., Bakibaev A.A., et al. // *Eurasian J. Chem.* – 2023. – P. 1–25.
2. Slezak F., Hirsch A., Rosen I. // *J. Org. Chem.* – 1960. – Vol. 25. – № 4. – P. 660–661.
3. Yagovkin A.Yu., Bakibaev A.A., Bystritskii E.L. // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1995. – Vol. 31. – № 12. – P. 1473–1473.
4. Яговкин А.Ю., Быстрицкий Е.Л., Бакибаев А.А. // *Изв. ТПУ.* – 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 47–50.

ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. К. Шуриков, П. В. Петунин

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ П. В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, проспект Ленина, 30

mks10@tpu.ru

Невалентное взаимодействие между основанием Льюиса и электрон-дефицитной областью электронной оболочки атома галогена, называемое галогенной связью, за счет своей высокой специфичности и направленности применяется в кристаллическом дизайне, органическом катализе, материаловедении и в других направлениях [1].

Две трети кристаллических структур Кембриджской кристаллографической базы (CSD), содержащих связь C–I, принимают участие в формировании коротких контактов, по геометрическим характеристикам удовлетворяющим критериям галогенной связи, что подтверждает способность такого невалентного взаимодействия определять кристаллическую упаковку вещества.

Нитроксильные радикалы зачастую обладают высокой кристаллическостью, и формирование галогенной связи как между молекулами нитроксильных, так и нитронил-нитроксильных радикалов, было описано [2]. С другой стороны, менее склонные к кристаллизации вердазильные радикалы до сих пор не были рассмотрены ни в одной работе в контексте галогенной связи, хотя поиск по CSD позволил выявить примеры твердой фазы этих соединений, содержащих короткие контакты, которые, однако, были упущены авторами.

В текущей работе на примере полученного нашей группой ранее Kuhn-вердазильного ра-

дикала **1** было показано формирование электрофильной области на атоме галогена в твердой фазе подобных структур. Тем не менее, из-за отсутствия в такой молекуле достаточной выраженных нуклеофилов, галогенная связь между молекулами радикала **1** не образуется.

Используя более простые в получении и менее загруженные стерически, чем радикал **1**, оксовердазины **2**, **3**, а также нуклеофил **4**, мы попытались получить сокристалл как двух радикалов **2** и **3**, так радикала и соединения с закрытой оболочкой **2** и **4** (Схема 1).

Выбор двухкомпонентной системы объясняется более простым синтезом соединений, являющихся нуклеофилом или электрофилом, в сравнении с бифункциональной структурой. При этом ожидалось, что нитрильная группа в структурах **3** и **4** является достаточно сильным основанием Льюиса для формирования галогенной связи с электрофильным иодом радикала **2**.

Тем не менее, получить сокристаллы не удалось, и если в случае системы двух радикалов **2** и **3** формируется аморфная фаза, то для системы из смеси **2** и **4** было получено две твердые фазы: отдельно для радикала **3** (Схема 2) и нуклеофила **4**.

Посредством рентгеноструктурного анализа было показано формирование короткого контакта в твердой фазе радикала **3** между атомами галогена и кислорода, а DFT-расчеты подтвердили

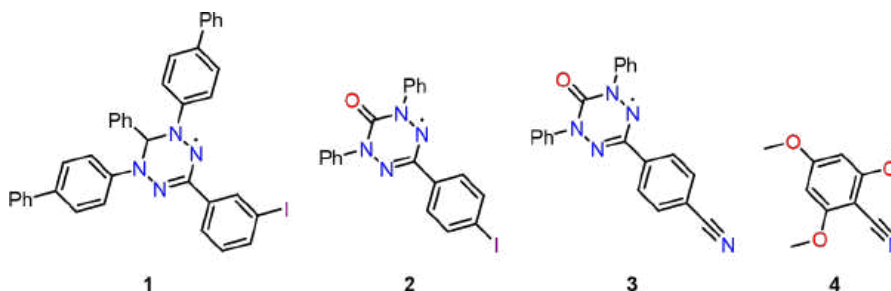


Схема 1. Структурные формулы используемых веществ

формирование невалентного взаимодействия – галогенной связи.

Таким образом, впервые было показано и доказано формирование галогенной связи между молекулами вердазильного радикала, что потенциально открывает новые возможности в кристаллохимическом дизайне новых чисто-органических магнитных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00077, <https://rscf.ru/project/22-73-00077/>.

Список литературы

1. Metrangolo P., Resnati G. *Halogen Bonding I* // *Topics in Current Chemistry*. – Vol. 358.
2. Pang X. et al. *Modulating crystal packing and magnetic properties of nitroxide free radicals by halogen bonding* // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – Vol. 13. – № 8. – P. 3739–3745.

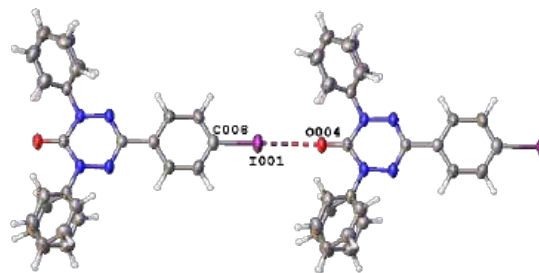


Схема 2. Кристаллическая упаковка радикала **3** в твердой фазе

Секция 3

Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии**ХИРАЛЬНЫЕ СЕНСОРЫ: АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Е. О. Булышева

*Уфимский университет науки и технологий, Россия, г. Уфа
ZilbergRA@yandex.ru*

Исследования в области хиральности имеют продолжительную историю [1–2]. Все началось с разделения Пастером левовращающих и правовращающих кристаллов тартрата натрия и аммония в 1848 году, затем Кельвин ввел понятие «хиральности». С тех пор интерес к изучению этого явления постоянно растет. В ахиральных средах хиральные соединения не отличаются по физико-химическим свойствам. Однако, из-за естественной асимметрии, присущей аминокислотам, сахарам, белкам и нуклеиновым кислотам в живых организмах, хиральные препараты часто проявляют различные биохимические или фармакологические свойства. Одна конфигурация энантиомера может быть эффективной и безопасной, в то время как другая может быть неэффективной или даже токсичной. Таким образом, быстрое и эффективное распознавание энантиомеров важно в фармацевтике, биохимии, пищевой промышленности, поскольку более половины современных лекарств и около 30 % пестицидов являются хиральными. Для этих целей обычно используют методы хиральной хроматографии, кругового дихроизма, капиллярного электрофореза, ЯМР-спектроскопии. По сравнению с традиционными методами, электрохимические методы с использованием энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС) имеют такие преимущества, как: низкая стоимость, простота в эксплуатации, быстрое обнаружение, высокая чувствительность, возможность проведения анализа в «полевых» ус-

ловиях, что способствовало их широкому применению.

В докладе представлен обзор основных тенденций и методов исследования, разработки и применения ЭВС на основе новых хиральных селекторов. Рассмотрены ЭВС на основе материалов с молекулярными отпечатками; молекул с хиральным центром [3–5] (аминокислоты, хиральные комплексы металлов и др.); хиральных наноразмерных материалов (одностенные УНТ [6], композиты графена и оксида графена, хиральные наночастицы Au, Cu, Ag, Pt, Pd); соединений, образующих комплексы «гость-хозяин» (циклодекстрины [6], каликсарены, кукурбитурилы и др.); хиральных супрамолекулярных [7] и MOF-структур; хиральных неорганических материалов (алмаз, кварц, мезопористые материалы с иерархической хиральностью [8–9] и др.). С учетом перспектив применения ЭВС в хиральном анализе, можно отметить, что развитие исследований в этой области аналитической химии все больше смещается в сторону разработки сенсоров, позволяющих проводить измерения «быстрее, дешевле, проще и лучше». Ежегодное увеличение числа публикаций по выбору и применению хиральных модификаторов, способов их иммобилизации на поверхности сенсоров, подтверждает интерес к этой проблеме [1, 2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00340, <https://rscf.ru/project/23-23-00340/>.

Список литературы

1. Maistrenko V.N., Zil'berg R.A. // *J. Anal. Chem.* – 2020. – Vol. 75. – № 12. – P. 1514.
2. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А. Энантиоселективные сенсоры. – М.: Лаб. знаний, 2023. – 259 с.
3. Zilberg R.A., Maistrenko V.N., Teres Yu.B. [et al.] // *J. Anal. Chem.* – 2023. – V. 78. – № 7. – P. 933.
4. Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R. [et al.] // *Inorganics.* – 2022. – V. 10. – № 8. – P. 117.
5. Zil'berg R.A., Zagitova L.R., Vakulin I.V. [et al.] // *J. Anal. Chem.* – 2021. – V. 76. – № 12. – P. 1438.
6. Zilberg R.A., Vakulin I.V., Teres Yu.B. [et al.] // *Chirality.* – 2022. – V. 34. – № 11. – P. 1472–1488.
7. Zil'berg R.A., Maistrenko V.N., Kabirova L.R. [et al.] // *J. Anal. Chem.* – 2020. – V. 75. – № 1. – P. 101.
8. Vakulin I.V., Zilberg R.A., Galimov I.I., Sycheva M.A. // *Chirality.* – 2023. – V. 36. – P. 23635.
9. Zilberg R., Teres Yu., Agliulin M., Vakulin I. [et al.] // *Electroanalysis.* – 2024. – e202300375.

МЕТОДЫ ЛАЗЕРНОЙ ИОНИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ СЭНДВИЧЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С. Ю. Кетков

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
sketkov@iomc.ras.ru

Открытие в 1950-х годах уникальной сэндвичевой структуры ферроцена [1,2] и бис(бензол)хрома [3] послужило началом новой эры в элементоорганической и координационной химии. Существенный вклад в развитие химии металлоценов и родственных соединений внесли работы советских химиков под руководством академика А. Н. Несмеянова [4, 5]. В последние десятилетия повышенный интерес к сэндвичевым комплексам обусловлен ключевой ролью, которую они играют в теоретических исследованиях связей металл-лиганд, химии металлополимеров катализе и биомедицине.

Металлоцены и родственные им соединения обладают очень низкой энергией ионизации (5–7 эВ). С образованием сэндвичевых ионов, обладающих химической инертностью или, наоборот, высокой реакционной способностью, связаны уникальные свойства комплексов, необходимые для их практического использования в таких областях как биохимия и молекулярная электроника. Поэтому процессы ионизации сэндвичевых молекул, а также структурные изменения, сопровождающие отрыв электрона, привлекают повышенное внимание. Беспрецедентные возможности для исследования таких процессов

появились с развитием лазерной спектроскопии. Фотоэлектронная спектроскопия нулевой кинетической энергии (ZEKE) и спектроскопия масс-селективной пороговой ионизации (MATI) позволяют получить прецизионную информацию об энергиях ионизации нейтральных соединений и колебательных частотах свободных ионов. В этих методах нейтральные молекулы, охлажденные в сверхзвуковой струе, возбуждаются лазерным излучением на высокие ридберговские уровни, а затем ионизируются электрическим импульсом. Полученная информация открывает новые аспекты физической химии молекулярных систем.

Высокоточные экспериментальные молекулярные параметры, найденные методами лазерной спектроскопии в сверхзвуковой струе, образуют уникальную основу для проверки квантово-химических расчетов. В свою очередь, расчеты дают представление о внутримолекулярных взаимодействиях, ответственных за особенности строения, которые выявлены в экспериментах по лазерной фотоионизации. Таким образом, сочетание методов ZEKE/MATI с расчетами DFT представляет собой мощный ин-

струмент для исследования физико-химических свойств молекулярных объектов.

Следует отметить, что использование пороговой фотоионизационной спектроскопии для изучения сэндвичевых комплексов представляет чрезвычайно сложную экспериментальную задачу из-за их термической нестабильности, высокой реакционной способности и низкой летуче-

сти. Тем не менее, за последние два десятилетия были получены многообещающие результаты для ряда бисареновых производных [6, 7], металлоценов [8, 9] и смешанных сэндвичей [10]. Краткий обзор этих достижений представлен в докладе. Работа выполнена при поддержке РНФ (Проект 23-13-00139).

Список литературы

1. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C., Woodward R.B. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – P. 2125–2126.
2. Fischer E.O., Pfaf W. // *Z. Naturforsch.* – 1952. – V. 7. – P. 377–379.
3. Fischer E.O., Hafner W. // *Z. Naturforsch.* – 1955. – V. 10. – P. 665.
4. Несмеянов А.Н. Ферроцен и родственные соединения. Избранные труды, 1969–1979. – М.: Наука, 1982. – 440 с.
5. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И., Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. – М.: Наука, 1983. – 544 с.
6. Yang D.-S. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – V. 2. – P. 25–33.
7. Ketkov S.Y. // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49. – P. 569–577.
8. Ketkov S.Y., Selzle H.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 11527–11530.
9. Ketkov S.Y., Tzeng S.Y., Rychagova E.A., Lukoyanov A.N., Tzeng W.-B. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2024. – V. 26. – P. 1046–1056.
10. Ketkov S.Y., Tzeng S.Y., Rychagova E.A., Markin G.V., Makarov S.G., Tzeng W.-B. // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50. – P. 10729–10736.

РАЗРАБОТКА ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

А. Ю. Куренкова¹, А. А. Сараев^{1,2}, Е. А. Козлова¹

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

²Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов»
630559, Новосибирская обл., п. Кольцово, Никольский пр-т, 1
kozlova@catalysis.ru

Тенденция к росту потребления и сокращению запасов углеводородного сырья определяет необходимость освоения доступных альтернативных и, прежде всего, возобновляемых источников энергии [1]. Кроме того, естественным следствием увеличения потребления ископаемого топлива является многократное увеличение эмиссии в атмосферу углекислого газа. Улавливание и вовлечение диоксида углерода в химические превращения является актуальной задачей не только с точки зрения использования CO₂ в качестве источника углерода, но и для уменьшения его концентрации в атмосфере. Восстановление диоксида углерода в мягких условиях, как правило, протекает под действием дополнитель-

ных физических воздействий, таких, как световое излучение. Так, воздействие излучением видимого или УФ-диапазона снимает термодинамические ограничения на восстановительные превращения CO₂ [2].

Основным фактором, сдерживающим практическое использование фотокаталитического восстановления CO₂, является отсутствие эффективных гетерогенных фотокатализаторов, функционирующих под действием видимого света, составляющего около 43 % солнечного спектра. Решение данной проблемы придаст дальнейший импульс развитию процессов солнечной энергетики. Низкая квантовая эффективность фотокаталитических процессов в значительной мере

обусловлена рекомбинацией фотогенерированных носителей заряда – электронов и дырок. Решением данной проблемы является создание композитных материалов с межфазными гетеропереходами, благодаря которым происходит пространственное разделение электрон-дырочных пар. В процессе восстановления углекислого газа в присутствии паров воды проходят реакции восстановления CO_2 фотогенерированными электронами до CO и различных органических продуктов, а также окисления H_2O с образованием кислорода фотогенерированными дырками [2].

В последнее время больше внимание исследователей привлекает полупроводниковый полимерный материал графитоподобный нитрид углерода $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Данный материал обладает свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2,7 эВ, и положениями валентной зоны и зоны проводимости, подходящими для восстановления CO_2 . Разрабатывают различные подходы к увеличению активности фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода. Основной стратегией здесь является создание систем с межфазными гетеропереходами [3]. Так, перспективными являются композитные системы на основе $\text{g-C}_3\text{N}_4$ и других полупроводников, таких, как, например, TiO_2 . Перспективными сокатализаторами для $\text{g-C}_3\text{N}_4$ являются 2D-структуры карбидов переходных металлов типа M_{n+1}C_n ($n = 1, 2, 3$), например, Ti_3C_2 и Mo_2C , относящиеся к классу MXene, благодаря своим уникальным свойствам: большой площади удельной поверхности, высокой электропроводности, узкой ширине запрещенной зоны, а также возможности функционализации поверхности за счет введения терминальных групп ($-\text{OH}$, $-\text{F}$ и др.). Такие свойства обеспечивают повышение чувствительности композитного материала к видимому свету, увеличение

времени жизни фотогенерированных зарядов и возможность функционализации материалов для настройки характеристик в зависимости от целевой реакции.

Для успешной разработки, модификации и последующего внедрения этих фотокатализаторов необходимо понимание природы каталитического действия и представление о механизме активации молекулы CO_2 , разрыве связи C-O , необходимо знание о ключевых интермедиатах, об элементарных реакциях, протекающих на поверхности катализатора. Знание детального механизма восстановления CO_2 позволит «настраивать» процесс таким образом, чтобы на выходе получать тот или иной продукт, в зависимости от потребностей топливной или химической промышленности. Первым шагом в этом направлении является *in situ* исследование катализаторов в процессе активации молекулы CO_2 , как в отсутствии, так и в присутствии воды.

В лекции систематизированы данные о подходах, применяемых к синтезу фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода. В докладе будут рассмотрены новые композитные фотокатализаторы восстановления CO_2 под действием видимого света на основе $\text{g-C}_3\text{N}_4$, такие как, $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ и $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, и произведено сравнение указанных материалов с традиционными гетероструктурами $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$. Обсуждается связь между характеристиками материалов на основе графитоподобного нитрида углерода и их активностью и селективностью по органическим продуктам в восстановлении углекислого газа. Кроме того, будет рассмотрено изучение механизма реакции восстановления CO_2 методами DRIFTS и XAS в режиме *in situ/operando*.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 24-13-00416.

Список литературы

1. Козлова Е.А., Пармон В.Н. // *Успехи химии*. – 2017. – Т. 86. – № 9. – С. 870–906.
2. Козлова Е.А., Люлюкин М.Н., Козлов Д.В., Пармон В.Н. // *Успехи химии*. – 2021. – Т. 90. – № 12. – С. 1529–1543.
3. Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Kozlova E.A. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – V. 24. – № 1. – 346 : 1–19.

ВЕЛИКИЕ КОЛЬЦА СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

А. Г. Мартынов¹, Ю. Г. Горбунова^{1,2}, А. Ю. Цивадзе^{1,2}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
Martynov@phychе.ac.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Подобно тому, как трудно переоценить роль природных порфиринов – гемов и хлорофиллов в функционировании живых существ, трудно не согласиться с тем, что синтетические порфириноиды внесли огромный вклад в развитие современного материаловедения. В частности, это стало возможным благодаря целому ряду уникальных фотофизических, электрохимических, каталитических, магнитных и сенсорных свойств, обеспечиваемых как самими тетрапиррольными кольцами, так и ионами металлов в их полостях.



Рис. 1

Создание материалов на основе порфиринов и их производных – фталоцианинов, порфиразинов и т. п., включает как синтез непосредственно макроциклов, так и получение комплексов, в том числе и с металлами, которые не нашли применения в живой природе. Некоторые из таких комплексов представляют чисто фундаментальный интерес, но ряд макроциклов используется в уже существующих технологических процессах или может стать основой новых технологий в недалеком будущем.

Так, способность порфиринов поглощать свет и использовать его энергию для транс-

формации в другие формы излучения или протекания химических реакций лежит в основе использования этих соединений в фотодинамической терапии – методе инактивации злокачественных клеток и патогенных микроорганизмов под действием активных форм кислорода, которые вырабатываются тетрапирролами при облучении [1]. Способность к генерации активных форм кислорода может быть также использована для фотокаталитических трансформаций органических субстратов и разложения загрязнителей окружающей среды. Комбинация фотоактивных порфиринов и фталоцианинов с различными неорганическими матрицами позволяет получать как гетерогенные фотокатализаторы, так и материалы для солнечной энергетики и нелинейной оптики [2].

Введение переходных металлов в полости тетрапиррольных макроциклов позволяет получать новые катализаторы переноса карбенов, используемые в реакциях циклопропанирования и внедрения в связи X–H (X = N, O, C, Si, B и т. п.) для получения ценных органических соединений [3].

Сэндвичевые комплексы парамагнитных f-элементов – тербия и диспрозия проявляют свойства молекулярных магнетиков, которые могут быть использованы для создания запоминающих устройств с колоссальными объемами памяти, а также компонентов квантовых компьютеров [4].

Наконец, использование супрамолекулярной сборки тетрапирролов для получения высокоупорядоченных мультикомпонентных ансамблей лежит в основе разработки природоподобных технологий материалов нового поколения для медицины, энергетики и катализа.

Список литературы

1. Bunin D.A., Martynov A.G., Gvozdev D.A., Gorbunova Y.G. // *Biophys. Rev.* – 2023. – № 0123456789.
2. Oluwole D.O., Yagodin A. V., Mkhize N.C., Sekhosana K.E., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Nyokong T. // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – № 12. – P. 2820–2830.
3. Kroitor A.P., Dmitrienko A.A., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Sorokin A.B. // *Org. Biomol. Chem.* – 2023. – V. 21. – № 1. – P. 69–74.
4. Martynov A.G., Horii Y., Katoh K., Bian Y., Jiang J., Yamashita M., Gorbunova Y.G. // *Chem. Soc. Rev.* – 2022. – V. 51. – № 22. – P. 9262–9339.

НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИЕ СИГМА-КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД И УГЛЕРОД-ЭЛЕМЕНТ

И. Ф. Сахапов, З. Н. Гафуров, Д. Г. Яхваров

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8
sakhapovilyas@mail.ru, sakhapovilyas@mail.ru

Одним из приоритетных направлений развития современной химии является поиск новых типов каталитических систем для получения практически значимых соединений и материалов. В этом плане ведущее место занимают системы, позволяющие получать практически значимые промышленные химические производные и вещества, улучшающие жизнь и деятельность человека и общества, созданные с учетом основных принципов «зеленой химии» и не оказывающие вредного воздействия на окружающую среду. Синтез фосфорных соединений на основе активированных никельорганических сигма-комплексов, в одну стадию при комнатной температуре, является удобной альтернативой существующим традиционным методам полу-

чения соединений данных классов. Использование высокореакционноспособных никельорганических сигма-комплексов позволит решить проблему получения фосфорных гетероциклов, которые невозможно получить другими способами. Они хорошо зарекомендовали себя в реакциях получения продуктов гомо- и кросс-сочетания органических галогенидов, хлорфосфинов и элементного (белого) фосфора при использовании в качестве медиаторов комплексов переходных металлов с иминными и фосфиновыми лигандами [1–3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00030.

Список литературы

1. Zagidullin A.A., Sakhapov I.F., Miluykov V.A., Yakhvarov D.G. *Nickel complexes in C–P bond formation* // *Molecules.* – 2021. – 26. – 5283.
2. Sakhapov I.F., Zagidullin A.A., Gafurov Z.N., Khismatova D.K., Zaripov R.B., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Zueva E.M., Petrova M.M., Litvinov I.A., Miluykov V.A., Shmelev A.G., Sin-yashin O.G. and Yakhvarov D.G. *Aryl group transfer and C–P bond formation in the reaction of organonickel complexes with sodium 3,4,5-triphenyl-1,2-diphospholide* // *New Journal of Chemistry.* – 2024. – 48 (4). – 1559–1566.

РОЛЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ПРОТОН-ГИДРИДНОГО ПЕРЕНОСА В ПРЕВРАЩЕНИЯХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА

О. А. Филиппов, Е. С. Осипова, Е. С. Гуляева, Е. С. Шубина, Н. В. Белкова

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

H-Bond@ineos.ac.ru

Многие химические и биохимические (стехиометрические или каталитические) процессы включают реакции переноса водорода где ключевым этапом является образование промежуточных аддуктов с нековалентной связью [1]. В случае гидридов переходных металлов образование аддукта $M-H^{\delta+} \cdots Acid$ или $M-H^{\delta+} \cdots Base$ влечет за собой дополнительную поляризацию (реполяризацию) связи $M-H$ и, таким образом, активрует вовлеченные во взаимодействие $M-H$ связи, что в свою очередь стимулирует дальнейшие превращения. При этом характер орбитальных взаимодействий в комплексе определяет путь реакции: перенос протона на гидридный лиганд в случае донирования $\sigma_{MH} \rightarrow \sigma_{XH}^*$, протонирование атома металла в случае $n_M \rightarrow \sigma_{XH}^*$, депротонирование гидрида металла в случае $n_N \rightarrow \sigma_{MH}^*$ и перенос гидрида на кислоту Льюиса в случае

$\sigma_{MH} \rightarrow n_B^*$ [2]. Характер изменения поляризации связи $M-H$ зависит только от типа партнера (кислота или основание) и не зависит от его природы (кислота Бренстеда или Льюиса) [3]. Применение концепции нековалентных взаимодействий к гидридным комплексам марганца (I) позволило найти новый тип кооперации металл-лиганд [4–6], определить возможности конкуренции депротонирования и дегидрирования гидридных комплексов [7]. Найден способ получения кислотных и основных каталитических центров из одного металлоорганического предшественника в одной системе, что позволило эффективно дегидрогенировать амин-бораны за счет уникального межмолекулярного биметаллического механизма кооперативной активации [8].

Работа поддержана грантом РФФ № 24-13-00283.

Список литературы

1. Belkova N.V., Epstein L.M., Filippov O.A., Shubina E.S. Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides // *Chem. Rev.*, 116 (2016). – 8545–8587.
2. Filippov O.A., Golub I.E., Osipova E.S., Kirkin V.A., Gutsul E.I., Belkova N.V. Activation of $M-H$ bond upon the complexation of transition metal hydrides with acids and bases // *Russ Chem B+*, 63 (2014). – 2428–2433.
3. Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S., Bond Z-H. Activation in (Di)hydrogen Bonding as a Way to Proton/Hydride Transfer and H_2 Evolution // *Chemistry*, 24 (2018). – 1464–1470.
4. Buhaibeh R., Filippov O.A., Bruneau-Voisine A., Willot J., Duhayon C., Valyaev D.A., Lugan N., Canac Y., Sortais J.-B. Phosphine-NHC Manganese Hydrogenation Catalyst Exhibiting a Non-Classical Metal-Ligand Cooperative H_2 Activation Mode // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (2019). – 6727–6731.
5. Kireev N.V., Filippov O.A., Gulyaeva E.S., Shubina E., Vendier L., Canac Y., Sortais J.-B., Lugan N., Valyaev D.A. Bis[diphenylphosphino] methane and its bridge-substituted analogues as chemically non-innocent ligands for H_2 activation // *Chem. Commun.*, 56 (2020). – 2139–2142.
6. Gulyaeva E.S., Buhaibeh R., Boundor M., Azouzi K., Willot J., Bastin S., Duhayon C., Lugan N., Filippov O.A., Sortais J.B., Valyaev D.A., Canac Y. Impact of the Methylene Bridge Substitution in Chelating NHC-Phosphine Mn (I) Catalyst for Ketone Hydrogenation // *Chemistry*, (2024). – e202304201.
7. Osipova E.S., Kovalenko S.A., Gulyaeva E.S., Kireev N.V., Pavlov A.A., Filippov O.A., Danshina A.A., Valyaev D.A., Canac Y., Shubina E.S., Belkova N.V. The Dichotomy of $Mn-H$ Bond Cleavage and Kinetic Hydricity of Tricarbonyl Manganese Hydride Complexes // *Molecules*, 28 (2023).
8. Gulyaeva E.S., Osipova E.S., Kovalenko S.A., Filippov O.A., Belkova N., Vendier L., Canac Y., Shubina E., Valyaev D.A. Two active species from a single metal halide precursor: a case study of highly productive Mn-catalyzed dehydrogenation of amine-boranes via intermolecular bimetallic cooperation // *Chem Sci*, 15 (2023). – 1409–1417.

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ В МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

А. Ю. Шишов

*Санкт-Петербургский Государственный Университет
198504, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
andrey.shishov.rus@gmail.com*

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой особый тип смесей, формируемых из двух или более компонентов с низкой плавкостью, которые в совокупности образуют жидкость с более низкой температурой плавления, чем у каждого из отдельных компонентов. Эти растворы обладают уникальными физико-химическими свойствами и привлекают внимание исследователей в различных областях. ГЭР широко используются в химии, биологии, фармацевтике и других областях благодаря своей способности заменять традиционные органические растворители. Экологическая безопасность, простота приготовления в лаборатории и дешевизна ГЭР привели к тому, что в последнее время они находят все более широкое применение в аналитической химии. Наиболее широко ГЭР находят применение в аналитической химии в микроэкстракционных методах выделения аналитов различной природы из разнообразных и сложных объектов анализе.

В докладе будут обсуждаться как аналитические возможности и ограничения ГЭР в таких

подходах к микроэкстракции, как классическая жидкостная микроэкстракция, капельная, дисперсионная, гомогенная, мембранная и другие виды микроэкстракции, так и вопросы образования, разрушения и устойчивости ГЭР. В докладе также будут представлены последние тенденции в области автоматизации химического анализа с использованием глубоких эвтектических растворителей, а также проблемы и ограничения, связанные с использованием ГЭР в химическом анализе и основные перспективы развития этого направления.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 22-73-10039). Научные исследования выполнялись в ресурсных центрах научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники, Отдел прототипирования».

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ

А. И. Аверина

*Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. В. Каширин
ФГБОУ ВО «Марийский государственный университет»
Irene75@inbox.ru*

В технологии изготовления печатных плат (ПП) подготовка поверхности является одной из основной операции для создания развитой морфологии. Это способствует лучшей адгезионной способности к нанесению последующих слоев, например, сухого пленочного фоторезиста, защитной паяльной маски и др [1]. Для активации поверхности ПП перед нанесением паяльной маски на предприятии ООО «ТЕХНОТЕХ» используется метод плазмо-химического травления (ПХТ). Практика показывает, что адгезионная способность поверхности ПП после ПХТ с течением времени ухудшается. Целью нашего исследования было получение данных об изме-

нении с течением времени адгезионной способности поверхности диэлектрического основания ПП после ПХТ.

Объектом исследования выступал нефольгированный стеклотекстолит марки ML FR-4. Заготовка с образцами подвергалась операции ПХТ в установке «Terpla 3027-E» [2]. Хранение образцов осуществлялось в естественных условиях. Измерения показателя адгезии осуществлялось в соответствии с ГОСТ 32299-2013 [3]. Использовалась полиимидная клейкая лента. Использовался адгезиметр собственной конструкции обеспечивающий отрыв ленты от поверхности под углом 90 градусов с постоянной

скоростью. В качестве показателя адгезии принималось усилие отрыва F_a .

Результаты исследования представлены на рисунке 1 в виде зависимостей $F_a = f(t)$, где t – время хранения.

Обращает на себя внимание скачок показателя адгезии активированной поверхности, по сравнению с неактивированной, непосредственно после ПХТ. Скачок может быть объяснен тем, что поверхность после ПХТ приобретает развитую морфологию, что увеличивает её адгезионную способность.

С увеличением времени хранения образцов, не подвергшихся ПХТ F_a практически не изменяется, в то время как для образцов после ПХТ F_a уменьшается и зависимость $F_a = f(t)$ изменяется сложным образом. На полученной зависимости нами были выделены два основных участка: начальный и конечный, которые мы описали эмпирическими линейными функциями вида $F_a = F_{a0} - v_a t$, с параметрами, указанными на рисунке 1. Пересечение этих прямых дает

время перехода от первого быстроспадающего участка зависимости $F_a = f(t)$ ко второму медленно спадающему участку. Для исследуемого образца это время составило 2,19 часа. Практика производства показывает, что примерно за то же время адгезионная способность поверхности ПП к последующему нанесению паяльной маски ухудшается и для ПП хранившихся дольше требуется повторное проведение ПХТ.

Таким образом, предложенный нами метод определения времени хранения образца после ПХТ может быть использован производителями ПП для определения допустимого времени между операциями ПХТ и нанесения защитной паяльной маски для различных оснований ПП.

Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-03-2023-068/4 от 04.10.2023 и финансовой поддержке гранта № 17268ГУ/2022 Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК».

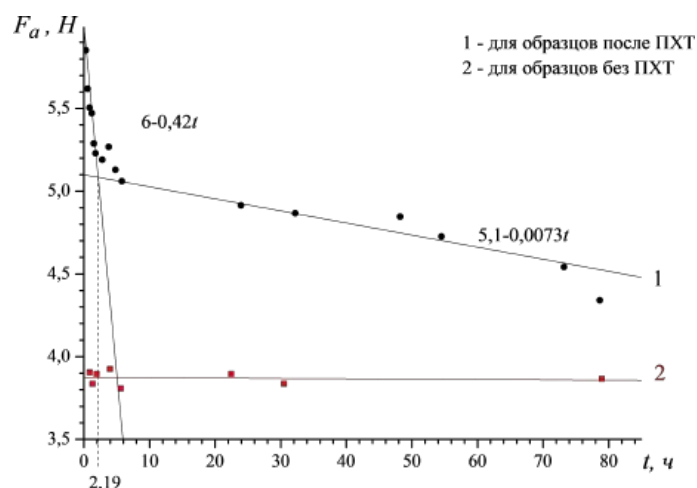


Рис. 1. Значения показателя адгезии от времени хранения

Список литературы

1. Терешкин В., Григорьева Л., Фантгоф Ж. // Технологии в электронной промышленности. – 2006. – № 1. – С. 40–43.
2. Плазменно-химическое микротравление. [Электронный ресурс]: – Режим доступа: URL: <https://tehnoteh.ru/kompaniya/articles/plazmenno-khimicheskoe-mikrotravlenie-alternativa-permanganatke-ili-spasenie-dlya-floroplastov/>.
3. ГОСТ 32299-2013. Материалы лакокрасочные Определение адгезии методом отрыва. Введ. 01.08.2014. – М.: Стандартинформ.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ ТИТАНА В УСЛОВИЯХ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ОЦЕНКА ЕЕ ТОЛЩИНЫ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Д. Ю. Амшеев, Е. В. Львова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. В. Кашевский

ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет

664003, Россия, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

amsheevd@mail.ru

Титан и сплавы на его основе обладают рядом важными свойствами: низкая плотность, высокая биосовместимость, хорошая формовкость и коррозионная стойкость [1]. Эти качества позволяют использовать материалы на основе титана в качестве биомедицинских имплантатов.

Известно, что высокая коррозионная стойкость титана обусловлена формированием оксидной пленки TiO_2 , состоящей из двух слоев – плотного внутреннего и пористого внешнего [2]. Изучение строения оксидной пленки титана и факторов, влияющих на ее характеристики, является важной задачей, так как коррозия титановых имплантатов *in vivo* сильно влияет на состояние тканей вокруг имплантата [3].

Рабочий электрод был изготовлен из титана марки ВТ1-0 ($S = 0,07 \text{ см}^2$). Все измерения проводили на потенциостате Metrohm Autolab 128N, в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения (Ag/AgCl) и платиновым вспомогательным электродом. Перед измерениями рабочий 0,1 М фосфатный буферный раствор (рН 7,4) деаэрировали аргоном в течение 5 минут.

Импедансные спектры измеряли в диапазоне частот 10000–1 Гц, амплитуда прикладываемого потенциала составила 10 мВ. Опыты проводили в стационарных условиях и условиях анодной поляризации. В первом случае, импеданс измеряли при стационарном потенциале E_{OCP} сразу после деаэрации рабочего раствора, а затем через равные промежутки времени. Во втором случае, измерения проводили в диапазоне потенциалов 0–1 В.

Полученные импедансные данные анализировали с помощью эквивалентной схемы, представленной на рисунке 1.

Анализ полученных диаграмм Боде и Найквиста показал, что значения и вещественной, и мнимой части импеданса, как и его абсолютное значение, растут в области средних и малых ча-

стот с увеличением времени погружения титанового электрода и прикладываемого потенциала. Так, при $f = 1 \text{ Гц}$ анодная поляризация титанового электрода ведет к двукратному увеличению импеданса.

Конвертировав значения Y_0 элемента Q в емкость внешнего слоя оксидной пленки C_2 , согласно [4] и используя значение $\varepsilon(\text{TiO}_2) = 100$ [1], можно сравнить толщину оксидной пленки титана, полученной в стационарных условиях и условиях анодной поляризации.

Очевидно, что с увеличением времени погружения титанового электрода и прикладываемого потенциала, толщина оксидной пленки титана растет. Этот рост становится более заметным в условиях анодной поляризации по сравнению со стационарными условиями.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2020-0022).

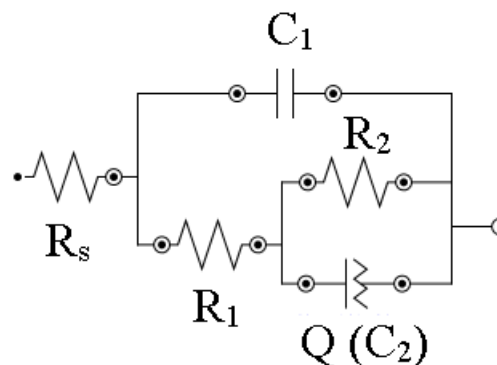


Рис. 1. Эквивалентная схема:

R_s – сопротивление раствора, C_1 – емкость внутреннего слоя оксидной пленки, R_1 – сопротивление переноса заряда через внутренний слой оксидной пленки, Q – элемент постоянной фазы, описывающий емкость внешнего слоя оксидной пленки и характеризующийся фазовым числом N и адмиттансом Y_0 , R_2 – сопротивление переноса заряда через внешний слой оксидной пленки. Корректность рассчитанных значений элементов эквивалентной схемы оценивали по χ^2 -критерию

Таблица 1

1. Стационарные условия

t, мин	0	30	60	90	120
$E_{\text{оср}}$, В	–0,53	–0,37	–0,34	–0,33	–0,31
d, нм	8,41	10,28	10,90	11,20	11,51

2. Условия анодной поляризации

E, В	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
d, нм	11,35	14,32	19,25	23,79	25,99

Список литературы

1. Gudić S. et al. // *Materials* – 2021. – V. 14. – P. 7495.
2. Alves V.A. et al. // *Corros. Sci.* – 2009. – V. 51. – P. 2473–2482.
3. Duraccio D. et al. // *J. Mater. Sci.* – 2015. – V. 50. – P. 4779–4812.
4. Orazem M.E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 518 p.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ

О. А. Баженова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н. А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36
BAZHENOVA2108@mail.ru

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

Среди наноструктур благородных металлов наибольшее внимание привлекают наночастицы золота (НЧ Au) размером 1–100 нм, они нашли применение в качестве сенсоров, в катализе и в медицинской диагностике благодаря отличной биосовместимости и уникальными оптическими и электронными свойствами. Интенсивность и положение полосы ППР сильно связана с размером, формой, агрегатным состоянием наноструктур, а также с изменениями химического окружения. При изменении одного из этих параметров, ППР будет меняться в зависимости от модификации химического состава поверхности и взаимодействия частиц, что повлияет на длину волны поглощения и цвет раствора [1].

Основной проблемой при работе с коллоидным раствором НЧ Au является многоэтапность и трудоемкость их подготовки, ограниченная по

времени стабильность, для повышения которой используется большое количество поверхностно-активных веществ и стабилизирующих агентов, которые впоследствии снижают реакционную способность НЧ Au [2]. Преодолеть такие ограничения возможно путем иммобилизации наночастиц золота в твердую фазу (носитель), преимуществами которой является как долговременная стабильность наночастиц золота, так и простота использования. В данной работе предложено использовать полиметакрилатную матрицу (ПММ) [3] в качестве твердофазного носителя для получения НЧ Au.

Для формирования стабильных наночастиц золота в прозрачной полиметакрилатной матрице восстанавливали Au (III), предварительно экстрагированного ПММ из раствора HAuCl_4 ($C = 0,1$ г/л) в течение 1–5 минут. Для восстановления ПММ- Au^+ до ПММ- Au^0 в качестве восстановителя использовали 0,1 %-ый раствор NaBH_4 . На рисунке 1 представлены спектры поглощения полученных НЧ золота в ПММ при разном времени контакта с раствором золота. Из спектров видно, что максимум поглощения

на длине волны 535 нм, который соответствует сферическим наночастицам золота с размером 60 нм.

Принципы использования колориметрических сенсоров на основе наночастиц золота в основном делятся на два подхода. Один из них – изменение расстояния между частицами (агрегация), другой – метод морфологии отдельных частиц (рост/травление). Травление поверхности НЧ Au окислителями имеет наибольшее значение в многочисленных аналитических реакциях, где продуктом является пероксид водо-

рода. Однако способ химического травления НЧ золота H_2O_2 обычно имеет существенный недостаток, связанный с низкой скоростью реакции и длительным временем окисления. Поэтому для травления наночастиц золота пероксидом водорода необходимо модифицировать поверхность НЧ или вводить дополнительные вещества. Нами проведены исследования по использованию наночастиц золота в полиметакрилатной матрице для определения глюкозы глюкозоксидазным путем их взаимодействия с H_2O_2 в присутствии иодид ионов.

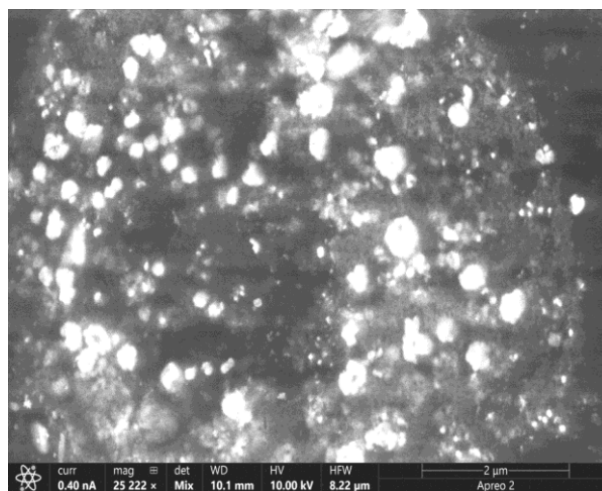
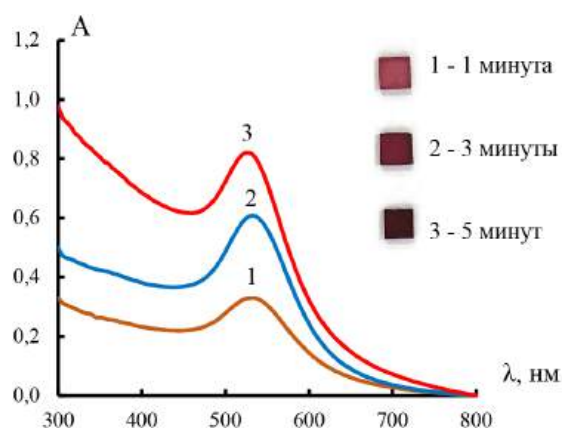


Рис. 1. Спектры поглощения и электронная микрофотография сферических наночастиц золота в ПММ

Список литературы

1. Zhang Z., Wang H., Chen Z., Wang X., Choo J. and Chen L. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2018. – V. 114. – P. 52–65.
2. Scroccarello A., Della Pelle F., Del Carlo M. and Compagnone D. // *Analytica Chimica Acta*. – 2023. – V. 1237. – P. 340594.
3. Bragina S.K., Bazhenova O.A., Gavrilenko M.M., Chubik M.V., Saranchina N.V., Volgina T.N. and Gavrilenko N.A. // *Mendeleev Communications*. – 2023. – V. 33. – № 2. – P. 261–263.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЯДА ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДАХ

М. Е. Баронин^{1,2}

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

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

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
meb18@tpu.ru

Требования контроля показателей безопасности, характеризующих качество производственных (технологических) вод, определенные правилами и нормами, должны неукоснительно выполняться. Тяжелые металлы часто встречаются в промышленных процессах и могут представлять значительный риск для здоровья человека и окружающей среды из-за своей токсичности.

Современные металлургические производства требуют аналитических методов, обеспечивающих необходимую чувствительность, селективность и возможность работы в режиме реального времени. Традиционные методы часто не отвечают этим требованиям. Вольтамперометрическое определение является перспективным решением, которое использует принципы электрохимии для быстрого, точного и экономически эффективного анализа концентраций тяжелых металлов в жидких матрицах. Методы должны быть наиболее экспрессными, экономичными, удобными в работе и, по возможности, автоматизированными и компьютеризированными. Таким требованиям в полной мере удовлетворяют методы вольтамперометрии и, в частности, инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в различных ее вариантах. По чувствительности методы ИВ не уступают методам атомно-абсорбционной спектроскопии, зато стоимость оборудования на порядок ниже. Кроме того, методами ИВ возможно определение широкого спектра органических и неорганических примесей.

Перспективным направлением исследований для химико-аналитического поточного контроля является упрощение пробоподготовки с использованием полимерных матриц из полиметилметакрилата и полиэтиленгликоля (ПММ) для определения микропримесей ионов тяжелых металлов.

Целью данной работы являлось исследование возможности использования полимерных матриц для вольтамперометрического определения ряда элементов в технологических водах.

Нами проведены исследования и выбор условий использования ПММ на стадии пробоподготовки производственных (технологических) вод для последующего вольтамперометрического определения тяжелых металлов на примере цинка, кадмия, свинца и меди.

Все измерения проводили на вольтамперометрическом комплексе СТА с использованием индикаторного ртутно-пленочного электрода на фоне 0,1 М муравьиной кислоты. Экспериментально подобраны рабочие условия экстракции металлов в ПММ в зависимости от pH среды, времени контакта и соотношения Т : Ж.

Применение ПММ позволило существенно упростить пробоподготовку, поскольку протекание химических реакций или накопление аналита в ПММ позволяет минимизировать или полностью устранить влияние органической матрицы объекта при вольтамперометрическом определении тяжелых металлов.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО МИХАЭЛЮ

Г. В. Беккер, О. В. Кисилев, Г. Н. Чернов

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ Н. С. Солдатова

ФГОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
gvb5@tpu.ru

Галогенная связь является типом невалентного взаимодействия между галогенсодержащими молекулами и основаниями Льюиса [1]. Явление галогенной связи широко применяется в кристаллохимическом дизайне, при создании новых материалов и в органическом синтезе [2]. В последние годы доноры галогенной связи и, в частности циклические иодониевые соли, все чаще используются как катализаторы в различных превращениях, включая реакцию Дильса-Альдера, присоединение по Михаэлю, реакцию Манниха и другие синтетически значимые реакции [3]. Тем не менее, к настоящему моменту не было произведено количественной оценки

каталитической активности иодониевых солей, которая позволила бы однозначно установить влияние структуры данных соединений на их активность.

Целью данной работы было исследование каталитической активности ряда циклических иодониевых солей в реакции присоединения по Михаэлю между 4-хлорнитростиро́лом и индо́лом.

Для исследования каталитической активности использовался ряд циклических иодониевых солей, обладающих различными противоионами и акцепторными заместителями в своей структуре. Для достижения псевдопервого порядка

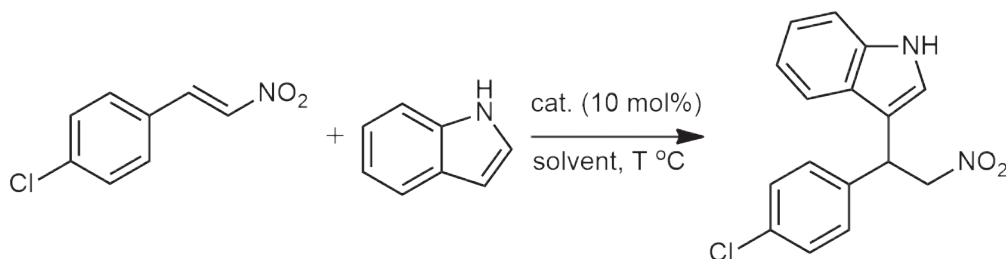


Рис. 1. Схема реакции присоединения по Михаэлю, катализируемой циклическими иодониевыми солями

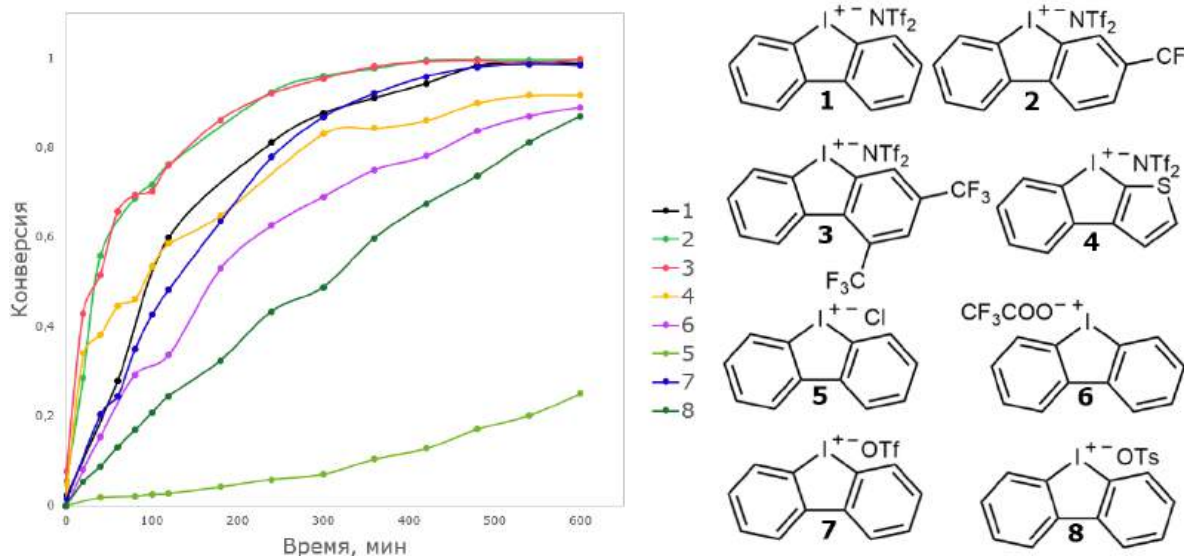


Рис. 2. Кинетические кривые реакции присоединения по Михаэлю, катализируемой циклическими иодониевыми солями

реакции индол использовался в избытке. Из реакционной массы отбирали пробы и анализировали содержание компонентов методом ВЭЖХ. По результатам анализа строили кинетические кривые в координатах время-конверсия (рис. 2).

Полученные результаты показывают, что каталитическая активность циклических иодониевых солей увеличивается при переходе от сильно координирующих анионов (соединения **5**, **8**) к слабо координирующим (соединения **1**, **7**). На каталитическую активность иодониевых солей также влияет и введение акцепторных групп в структуру лиганда. Так введение акцепторной

трифторметильной группы в *para*-положение к атому иода дибензиололий катиона увеличивает скорость реакции в два раза (соединение **2**), в то же время введение второй трифторметильной группы в *ortho*-положение практически не приводит к изменениям (соединение **3**), что может быть объяснено конкурированием субстрата и противоиона за связывание с катализатором. Полученные результаты позволяют оптимизировать процесс выбора иодониевых солей в качестве катализаторов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-73-10091

Список литературы

1. Politzer P. et al. // *Journal of molecular modeling*. – 2007. – V. 13. – P. 305–311.
2. Metrangolo P. et al. // *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry-Two-Volume Set (Print)*. – CRC Press, 2013. – P. 628–635.
3. Robidas R. et al. // *The Chemical Record*. – 2021. – V. 21. – № 8. – P. 1912–1927.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ХЛОРИДНЫХ И ОЛОВОХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) И РОДИЯ (III) ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ С ТИОМОЧЕВИННЫМИ ГРУППАМИ

Д. И. Белякович

Научный руководитель – д.х.н., доцент С. Л. Дидуш-Шадрина

Сибирский федеральный университет

Институт цветных металлов

Кафедра физической и неорганической химии

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

darya.belyakovich25@mail.ru

Определение низких содержаний металлов платиновой группы (МПП) в природных и промышленных объектах различного вещественного состава и агрегатного состояния до настоящего времени остается актуальной задачей. Для решения этой задачи сочетают предварительное сорбционное концентрирование МПП с использованием сорбентов различной природы и их последующее определение многоэлементными методами анализа: АЭС-ИСП и МС-ИСП. Наиболее перспективными являются комплексообразующие сорбенты на основе полимерных материалов с серосодержащими функциональными группами, позволяющие отделить МПП, золото и серебро от цветных и других сопутствующих металлов при их извлечении из кислых растворов. Второй важной задачей анали-

тической химии платиновых металлов является разделение их кинетически лабильных и кинетически инертных хлоридных комплексов в реакциях замещения лигандов. Одной из проблем комбинированных сорбционно-спектроскопических методов определения МПП является невозможность их количественной десорбции с поверхности сорбентов.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей сорбционного концентрирования хлоридных и оловохлоридных комплексов палладия (II) и родия (III) сорбентами на основе сополимера поливинилового спирта, формальдегида (ПВФ) и тиомочевинны (ТМ).

Синтезированы сорбенты на основе поливинилформальной матрицы с различным количеством вводимой тиомочевинны в реакци-

онную смесь на стадии полимеризации 5, 10 и 20 масс. % (ПВФ-ТМ5, ПВФ-ТМ10, ПВФ-ТМ20).

Исследована сорбционная способность сорбентов ПВФ-ТМ в статическом режиме по отношению к хлоридным и оловохлоридным комплексам Pd (II) и Rh (III) в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты и температуры. При комнатной температуре количественное извлечение всеми исследованными сорбентами (степень извлечения ≥ 95 %) достигается только для хлоридных и оловохлоридных комплексов Pd (II) из 0,01–2 М HCl. При комнатной температуре максимальная степень извлечения Rh (III) в виде его хлоридных комплексов в данном диапазоне концентрации хлороводородной кислоты не превышает 30 % для сорбента ПВФ-ТМ5 и 10 % для сорбентов ПВФ-ТМ10, ПВФ-ТМ20.

Повышение температуры до 60 °C приводит к увеличению степени извлечения Rh (III) из разбавленных растворов хлороводородной кислоты до 30 % для сорбентов ПВФ-ТМ10, ПВФ-ТМ20.

Время установления сорбционного равновесия зависит от объема используемого раствора и температуры. При извлечении Pd (II) сорбентом ПВФ-ТМ5 при комнатной температуре из 50 мл с концентрацией 0,5 мг/л время установления сорбционного равновесия составляет 30 мин, а при сорбции из 20 мл время установления сорбционного равновесия снижается до 10 мин. Аналогичные зависимости наблюдаются и для сорбентов ПВФ-ТМ10, ПВФ-ТМ20. Повышение температуры 60 °C приводит к сокращению времени установления сорбционного равновесия до 10 мин.

В присутствии 0,2 М SnCl₂ количественное извлечение Rh (III) в виде оловохлоридных комплексов из 2 М HCl достигается при 60 °C и времени контакта фаз, не превышающем 5 мин.

Концентрирование хлоридных и оловохлоридных комплексов Pd (II) и Rh (III) в динамическом режиме проводили в термостатируемых миниколонках высотой 10 см и внутренним диаметром 3 мм, содержащим 0,1 г сорбента ПВФ-ТМ5. Растворы, содержащие 2 мг/л Pd (II) или Rh(III) пропускали через термостатируемую колонку со скоростью потока раствора 1 мл/мин. Количественное извлечение хлоридных комплексов Pd (II) достигается из 100 мл, оловохлоридных комплексов Rh (III) – из 30 мл.

Проведение сорбции при комнатной температуре позволяет разделить кинетически инертный в реакциях замещения лигандов хлоридный комплекс Pd (II) от кинетически инертного хлоридного комплекса Rh (III). При повышенных температурах (≥ 60 °C) достигается количественное извлечение Pd (II) и Rh (III), как в виде их хлоридных, так и в виде оловохлоридных комплексов. Сорбенты на основе поливинилформальных матриц устойчивы в разбавленных (0,1–2 М) растворах хлороводородной кислоты, но разрушаются в 4 М HCl. Полученные результаты позволяют предположить возможность количественного извлечения суммы платиновых металлов в виде их оловохлоридных комплексов при повышенных температурах из разбавленных растворов HCl, разложении сорбента концентрированными растворами хлороводородной кислоты и их последующем определении методами АЭС-ИСП и МС-ИСП.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРОКСИДАЗОПОДОБНОЙ АКТИВНОСТИ 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
braginask@gmail.com

Природные ферменты – биологические катализаторы белковой природы, как правило, обладают высокой субстратной специфичностью и каталитической эффективностью, однако низкая стабильность, трудоемкие процессы выделения

и очистки, а также высокая стоимость ограничивают их применение в аналитических целях. В связи с этим актуальной задачей становится получение искусственных ферментов, лишенных перечисленных недостатков. Широко изучаемой

в последние годы альтернативой природным ферментам стали нанозимы – наноматериалы с присущими им ферментативными каталитическими свойствами. Стабильность при хранении, устойчивость к агрессивным средам, простота получения и низкая стоимость в сочетании с уникальными физико-химическими свойствами наноматериалов обеспечивают разнообразие областей применения нанозимов, в частности, в разработке аналитических сенсорных систем.

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

В данной работе представлен нанокомпозит на основе наночастиц серебра, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу (ПММ-Ag⁰) [2], проявляющий пероксидазоподобную активность в реакции окисления пероксидом водорода различных субстратов, а также выступающий в качестве хромогенного агента за счет наличия эффекта поверхностного плазмонного резонанса.

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



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

На рисунке 2 представлены фотография и спектры поглощения растворов индигокармина ($C = 2,3 \cdot 10^{-4}$ М, pH = 4) в отсутствие (1) и в присутствии различных реагентов, полученные спустя 50 минут после начала реакции. Раствор, содержащий образец нанокомпозита в отсутствие H₂O₂ ($C = 2,7 \cdot 10^{-3}$ М) (3) не изменил окраску, в то время как окраска раствора индигокармина, содержащего H₂O₂ (2), стала бледнее, что указывает на способность H₂O₂ окислять индигокармин в отсутствие катализатора. Следует отметить, что для раствора, содержащего индигокармин, H₂O₂ и ПММ-Ag⁰ (4) отсутствует пик поглощения на 610 нм, он имеет светло-желтую окраску, что говорит о полном завершении реакции окисления индигокармина до изатин-5-сульфоновой кислоты.

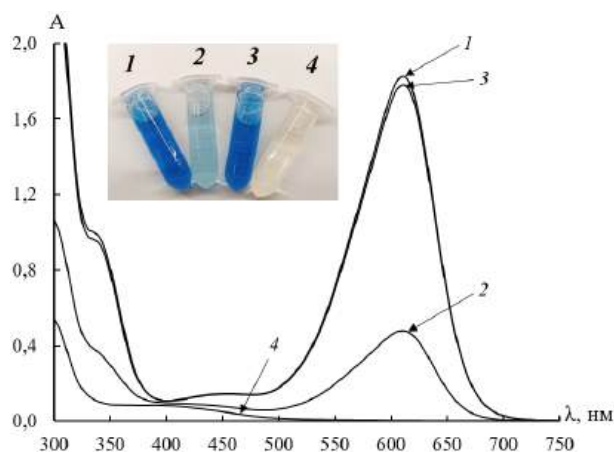


Рис. 2. Фотография и спектры поглощения растворов: (1) индигокармин, (2) индигокармин + H₂O₂, (3) индигокармин + ПММ-Ag⁰, (4) индигокармин + ПММ-Ag⁰ + H₂O₂

Полученные результаты свидетельствует о том, что нанокомпозит ПММ-Ag⁰ проявляет пероксидазоподобную активность и существенно ускоряет реакцию окисления индигокармина пероксидом водорода.

При исследовании каталитической активности ПММ-Ag⁰ были получены следующие значения кинетических параметров, определенных по пероксиду водорода: $K_m = 0,92$ мМ; $V_{max} = 13,1 \cdot 10^{-8}$ М • с⁻¹. Эти данные свидетельствуют о более высокой каталитической активности нанокомпозита по сравнению с натуральным ферментом – пероксидазой [3].

Список литературы

1. Cai S., Yang R. // *Nanozymology: Connecting Biology and Nanotechnology*. – 2020. – P. 331–365.
2. Bragina S.K. et al. // *Mendeleev Communications*. – 2023. – Vol. 33. – № 2. – P. 261–263.
3. Karim M.N. et al. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2018. – Vol. 110. – P. 8–15.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМ ЦЕОЛИТОМ MFI, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТИРОЗИНА

Е. О. Булышева^{1,2}, Ю. Б. Терес², Р. А. Зильберг^{1,2}
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Р. А. Зильберг

¹ООО «Кайралити»

²Уфимский университет науки и технологий
 elenabulysheva@mail.ru

Большинство лекарственных препаратов и биологически активных добавок, используемых в настоящее время, содержат вещества, обладающие хиральностью. Различные энантиомеры хиральных соединений [1–3] оказывают различное фармакологическое действие, в связи с чем существует необходимость в разработке экспрессного, высокоэффективного и недорогого метода контроля качества энантиомерной чистоты. Аналитические электрохимические методы [4] способны решать указанную задачу в сочетании с энантиоселективными вольтамперометрическими сенсорами, основным компонентом которого является хиральный селектор. Перспективными хиральными селекторами являются алюмофосфатные и алюмосиликатные цеолиты [5–7].

Данная работа посвящена разработке и оценке аналитических возможностей нового вольтамперометрического сенсора на основе пастового композитного электрода из Carboblack C (графитированной термической сажи) и цеолита MFI для экспрессного распознавания и обнаружения энантиомеров тирозина. Оптимальное соотношение указанных компонентов в сенсоре (MFI@ГПЭ) было определено экспериментально и составило 0,06 г цеолита на 1 г сажи. Электрохимические параметры разработанного сенсора изучали методами спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) и циклической вольтамперометрии с использованием эк-

вимольной смеси $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении значения сопротивления переноса электрона, а также повышении эффективной площади поверхности сенсора MFI@ГПЭ до $9,6 \pm 0,2 \text{ мм}^2$.

Способность сенсора MFI@ГПЭ распознавать и определять энантиомеры Тир была изучена с помощью дифференциально-импульсной вольтамперометрии на немодифицированном и модифицированном сенсорах. Разница в аналитических сигналах по потенциалу 40 мВ, коэффициент энантиоселективности равен 1,67. Линейный диапазон определяемых концентраций равен $5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М, коэффициенты чувствительности 4,90 и 2,81 для D- и L-Тир соответственно. Пределы обнаружения и нижние границы определяемых концентраций составили $5,47 \cdot 10^{-7}$ М и $1,86 \cdot 10^{-6}$ М для D-Тир, $9,54 \cdot 10^{-7}$ М и $3,18 \cdot 10^{-6}$ М для L-Тир. Стабильность характеристик сенсора определялась в интервале времени 30 дней, за которое значение коэффициента энантиоселективности снизилось на 1,8 %, что свидетельствует о высокой стабильности сенсора.

Полученные результаты подтверждают, что разработанный сенсор MFI@ГПЭ обладает хорошими аналитическими характеристиками и параметрами энантиоселективности для распознавания и обнаружения энантиомеров биологически активных и лекарственных соединений.

Список литературы

1. Зильберг Р.А., Каримова Г.Р., Терентьева А.С., Терес Ю.Б., Яркаяева Ю.А., Майстренко В.Н. // *Вестник Башкирского университета*. – 2021. – Т. 26. – № 1. – С. 84–92.
2. Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R. // *Inorganics*. – 2022. – V. 10. – № 8. – P. 117.
3. Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Загитова Л.Р., Жигалова А.А., Ибрагимов А.А. // *Вестник Башкирского университета*. – 2021. – Т. 26. – № 4. – С. 877–885.
4. Майстренко В.Н., Зильберг Р.А. // *Журн. Аналит. химии*. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1080–1096.
5. Зильберг Р.А., Майстренко В.Н., Терес Ю.Б., Вакулин И.В., Булышева Е.О., Селуянова А.А. // *Журн. аналит. химии*. – 2023. – Т. 78. – № 7. – С. 648–661.
6. Vakulin I.V., Zilberg R.A., Galimov I.I., Sycheva M.A. // *Chirality*. – 2023. – V. 36. – № 2. – P. 23635.
7. Zilberg R.A., Teres Y.B., Agliulin M.R., Vakulin I.V., Bulysheva E.O., Sycheva M.A., Maistrenko V.N. // *Electroanalysis*. – 2024. – V. 36. – P. e202300375.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ С ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ СПИРТ-ПРОСТОЙ ЭФИР

Н. Ю. Володина, И. В. Приходько, А. А. Самаров
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Самаров

Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, Санкт-Петербург
natalya-volodina-2012@mail.ru

Самым часто используемым способом для разделения смесей в настоящее время является метод ректификации. Однако промышленные процессы, сопровождающиеся реакциями получения простых эфиров, сталкиваются с проблемами разделения простых эфиров и спиртов, поскольку эти два компонента могут образовывать азеотроп. Органические растворители, используемые в настоящее время для разделения таких систем, имеют ряд ограничений (летучесть, токсичность и значительные затраты на регенерацию). В этом случае необходим поиск других способов, одним из которых может быть экстракция. При этом современные экстракционные методы не отвечают концепции «зеленой» химии с точки зрения потребления органических растворителей и генерации отходов в процессе химического анализа. В этой связи, важным представляется разработка новых, экологически безопасных и эффективных растворителей, к которым относятся недавно появившиеся в химической практике – глубокие эвтектические растворители (ГЭР). Данные растворители изготавливаются из природных компонентов (холин хлорид, карбоновые кислоты,

спирты, мочевины, сахара) и в настоящее время позиционируются как экологически безопасные аналоги органических растворителей и ионных жидкостей. Данные растворители представляют собой смесь веществ, в результате чего образуется гомогенная жидкость – эвтектическая смесь с температурой плавления ниже, чем температура плавления каждого отдельного компонента. Понижение температуры плавления обусловлено образованием водородной связи между акцептором и донором водорода (рис. 1).

Способность глубоких эвтектических растворителей образовывать водородные связи увеличивает их растворяющую способность, что объясняет их наиболее частое применение в качестве экстрагентов. Причем на эффективность экстракции могут влиять как состав ГЭР (донор водорода, акцептор водорода и их соотношение), так и внешние факторы (например, температура).

Широкое применение глубоких эвтектических растворителей в качестве экстрагентов на практике возможно только при наличии массива экспериментальных данных о фазовом равновесии в системах с ГЭР. В данной работе были

исследованы глубокие эвтектические растворители на основе холина хлорида и различных акцепторов водорода (мочевина, малоновая кислота, глутаровая кислота, глицерин, этиленгликоль) для разделения смеси трет-бутилметилвый эфир и трет-бутанол. Для количественного анализа органической фазы и фазы ГЭР использовался ЯМР-спектрометр 500 МГц Bruker AVANCE III, оснащённый зондовой головкой BBI с внутренней катушкой для ядер ^1H . После рассмотрения бинарной системы к составу порционно добавлялся соответствующий спирт, и аналогичным образом проводился анализ для каждого состава.

Были исследованы фазовые равновесия в системах трет-бутилметилвый эфир – трет-бутанол – ГЭР (холина хлорид:малоновая кислота, мольное соотношение 1:1), трет-бутилметилвый эфир – трет-бутанол – ГЭР (холин хлорид:глутаровая кислота, мольное соотношение 1:1), трет-бутилметилвый эфир – трет-бута-

нол – ГЭР (холин хлорид:глицерин, мольное соотношение 1:2), трет-бутилметилвый эфир – трет-бутанол – ГЭР (холин хлорид:этиленгликоль, мольное соотношение 1:2), трет-бутилметилвый эфир – трет-бутанол – ГЭР (холин хлорид:мочевина, мольное соотношение 1:2), при температурах 293,15 К и 313,15 К. По значениям коэффициентов распределения и селективности была оценена эффективность исследованных ГЭР, используемых в качестве экстрагента. Полученный результат показал высокие значения селективности, что позволяет говорить о возможности применения исследованных ГЭР для экстракционного разделения смеси спиртов с простыми эфирами. На основании полученных данных был сделан вывод о наиболее подходящем ГЭР для системы трет-бутилметилвый эфир – трет-бутанол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00054).

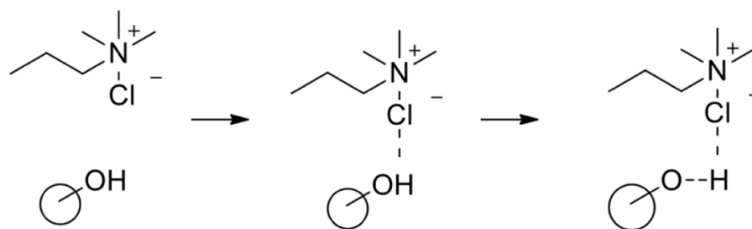


Рис. 1. Образование водородной связи в ГЭР

Список литературы

1. Zhang Q., Liu M., Li C., and Zeng A. Design and control of extractive distillation process for separation of the minimum-boiling azeotrope ethyl-acetate and ethanol // *Chem. Eng. Res. Des.* – Vol. 136. – P. 57–70. – 2018. – doi: 10.1016/j.cherd.2018.04.043.
2. Florindo C., Oliveira F.S., Rebelo L.P.N., Fernandes A.M., & Marrucho I.M. (2014). Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2 (10). – 2416–2425.
3. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rashied R.K., & Tambyrajah, V. (2002). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures Electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data // *Chemical Communications*. – (1). – 70–71.

ОЦЕНКА АНТИГИДРАТНОГО ДЕЙСТВИЯ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ ПО ИХ СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Ю. С. Ворожцова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Т. Н. Носенко

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»

197101, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д.49, литер А

leta-x@mail.ru

Одним из часто применяемых методов предупреждения и удаления образующихся в нефте- и газопромысловом оборудовании гидратов природных газов является применение химических реагентов – ингибиторов гидратообразования. Эффективность действия ингибитора оценивают по тому, как в его присутствии изменяются параметры гидратообразования. Как правило, для определения эффективности ингибирующего действия реагентов, предотвращающих гидратообразование, рассчитывают величину снижения температуры начала гидратообразования или степень переохлаждения [1]. Большие значения данной величины говорят о большей эффективности ингибитора гидратообразования. При условии равенства давлений в исходной системе и в системе с ингибитором величина снижения равновесной температуры гидратообразования зависит только от концентрации реагента или концентрации активных веществ в составе ингибирующего реагента [2]. В промышленных масштабах концентрации активных веществ в коммерческих составах ингибиторов гидратообразования определяются диапазонами, зачастую широкими. Вследствие этого, не зная точного значения, ингибирующий эффект реагента оценить затруднительно. Для его оценки проводятся длительные лабораторные испытания, требующие привлечения высококвалифицированного персонала и дорогостоящего оборудования. Соответственно, актуально привлечение экспрессных методик определения концентрации действующих веществ в ингибиторах гидратообразования для возможности

проведения оценки их ингибирующей способности. Известно, что спирты используются в качестве антигидратных реагентов при добыче и транспорте углеводородов [2]. Одним из показателей их эффективности является снижение равновесной температуры гидратообразования в водных растворах.

Для возможности более экспрессного, по сравнению с существующими методами, определения данного показателя для записанных в среднем инфракрасном диапазоне ($4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$) спектров водных растворов метанола, этанола и этиленгликоля был выполнен регрессионный анализ методом проекций на латентные структуры (PLS1) в программном пакете The Unscrambler 9.7. Результатом работы являются регрессионные модели, где независимые переменные – волновые числа нормированных спектральных данных каждого из исследуемых образцов во всем исследуемом диапазоне, а зависимые – значения снижения равновесной температуры гидратообразования ΔT согласно [2]. По результатам анализа предсказательной способности построенных моделей было установлено, что для предсказания снижения температуры ΔT трёхкомпонентного раствора лучшую предсказательную способность имеет модель с обучающей выборкой, состоящей из трёхкомпонентных растворов, для предсказания снижения температуры гидратообразования ΔT двухкомпонентного раствора лучшую предсказательную способность имеет модель, имеющая обучающую выборку из двухкомпонентных растворов. Параметры качества построенных моделей: про-

Таблица 1. Параметры качества и относительная погрешность результата работы построенных моделей

Состав обучающей выборки, компонентность растворов			3	2
Процент объяснённой дисперсии, %	По первой компоненте	По X	84	80
		По Y	86	69
	По второй компоненте	По X	10	10
		По Y	10	27
RMSE			2,9	2,7
R ²			0,99	0,99
Максимальная относительная погрешность результата, %			3,3	3,3

цент объясненной дисперсии по первой и второй компонентам для X и Y, среднеквадратичная ошибка RMSE, коэффициент детерминации R^2 ,

а также значения максимальной относительной погрешности результата, полученные в ходе апробации моделей, представлены в таблице 1.

Список литературы

1. *Semenov A.P., Medvedev V.I., Gushchin P.A., Vinokurov V.A. Kinetic Inhibition of Hydrate Formation by Polymeric Reagents: Effect of Pressure and Structure of Gas Hydrates // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2016. – 51 (6). – P. 679–687.*
2. *Запорожец Е.П. Шостак Н.А. Расчет эффективности одно- и многокомпонентных антигидратных реагентов // Записки Горного института. – 2019. – Т. 238. – С. 423–429.*

ДИЗАЙН ПЛАЗМОН-АКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ: ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Д. Е. Воткина, О. А. Гусельникова, П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30
dev2@tpu.ru

На сегодняшний день эффект поверхностно-плазмонного резонанса сфокусировал на себе внимание исследователей как альтернативный подход к инициации химических трансформаций [1–4]. Введение в реакции плазмон-активных субстратов позволяет проводить процессы селективно, быстрее, а главное при более мягких условиях [5–8]. Однако для тонкого контроля целевого процесса необходимо понимать влияние конструкционных параметров катализатора: формы, размера, состава.

Размер плазмон-активного субстрата является одним из основных критериев эффективности протекания реакции, однако его влияние на общую производительность органических реакций до сих пор плохо изучено. Целью настоящего исследования является установление закономерностей «размер-эффективность» на примере наночастиц золота. Так, мы протестировали сферические AuNP размером 3, 13, 22, 32 и 67 нм в обычных модельных органических реакциях: восстановление 4-нитрофениола, гомотиза алкоксиамина и окисление красителя Бисмарка коричневого (BBY).

Для установления связи «размер-эффективность» были рассчитаны квантовый выход (QY) и число оборотов (TOF) катализатора. Анализ выбранных дескрипторов показал, что наночастицы меньшего размера в несколько раз более эффективны в исследуемых модельных реак-

циях по сравнению с наночастицами большего размера, что обуславливается как большей площадью поверхности и меньшим рассеянием падающего света.

Важно отметить, что 3 нм наночастицы обладают высоким потенциалом для дальнейшего применения с точки зрения стоимости и технологической привлекательности, что обусловлено

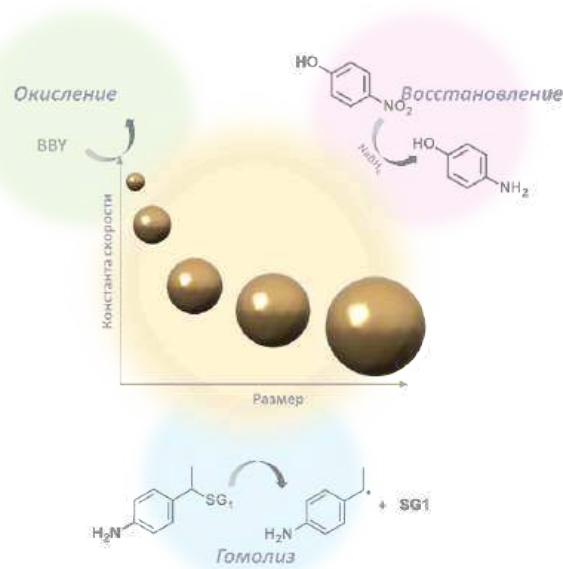


Рис. 1. Исследование влияния размера наночастиц золота в плазмон-инициируемых реакциях восстановления, окисления и гомотиза

простой процедурой их синтеза и меньшим количеством расхода золота. Так, для достижения тех же значений TOF и QY потребуется наночастиц размером 67 нм в 22 раза больше, чем 3 нм. Таким образом, мы предлагаем инструмент для

успешного использования плазмонного катализа в органическом синтезе путем минимизации затрат на энергию и катализаторы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 23-73-00117).

Список литературы

1. Xiao Q., Sarina S., Bo A., Jia J., H. Liu, Arnold D.P., Huang Y., Wu H. and Zhu H. // *ACS Catalysis*. – 2014. – V. 4. – P. 1725–1734.
2. Naya S.I., Kimura K. and Tada H. // *ACS Catalysis*. – 2013. – V. 3. – P. 10–13.
3. Tsukamoto D., Shiraishi Y., Sugano Y., Ichikawa S., Tanaka S. and Hirai T. // *Journal of American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – P. 6309–6315.
4. Naya S., Niwa T., Kume T. and Tada H. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – V. 126. – P. 7433–7437.
5. Guselnikova O., Váňa J., Phuong L.T., Panov I., Rulišek L., Trelin A., Postnikov P., Švorčík V., Andris E. and Lyutakov O. // *Chemical Science*. – 2021. – V. 12. – P. 5591–5598.
6. 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.
7. Zhang X., Li X., Reish M.E., Zhang D., Su N.Q. // *Nano letters*. – 2018. – V. 18. – № 3. – P. 1714–1723.
8. Guselnikova O., Váňa J., Phuong L.T., Panov I., Rulišek L., Trelin A., Lyutakov O. // *Chemical science*. – 2021. – V. 12. – № 15. – P. 5591–5598.

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ С ИНДИКАТОРНОЙ СИСТЕМОЙ Cu (II) – НЕОКУПРОИН (Nc), ИММОБИЛИЗОВАННОЙ В ПММ

А. А. Дамзина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н. А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
rector@tsu.ru

Известно, что метод CUPRAC (Cupric Reducing Antioxidant Capacity) является широко применяемым и экспрессным методом для определения суммарного содержания антиоксидантов (Σ_{AO}). Данный подход основан на восстановлении Cu (II) в комплексе с Nc антиоксидантами (АО), что приводит к образованию комплексного соединения желтого цвета, максимум поглощения которого определяют спектрофотометрическим методом при $\lambda = 450$ нм. Максимум поглощения полученного комплекса Cu (I) – Nc соответствует суммарному содержанию антиоксидантов, которое чаще всего определяют по градуировочной зависимости для вещества-стандарт ($X_{ст}$) и выражают как количество $X_{ст}$, например, в виде аскорбиновой, галловой кислоты или тролокса. Расчет с использованием $X_{ст}$ часто приводит к систематической погрешности, вследствие разной чувствительности определения вещества-стандарта и аналитов-ан-

тиоксидантов, присутствующих в анализируемой пробе. Решение – использование алгоритма интервальной оценки (ИО), который предложен В. И. Вершининым с коллегами. Алгоритм ИО основан на формировании веера градуировочных зависимостей и представлении Σ_{AO} в виде интервала.

При этом большой интерес представляет реализация метода CUPRAC с использованием твердых носителей. В проведенной ранее работе [1] индикаторная система Cu (II) – Nc, иммобилизованная в полиметакрилатной матрице (Cu (II) – Nc – ПММ) уже использовалась для определения суммарного содержания антиоксидантов в соковой продукции с применением алгоритма ИО. Однако ширина интервалов, полученных с применением алгоритма ИО, на порядок превышала ширину доверительных интервалов в виде случайной составляющей погрешности, что указывает на необходимость

нивелирования коэффициентов чувствительности определения АО путем оптимизации условий реакции [2]. В данной работе представлены результаты исследования кинетики взаимодействия АО с аналитической системой Cu (II) – Nc – ПММ для оптимизации применения алгоритма ИО для определения суммарного содержания АО в виде интервала.

Кинетические кривые взаимодействия аскорбиновой кислоты, кверцетина, тролокса, галловой кислоты и лютеолина с Cu (II) – Nc – ПММ представлены на рисунке 1.

Математическая обработка кинетических кривых с применением моделей диффузионной

и химической кинетики показала, что взаимодействие АО с Cu (II) – Nc – ПММ протекает в смешаннодиффузионном режиме на начальных этапах взаимодействия и наилучшим образом описывается моделью псевдо-первого порядка соответственно. При этом скорость взаимодействия АО с рассматриваемой системой зависит от количества электронов АО, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, скорости их отдачи при взаимодействии с окислителем, а также наличия гидроксильных групп в орто-положении в ароматическом кольце [3], что объясняет наибольшую скорость взаимодействия лютеолина с Cu (II) – Nc – ПММ.

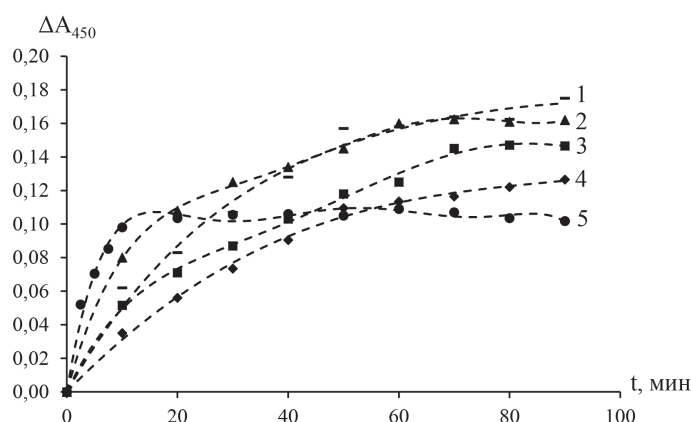


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия антиоксидантов с индикаторной системой, иммобилизованной в ПММ: 1 — аскорбиновая кислота, 2 — кверцетин, 3 — тролокс, 4 — галловая кислота, 5 — лютеолин

Список литературы

1. Дамзина А.А., Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. // *Аналитика и контроль*. – 2023. – Т. 27. – № 2. – С. 90–100.
2. Вершинин В.И. *Определение суммарного содержания одноклассных веществ (теория интегральных показателей)*. – Омск : Изд-во Ом. гос. ун-та, 2016. – 288 с.
3. Apak R., Güçlü K., Ozyürek M., Karademir S.E. // *J. Agric. Food Chem.* – 2004. – Vol. 52. – № 26. – P. 7970–7981.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗУЮЩЕГОСЯ МОНОСЛОЯ N-АЦЕТИЛ-L-ЦИСТЕИНА ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

Ю. В. Денисова, А. В. Еркович
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. И. Липских

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30

В настоящее время активные формы кислорода (АФК) представляют отдельную систему в организме, которая участвует как в различных физиологических процессах, так и во многих патологических процессах. Образование АФК в клетке происходит в результате различных окислительно-восстановительных реакций [1]. Свободные радикалы способны обратимо или необратимо разрушать вещества всех биохимических классов, включая свободные аминокислоты, липиды, углеводы и молекулы соединительных тканей [2]. Механизм действия большинства антиоксидантов заключается в разрыве реакционных цепей. Даже небольшое количество антиоксидантов способно уменьшать скорость окисления [3].

В данной работе создан электрохимический сенсор для оценки антиоксидантной активности природных антиоксидантов, состоящий из графитового электрода, модифицированного электрохимически осажденным золотом и самоорганизующимся монослоем N-ацетил-L-цистеина (АЦЦ). Данный модификатор был выбран поскольку АЦЦ обладает антиоксидантным действием за счет SH-групп, инактивирующие АФК.

Изучено влияние морфологии золотых частиц на формирование монослоя N-ацетил-L-цистеина путем сравнения модификации графитового электрода электрохимически нанесенным золотом и золотыми наночастицами. Из

полученных результатов был сделан вывод, что с использованием электрохимического способа модификации электрода осаждаемый монослой N-ацетил-L-цистеина формируется лучше, поскольку вследствие большего покрытия поверхности электрода золотом молекулы АЦЦ занимают большую площадь поверхности электрода и находятся плотнее друг к другу.

Для определения оптимальных условий нанесения монослоя АЦЦ использовался метод импедансной спектроскопии. В качестве основных параметров исследовали влияние времени формирования монослоя (таблица 1) и концентрации раствора АЦЦ (таблица 2).

На основании полученных значений сопротивления переноса заряда (R_2) при различном времени нанесения монослоя N-ацетил-L-цистеина и концентрации раствора был сделан вывод, что с увеличением времени нанесения увеличивается и сопротивление электрода, модифицированного золотом, так как молекулы N-ацетил-L-цистеина занимают большее пространство на поверхности электрода. С разбавлением раствора АЦЦ количество молекул N-ацетил-L-цистеина на поверхности электрода, модифицированного золотом, уменьшается. Значения сопротивления переноса заряда также уменьшаются с уменьшением концентрации раствора АЦЦ.

Таким образом, исходя из полученных данных, оптимальным временем для формирования

Таблица 1. Результаты измерений при различном времени нанесении монослоя N-ацетил-L-цистеина

Исследуемый параметр	Время нанесения монослоя АЦЦ при концентрации раствора 0,01 М		
	24 часа	48 часов	72 часа
R_2 , Ом	4629	6078	8112

Таблица 2. Результаты измерений при различной концентрации раствора АЦЦ

Исследуемый параметр	Концентрация раствора АЦЦ при времени нанесения 24 часа		
	0,01 М	0,001 М	0,0001 М
R_2 , Ом	4629	2738	314

монослоя следует считать 24 часа при концентрации раствора АЦЦ 0,01 М, поскольку этого времени достаточно для формирования самоорганизующегося монослоя на поверхности модифицированного золотом графитового электрода N-ацетил-L-цистеина. Разработанный сенсор может быть применен для оценки антиоксидант-

ной активности различных биологически активных веществ.

Исследования выполнены за счет субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания, проект № FSWW-2023-0008.

Список литературы

1. Пожилова Е.В., Новиков В.Е., Левченкова О.С. АФК в физиологии и патологии клетки. – 2015. – № 2.
2. Kryston T.B. Role of oxidative stress and DNA damage in human carcinogenesis 2011. – V. 711. – № 1–2. – P. 193–201.
3. Aruoma O.I., Halliwell B., Hoey B.M., Butler J. // *Free Radical Biology & Medicine*. – 1989. – V. 6. – № 6. – P. 593–597.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА РАСТИТЕЛЬНО-МИНЕРАЛЬНЫМИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ

К. С. Дружинина, Д. Г. Калинин, А. В. Сенотрусов, К. В. Харина
Научные руководители – к.б.н., доцент Е. А. Бондаревич; к.х.н., доцент О. Н. Дабижа

ФГБОУ ВО «Читинская государственная медицинская академия»
Министерства здравоохранения России
Чита, Россия
ksyu.ksyu.05@bk.ru

Адсорбционные процессы широко применяются в промышленности и медицине для очистки и разделения сложных смесей и растворов. Адсорбция – самопроизвольный процесс, интенсивно осуществляющийся на развитой поверхности раздела, имеющей избыточную поверхностную энергию. Примерами часто используемых адсорбентов являются каолин и лигнин (в медицинской практике препарат «Полифепан»), характеризующиеся широким распространением, экологичностью и дешевизной их получения. Совмещение их в едином композиционном сорбенте позволяет не аддитивно изменять их исходные адсорбционные свойства и использовать для более эффективного удаления веществ из растворов (Тунакова и др., 2014; Денисова и др., 2015).

Целью работы было изучение кинетики адсорбции ионов цинка из водного раствора композиционными полифепан-каолиновыми сорбентами.

Материалы и методы. Полифепан-каолиновые композиционные сорбенты готовили механохимической активацией воздушно-сухой

смеси компонентов в массовом соотношении полифепан:каолин – 10:1, 5:1, 1:1, 1:5 и 1:10 в универсальной мельнице RT-02ВНК в течение 3 минут. В пересчете на дозу подведенной к веществу механической энергии (D) это составляло 0,41 кДж/г. В качестве контрольных образцов использовали нативные каолин и полифепан.

Кинетику адсорбции исследовали согласно методу ограниченного объема. Маркерным веществом был нитрат цинка с исходной концентрацией 0,010 моль/л, водный раствор которого в объеме 20 мл вносили к 0,20 г сорбента и выдерживали в течение 5, 10, 15, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120 и 180 минут. После проводили комплексонометрическое титрование с эриохромом черным Т. К 10 мл анализируемого раствора прибавляли 5 мл аммиачного буферного раствора (рН = 10) и небольшое количество индикатора. Титрование вели рабочим раствором ЭДТА с молярностью 0,01 М до момента перехода красной окраски раствора индикатора на синюю (или серую). Аналитическая повторность трехкратная. Адсорбционную активность (Г) по веществам-маркерам рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{исх} + C_p) V_o}{m},$$

где $C_{исх}$ и C_p – исходная и равновесная концентрация, в мг/дм³; V_o – объем адсорбата, в дм³; m – масса навески, в г.

Статистическую обработку данных и построение графиков проводилось в MSExcel 2021.

Результаты и их обсуждение. Адсорбционное равновесие для каждого из сорбентов формировалось в период от 45 до 75 минут. Наиболее быстро сорбция ионов цинка протекала на композите ПК1:1 (45 мин.), тогда как дольше всего адсорбционное равновесие устанавливалось над поверхностью полифепана (90 мин.). Скорость адсорбции в значительной мере зависела от исходного состава сорбентов, при этом максимально эффективно из раствора удалялись ионы цинка полифепаном и композитами, где его массовая доля была большей, чем каолина. Напротив, на каолине и композитах ПК1:5 и ПК1:10 адсорбционное равновесие устанавливалось быстрее, но эффективность процесса была в 1,5–2 раза меньшей, чем для полифепана.

Механоактивация композитов приводила к снижению адсорбционной активности композитов, по сравнению с полифепаном, и к незначительному увеличению по отношению к каолину.

Средняя скорость адсорбции до момента наступления адсорбционного равновесия имела следующие показатели, в моль/(л•мин.): П – 0,65, ПК10:1 – 0,44, ПК5:1 и ПК1:1 – 0,48, ПК1:5 – 0,35, ПК1:10 – 0,33 и К – 0,40. Полученные зависимости также подтверждают ранее полученные результаты, что сродство полифепана и композитов с его преобладанием имеют большую эффективность связывания ионов цинка, чем каолин и композиты с его преобладанием.

Таким образом, полученные композитные сорбенты обладали меньшей скоростью адсорбции ионов цинка, чем исходный полифепан, однако адсорбционное равновесие устанавливалась в растворах над ними быстрее. Эффективность связывания этих катионов также была для полифепана в 1,5–2 раза большей, чем у композитов и каолина.

Список литературы

1. Тунакова Ю.А. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 14. – С. 336–338.
2. Денисова А.И. и др. // Вестник Курганского государственного университета. – Сер. : Технические науки. – 2015. – № 3. – С. 99–102.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМАРТФОНА И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ОКРАШЕННОЙ ФОРМЫ АНАЛИТА МЕТОДОМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ

М. Ф. И. Жаворонок, А. С. Почивалов, А. В. Булатов
Научный руководитель – к.х.н., ассистент А. С. Почивалов

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии СПбГУ
st087386@student.spbu.ru

Контроль качества продукции играет крайне важную роль в пищевой промышленности для обеспечения безопасности, достаточной пищевой ценности, баланса макро- и микроэлементов и удовлетворительных органолептических свойств пищевых продуктов. Однако анализ таких объектов представляет собой сложную задачу, так как в большинстве случаев требует проведения пробоподготовки: жидкостно-жид-

костной или твердофазной экстракции, минерализации или дериватизации [1].

Аналитическая химия претерпела ряд изменений, нацеленных на соответствие концепции устойчивого развития. Среди различных этапов химического анализа пробоподготовка является наиболее уязвимым местом в плане соблюдения принципов «зеленой» химии, особенно с точки зрения потребления растворителей, поэтому

было предпринято множество попыток повысить экологичность этой стадии, главным образом за счет разработки подходов к миниатюризации пробоподготовки, а также применения растворителей нового поколения. Жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ЖЖМЭ) является одним из методов пробоподготовки, обеспечивающих эффективное разделение и концентрирование целевых аналитов, при этом уменьшая объем используемых растворителей для экстракции до уровня микролитров [2]. Супрамолекулярные растворители были признаны отличной альтернативой органическим растворителям, которые обычно используются для ЖЖМЭ. Они выделяются в виде отдельной фазы из мицеллярных или везикулярных растворов, содержащих спонтанно образовавшиеся трехмерные агрегаты поверхностно-активных веществ при изменении температуры или добавлении соответствующего агента коацервации (электролита или гидрофобного вещества) [3].

В настоящее время одним из трендов в современной аналитической химии является разработка способов проведения химического анализа с минимальными усилиями, низкими затратами энергии и ресурсов и независимо от местоположения, что позволит потребителям проводить скрининг продукции самостоятельно. С этой точки зрения, цифровая колориметрия получила особую популярность для упрощения химического анализа [4]. Данный метод основан на зависимости интенсивности излучения, прошедшего через образец или отраженного исследуемым образцом от концентрации в нем окрашенного или флуоресцирующего компонента. Полученные с помощью камеры или сканера изображения затем обрабатываются мобильным приложением или компьютерным программным

обеспечением, и аналитическая информация извлекается из количественного измерения определенных характеристик цвета в подходящем цветовом пространстве.

В настоящей работе предложен способ колориметрического определения кальция в молоке и молочных продуктах на основе RGB-модели с использованием смартфона. Для выделения и концентрирования аналита проводили мицеллярную микроэкстракцию окрашенного комплекса ионов кальция с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом из пробы пищевого продукта. В качестве амфифилов были изучены первичные н-алкиламины, а в качестве агентов коацервации – электролиты и полярные органические растворители, которые также могут обеспечить седиментацию молочных белков с целью устранения их мешающего влияния. Для регистрации цветометрических характеристик экстракта, связанных с концентрацией кальция в образце, получали его изображения в специальной камере с использованием смартфона. Для получения равномерного рассеянного света перед источником света (светодиодным фонарем) помещали экран из фильтровальной бумаги, что способствовало воспроизводимости изображений образца. После получения изображения значения координат цвета в системе RGB усредняли в приложении смартфона по круглой области с диаметром, соответствующим толщине окрашенного слоя фазы. Результаты, полученные при валидации разработанного способа, подтверждают возможность его применения в целях определения кальция в пробах молока, сухого молока и смеси для детского питания. Установленные значения характеристик способа позволяют проводить определение аналита в диапазоне концентраций, типичном для данных объектов.

Список литературы

1. Ruzik L. // *Talanta*. – 2012. – V. 93. – P. 18–31.
2. Kannouma R.E., Hammad M.A., Kamal A.H., Mansour F.R. // *Microchemical Journal*. – 2022. – V. 182. – 107863.
3. Jagirani M.S., Soylak M. // *Turkish Journal of Chemistry*. – 2021. – V. 45. – P. 1651–1677.
4. Aliyu B.A., Salihu I., Usama A., Nusret E. // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2023. – V. 119. – 105263.

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ГИДРАТОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

В. К. Иванов, Л. П. Калачева, И. К. Иванова, А. С. Портнягин

Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Л. П. Калачева

Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН»

Обособленное подразделение Институт проблем нефти и газа СО РАН

viktorklimentievich@gmail.com

Введение. В настоящее время одним из основных направлений по сохранению климата на Земле является улавливание, утилизация и захоронение диоксида углерода. Одним из методов захоронения диоксида углерода является его перевод в гидратное состояние. Наиболее подходящими для этого геологическими формациями являются водоносные горизонты. Для долгосрочного стабильного хранения гидратов диоксида углерода в геологических формациях необходимо изучить их устойчивость в зависимости от степени засоленности пористых сред.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являются гидраты, полученные в системах: «CO₂ – песок – H₂O»; «CO₂ – песок – 0,25 % мас. раствор NaHCO₃»; «CO₂ – песок – 2 % мас. раствор NaHCO₃»; «CO₂ – песок – 3 % мас. раствор NaCl»; «CO₂ – песок – 5 % мас. раствор NaCl»; «CO₂ – песок – 10 % мас. раствор NaCl». В качестве газа-гидратообразователя использован диоксид углерода (99,9 %), а пористой среды – кварцевый песок нарушенного строения. Песок слабо отсортированный (бидисперсный), мелко-среднезернистый с преобладанием частиц 0,5–0,25 мм (54 %) и 0,25–0,1 мм (42 %). В работе использованы дистиллированная вода, 0,25 и 2,0 % растворы гидрокарбоната натрия; 3,0, 5,0 и 10,0 % растворы хлорида натрия, концентрации которых соответствуют минерализации пластовых вод, характерных для подмерзлотных водоносных горизонтов Вилюйской синеклизы [1]. Для изучения стабильности гидратов диоксида углерода были использованы методики, которые описаны в работе [2, 3].

Экспериментальная часть. Кинетические параметры разложения гидратов диоксида углерода в исследованных системах приведены в таблице 1. С увеличением концентрации растворов закономерно уменьшаются объемы газа, выделившихся при разложении гидратов. По изменению объема газа были построены кривые зависимости степени разложения гидратов от времени и описаны полиномами четвертой степени (величина достоверности аппроксимации R² > 99 %). По полиномам определены значения времени разложения 50 % гидратов ($\tau_{1/2}$) и рассчитаны средние скорости разложения гидратов диоксида углерода в пористых средах.

В зависимости от концентрации растворов средние скорости разложения гидратов увеличиваются в ряду: H₂O < 0,25 % NaHCO₃ < 2 % NaHCO₃ < 3 % NaCl < 5 % NaCl < 10 % NaCl. По сравнению с влажной пористой средой скорость разложения гидрата диоксида углерода в засоленном 10 % раствором хлорида натрия песке возрастает практически в 42 раза.

Закключение. Сравнение стабильности гидратов диоксида углерода в различных пористых средах показывает, что гидраты, полученные во влажной и засоленных растворах гидрокарбоната натрия пористых средах, имеют близкие значения времени разложения, тогда как в присутствии растворов хлорида натрия резко снижается время разложения гидратов. С точки зрения геологического хранения диоксида углерода установлено, что гидраты диоксида углерода будут более стабильными в подмерзлотных

Таблица 1. Кинетические параметры разложения гидратов диоксида углерода

Система	$V_{\max}$, мл	R ²	$\tau_{1/2}$, мин	$v_{\text{ср}}$, %/мин
«CO ₂ – песок – вода»	8764	0,9996	7,92	6,3
«CO ₂ – песок – 0,25 % NaHCO ₃ »	7888	0,9999	6,35	7,9
«CO ₂ – песок – 2 % NaHCO ₃ »	7469	1,0000	5,46	9,1
«CO ₂ – песок – 3 % NaCl»	930	0,9999	0,62	80,6
«CO ₂ – песок – 5 % NaCl»	692	0,9998	0,40	125,0
«CO ₂ – песок – 10 % NaCl»	425	1,0000	0,19	263,1

водоносных горизонтах с пресной водой и гидрокарбонатно-натриевым типом вод.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ (Пер. № 122011100157-5) с

использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: справочник / Под ред. Л.М. Зорькина. – М. : Недра. – 1989. – 382 с.
2. Калачева Л.П., Портнягин А.С. Свойства гидратов природного газа, полученных в модельных растворах гидрокарбонатно-натриевого типа // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 10–2. – С. 196–200.
3. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Диссоциация газовых гидратов при атмосферном давлении // Газовая промышленность. – 2006. – № 5. – С. 55–61.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ 12 КАРОТИНОИДОВ В КОРМАХ, КОРМОВОМ СЫРЬЕ, КОРМОВЫХ ДОБАВКАХ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. З. Испирян, Ю. С. Мысина
Научный руководитель – к.х.н. И. С. Нестеренко

ФГБУ «Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»)
123022, Россия, Москва, Звенигородское шоссе, 5
a.ispiryan@vgnki.ru

Актуальность. Каротиноиды (каротины и ксантофилы) широко используются в кормовой и пищевой промышленности. У животных каротиноиды (предшественники витамина А) являются антиоксидантами и иммуномодуляторами, повышают иммунитет, стрессоустойчивость и жизнеспособность. В организме рыб и других животных каротиноиды не синтезируются и поступают в рацион как из природных источников, так и в качестве кормовых добавок.

Обычно в корма добавляют несколько каротиноидов. Действующий в Российской Федерации ГОСТ 13496.17-2019 «Корма. Методы определения каротина» основан на применении фотометрии и позволяет определять массовую долю каротина.

Цель работы. Разработка методики на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии, позволяющей одновременно определять различные каротиноиды (астаксантин, кантаксантин, этиловый эфир β-апо-8-каротиновой кислоты, β-апо-8-каротеналь, капсорубин, капсантин, лютеин, заксантин, α-криптоксантин, β-криптоксантин, цитранаксантин, β-каротин) в кормах, кормовом сырье и кормовых добавках.

Материалы и методы. Ацетонитрил, осч; дихлорметан, х.ч.; спирт этиловый технический ректифицированный, 96 %; калия гидроокись, 86,5 %; гидрохинон, 99,5 %, гексан, 99,93 %; бутилгидрокситолуол (ВНТ), 99 %; этиловый эфир уксусной кислоты, х.ч.; универсальный индикатор pH 0–14; β-каротин, 97,7 %; атаксантин, 96 %; капсорубин, 98,4 %; лютеин, 90 %; β-апо-8-каротеналь, 98,1 %; капсантин, 95 %; кантаксантин, 99 %; β-криптоксантин, 99,8 %; зеаксантин, 99 %; α-криптоксантин, 97,6 %; этиловый эфир β-апо-8-каротеновой кислоты, 99,2 %; цитранаксантин, 98 %.

Экспериментальная часть. Измерения проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с диодноматричным детектором. Спектральные данные регистрировались в видимом диапазоне (450 и 470 нм). Линейные градуировочные графики для всех каротиноидов были получены в диапазоне: 0,5–10,0 мкг/см³. Значение квадрата коэффициента корреляции калибровочной кривой каждого анализата более 0,98.

Для приготовления экстрактов проб, содержащих менее 10 % жира, использовали раствор 0,1 % раствора ВНТ в смеси ацетонитрила с этиловым эфиром уксусной кислоты (50/50 по

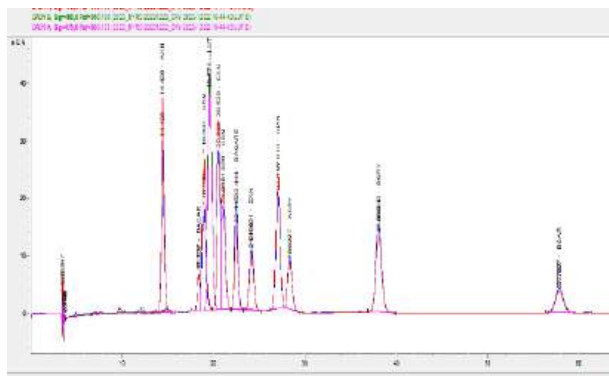


Рис. 1. Пример хроматограммы калибровочной смеси 12 каротиноидов с концентрацией 2,5 мкг/см³

объёму), с последующей очисткой экстракта методом твердофазной экстракции. Каротиноиды из кормов, содержащих более 10 % жира, экстрагировали гексаном, предварительно омылив водно-спиртовым раствором гидроокиси калия. Кормовые добавки с содержанием 0,05–20 % каротиноидов замачивали в деионизованной воде при 60 °С (для растворения защитной желатиновой оболочки), после экстрагировали смесью этилового спирта и дихлорметана. Условия хроматографического разделения каротиноидов представлены в таблице 1.

Степень извлечения анализируемых веществ варьировала от 79,2 до 98,7 %. Пределы повторяемости и промежуточной прецизионности были меньше 17,0 %.

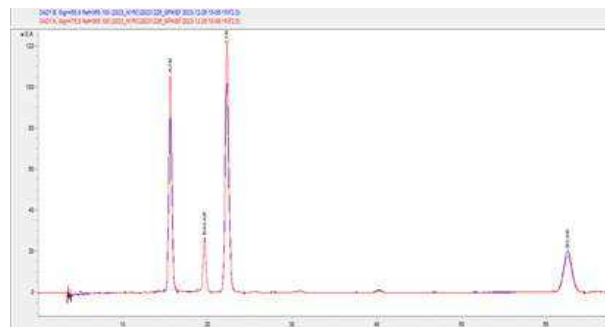


Рис. 2. Пример хроматограммы корма для рыбы, содержащего астаксантин, кантаксантин, β-апо-8-каротеналь, β-каротин

Таблица 1. Оптимальные условия хроматографического разделения

Аналитическая колонка	YMC Carotenoid S-5 250•4,6 мм
Температура термостата колонки	30 ± 2 °С
Подвижная фаза	Ацетонитрил/этиловый спирт (75/25 по объёму)
Скорость потока подвижной фазы	0,8 см ³ /мин
Детектирование	450 и 470 нм

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО РАЗРЫВА СВЯЗИ C–N В АЛКИЛВЕРДАЗИЛАХ

Е. С. Ковальская¹, А. Е. Курцевич², Р. Р. Валиев²
 Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ П. В. Петунин¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
 esk42@tpu.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

Совершенствование методов борьбы с онкологическими заболеваниями остается важным направлением работы современной науки и технологии. К нему относится создание кислородонезависимой фотодинамической терапии (ФДТ) – метода, основанного на применении фотоактивных агентов.

Ранее нами был сделан вывод о том, что реакция гомолитического разрыва связи C–N в 2,4,5,6-замещенных-4,5-дигидро-1,2,4,5-тетраз-

ин-3(2H)-онах (алкилвердазилах) соответствует параметрам фотодинамических реакций IV типа [1], поскольку продуктами гомолиза являются высокоактивный алкильный и стабильный вердазильный радикалы [2].

Однако для достижения всех основных критериев для агентов для ФДТ алкилвердазилы требовали функционализации гидрофильными и хромоформными фрагментами. Нами был синтезирован ряд их производных, содержащих раз-

личные функциональные группы и выяснено, что не все они одинаково эффективно подвергаются фотоинициируемому гомолизу. Тогда была поставлена задача подробнее изучить данный процесс и сделать вывод о наиболее предпочтительном подходе к молекулярному дизайну потенциального препарата.

Нами была получена и изучена методами квантовой химии серия модельных алкилвердазилов, содержащих хромофорную нитрогруппу. Так, на визуализации граничных орбиталей алкилвердазила **1** было показано, что НСМО локализуется исключительно на вердазильном фрагменте, что не способствует повышению эффективности гомолиза.

В случае алкилвердазила **2**, содержащего хромофор в алкильной части, была продемонстрирована иная картина – НСМО локализована в алкильной части, что поспособствует лучшему протеканию рассматриваемой реакции. Таким образом, сделан вывод о том, что наиболее эффективным будет соответствующее расположение хромофора.

Для подтверждения и развития данной гипотезы был синтезирован и исследован ряд алкилвердазилов, содержащих в разных положениях различные хромофоры, такие как фрагменты ксантона, флуорена и бензантрона.

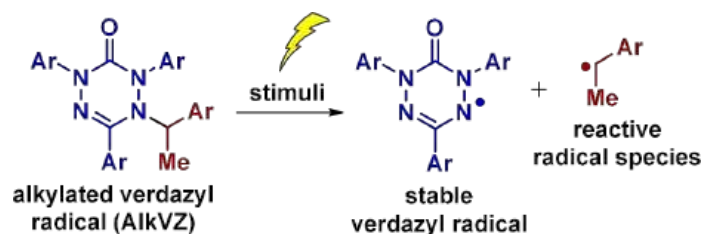


Схема 1. Фотоинициируемый гомолиз алкилвердазилов

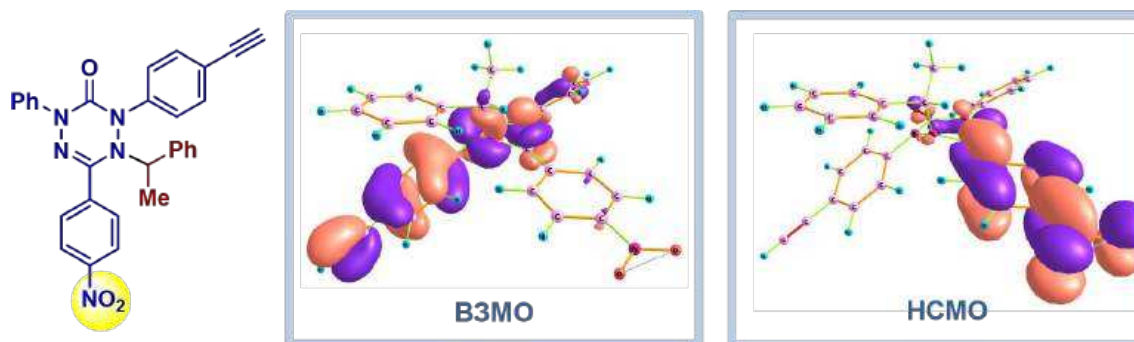


Рис. 1. Визуализация граничных орбиталей ВЗМО и НСМО для алкилвердазила **1**

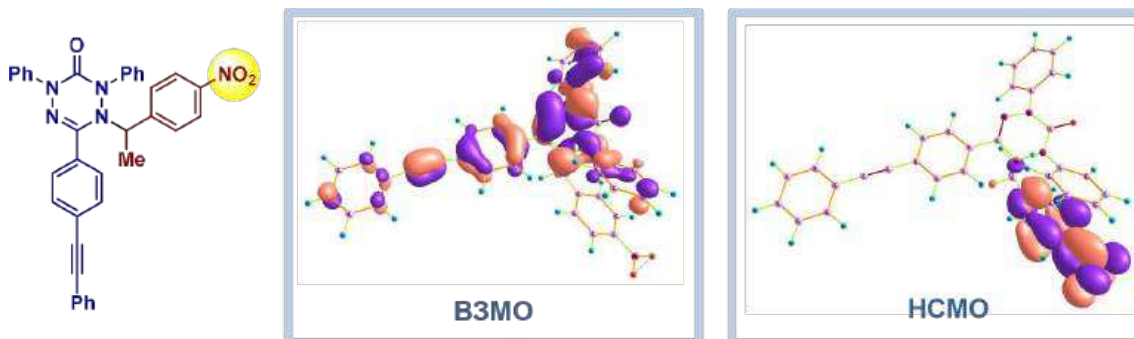


Рис. 2. Визуализация граничных орбиталей ВЗМО и НСМО для алкилвердазила **2**

Список литературы

1. Scherer K.M., Bisby R.H., Botchway S.W. et al. // *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* – 2017. – 17. – 2. – 171–189.
2. Votkina D.E., Plotnikov E.V., Petunin P.V. et al. // *Mol. Pharmaceutics.* – 2022. – 19. – 1. – 354–357.

ЭКСТРАКЦИЯ ГЛИЦЕРИНА ИЗ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ СИНТЕЗА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫЙ ЭФИР, МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ И ГЛИЦЕРИН, С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

П. М. Кузьменко, А. А. Смирнов, А. А. Самаров, М. А. Тойка
Научный руководитель – к.х.н., доцент М. А. Тойка

Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии
198504, Университетский пр., д. 26
piter8101993@mail.ru

В настоящее время перед учёными остро стоит задача увеличения доли «зелёной» энергии в мировой энергетике. Помимо существенного снижения использования невозобновляемого сырья, зеленая энергетика поможет радикально сократить выбросы углекислого газа в атмосферу, остановить негативные климатические изменения. В качестве «зеленой» альтернативы бензину рассматривается биодизельное топливо, представляющее собой смесь метиловых эфиров жирных кислот. Совершенствование всех стадий технологии производства биодизельного топлива является актуальной задачей.

Глубокие эвтектические растворители (далее ГЭР), англ. Deep Eutectic Solvents – экологически чистые, экономически выгодные и эффективные экстрагенты, способные извлекать разнообразные примеси из неполярных фаз, рассматриваются в качестве альтернативы традиционным ионным жидкостям [1].

При производстве биодизельного топлива сырьё, содержащее триглицериды, реагирует с избытком метилового спирта под воздействием катализатора. При этом фаза, образованная биодизельным топливом, содержит разнообразные примеси, в том числе может содержать глицерин [2].

В нашей работе было проведено исследование извлечение глицерина ГЭРа на примере модельных систем. Системы готовили так, чтобы максимально точно имитировать смесь, образующуюся после переэтерификации триглицерида метиловым спиртом в условиях щелочного

катализа. Для этого смешивали сложный эфир, глицерин и метиловый спирт в мольном соотношении 3:1:2, после тщательного перемешивания при 30 °С смесь расслаивалась, нижняя фаза, содержащая преимущественно глицерин, отделялась, а верхняя использовалась для дальнейших экспериментов. Подобная технология была применена авторами в опубликованной ранее работе [3]. Выбор мольного соотношения обусловлен стехиометрией реакции с учетом необходимого избытка метанола [4].

В качестве ГЭРа для экстракции выступала смесь хлорида холина (акцептор водородной связи) и глицерина (донор водородной связи) в мольном соотношении 1:2, отвечающем наибольшей эвтектике [5].

Модельную смесь тщательно перемешивали с ГЭРом при 30 °С, после отделения ГЭРа смесь направляли на анализ для установления состава. Для ряда образцов была проведена повторная экстракция по такой же схеме.

Для приготовления модельных систем были использованы метиловые эфиры лауриловой (C_{12}), декановой, октановой, гексановой и бутановой кислот. Исследование эфиров, не встречающихся в природных жирах кислот C_4 – C_6 , было проведено для более подробного изучения экстракционной способности ГЭРа. Анализ состава всех фаз был выполнен с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии с накоплением сигнала.

На основе полученных данных была выявлена зависимость содержания глицерина в модельной смеси от длины цепи жирной кислоты.

Было установлено значительное снижение содержания глицерина в модельной смеси после обработки ГЭРом, рассчитаны количественные характеристики процесса экстракции в зависимости от длины цепи и содержания остаточного метанола. Повторная экстракция ГЭРом приводит к ещё большему снижению содержания глицерина.

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. Abbott A.P., Cullis P.M., Gibson M.J., Harris R.C., Raven E. // *Green Chem.* – 2007. – V. 9. – P. 868–872.
3. Smirnov A., Golikova A., Toikka A., Samarov A., Toikka M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2023. – V. 62. – P. 586–597.
4. Поздеев В.А., Сафронов С.П., Леванова С.В., Красных Е.Л. // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – Т. 85. – № 3. – С. 272–277.
5. 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.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАСШИРЕННОГО ОКСИДА ГРАФИТА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АНАЛИТОВ ПРИ ИСП-АЭС И ИСП-МС АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ

В. Д. Курбатова^{1,2}, А. О. Фролова^{1,2}
 Научный руководитель – к.х.н. Н. С. Медведев²

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
 v.kurbatova1@g.nsu.ru

Введение. Материалы на основе графена в настоящее время являются одной из наиболее востребованных тематик в области наноматериалов. Актуально изучение сорбционных свойств расширенного оксида графита для концентрирования широкого списка аналитов и разработка комбинированных методик с применением высокочувствительных и информативных методов количественного химического анализа (КХА): масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Теоретическая часть. Сорбционные углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графен, оксид графена, расширенный оксид графита (ОГ) и т. д. обладают высокой удельной поверхностью и сорбционной емкостью, возможностью управления сорбционными

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 20-73-10007, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10007/>). Аналитическая часть работы выполнена при помощи ресурсного центра «Магнитно-резонансные методы исследования» СПбГУ.

свойствами путем их модификации функциональными группами.

Расширенный оксид графита – это материал, состоящий из нескольких (10–50) слоев графена с кислородсодержащими функциональными группами (–ОН, –СООН и др.), в литературе его также называют оксид графена [1, 2]. Условия сорбционного концентрирования могут значительно влиять на эффективность сорбции аналитов. К ним относят значение pH раствора, продолжительность сорбции, температуру, а также концентрацию и объем элюента.

Экспериментальная часть. Оксид графита получали методом Хаммерса [3]. Для этого графит окисляли перманганатом калия и серной кислотой. Расширение ОГ выполняли воздействием микроволнового излучения продолжительностью 3–5 мин мощностью от 200 до 800 Вт (последовательно) в кварцевом реакторе в атмосфере аргона при давлении 100 Па. Для

проведения количественных измерений методом ИСП-МС использовали спектрометр Agilent 8800 (Agilent Technologies, США). Измерения методом ИСП-АЭС проводили на спектрометре Гранд-ИСП («ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Сорбцию аналитов проводили следующим образом. К навескам сорбента массой 10 мг добавляли анализируемый раствор объемом 50 мл. Получаемую суспензию подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 минут, а затем центрифугировали. Далее отделяли раствор от сорбента. Десорбцию аналитов выполняли добавлением к сорбенту 1,5 мл 1 М азотной кислоты. Получаемую суспензию сорбента подвергали ультразвуковому воздействию в течение 1 минуты и центрифугировали, после чего отделяли раствор от сорбента и выполняли его анализ. Коэффициент концентрирования аналитов составлял 33.

Результаты и их обсуждение. Предложены ИСП-МС и ИСП-АЭС методики анализа растворов с использованием предварительного концентрирования аналитов на расширенном оксиде графита. Изучены сорбционные свойства оксида графита, расширенного микроволновым излучением, относительно группового концентрирова-

ния элементов. Получены зависимости степени сорбции аналитов от значений pH растворов. Изучено влияние мешающих компонентов (Ca, K, Mg, Na), присутствующих в анализируемом растворе, на степень сорбции аналитов. Оценена сорбционная емкость (~ 200 мкмоль аналита на грамм сорбента), измерена удельная площадь поверхности (~ 50 м²/г) расширенного оксида графита.

Пределы обнаружения (ПО) аналитов при ИСП-МС анализе растворов с сорбционным концентрированием находятся в диапазоне от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-5}$ мг/л, а ПО аналитов при ИСП-АЭС анализе растворов с сорбционным концентрированием составляют от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-4}$ мг/л. Показано, что использование сорбционного концентрирования примесей позволяет снизить ПО аналитов в среднем в 20 раз по сравнению с анализом растворов без концентрирования примесей. Правильность предложенных методик подтверждена экспериментами «введено-найдено» и сопоставлением результатов анализа реальных образцов с независимыми методами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00058, <https://rscf.ru/project/23-23-00058>.

Список литературы

1. Dideikin A.T., Vul' A.Y. // *Front. Phys.* – 2019. – V. 6. – № 149. – P. 1–13.
2. Manousi N., Gomez-Gomez B., Madrid Y., Deliyanni E.A., Zachariadis G.A. // *Microchemical Journal*. – 2020. – V. 152. – P. 1–10.
3. Hummers W.S., Offeman R.E. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1958. – V. 80. – № 6. – P. 1339.

НОВЫЙ СЕРОСОДЕРЖАЩИЙ ГЛУБОКИЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

У. О. Маркова, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов
Научный руководитель – к.х.н., профессор А. Ю. Шишов
Санкт-Петербургский Государственный Университет
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
ulya.markova.01@mail.ru

Стремительная индустриализация и современная сельскохозяйственная деятельность являются основными причинами загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Известно, что попадание тяжелых металлов в та-

кие объекты окружающей среды, как воздух, поверхностные воды, почва, грунтовые воды и т.д., происходит в результате различных процессов, связанных, как правило, с добычей, переработкой, хранением и транспортировкой этих

веществ. Установлено, что продукты питания, в частности, продукты растительного и животного происхождения – основной источник поступления тяжелых металлов в организм человека. Воздействие таких металлов, как свинец, кадмий и ртуть, является наиболее опасным для человека, что обусловлено их способностью накапливаться в организме, приводя к развитию различных заболеваний. Содержание тяжелых металлов в пищевых продуктах (в зависимости от продукта) не должно превышать 0,01–10,0 мг/кг для свинца, 0,003–2,0 мг/кг для кадмия и 0,001–0,1 мг/кг для ртути, соответственно [1]. Таким образом, определение содержания этих веществ в продуктах питания является неоспоримо важной аналитической задачей.

Среди множества инструментальных методов анализа, разработанных для определения тяжелых металлов в продуктах питания, наиболее часто используемыми являются спектральные, в частности, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связной плазмой (АЭС-ИСП), позволяющая осуществлять экспрессное и одновременное количественное определение большого числа элементов.

Учитывая, что метод АЭС-ИСП предполагает проведение измерений преимущественно жидких проб, возникает необходимость осуществления пробоподготовки с целью перевода определяемых элементов в раствор – подходящую для анализа форму. С этой точки зрения, перспективным является проведение микроволновой пробоподготовки. Однако, несмотря на преимущества такой процедуры, использование концентрированных кислотных смесей для осуществления микроволнового разложения пробы нередко способствует повышению солевого фона образующегося раствора, поэтому возникает необходимость в его разбавлении перед проведением анализа, что нежелательно в связи с низким содержанием определяемых веществ в некоторых продуктах питания. Одним из вариантов решения описанной проблемы является концентрирование аналитов из раствора, полу-

ченного после микроволновой минерализации пробы. Стоит отметить, что на сегодняшний день большое внимание уделяется экстракционным подходам, среди которых наиболее распространенным вариантом является жидкостно-жидкостная экстракция, в качестве экстрагентов для которой в последнее время широко применяются глубокие эвтектические растворители (ГЭР). Несмотря на эффективность таких растворителей для экстракции органических аналитов, в литературе представлено лишь несколько работ, посвященных извлечению металлов.

В настоящей работе впервые предложен и охарактеризован новый гидрофобный ГЭР на основе тионалида и природного терпеноида – тимола, выступающий, с одной стороны, в качестве хелатообразующего агента, с другой – экстрагента, для выделения тяжелых металлов из водного раствора, полученного после микроволнового разложения пробы. Процедура анализа заключается в предварительном нанесении экстрагента на твердофазный носитель, пропускании водного раствора определяемых веществ через него с последующим их элюированием и количественном определении методом АЭС-ИСП. Стоит отметить, что такой вариант жидкостно-жидкостной экстракции способствует сокращению объема используемого экстрагента и, следовательно, увеличению коэффициентов концентрирования аналитов, что, в свою очередь, позволяет проводить определение свинца, кадмия и ртути в продуктах питания с низким их содержанием. В ходе работы изучены и оптимизированы различные параметры, такие как состав глубокого эвтектического растворителя и условия выделения тяжелых металлов (рН, скорость пропускания и объем водного раствора, а также растворитель для последующего элюирования определяемых веществ).

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФИ 22-73-10039. Часть научных исследований выполнена в ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества».

Список литературы

1. СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов.

ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЕ АЛГОРИТМЫ И ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО АНАЛИЗА НЕПОЛЯРНЫХ МАТРИЦ

М. А. Мелесова, Д. О. Кирсанов, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов

Научный руководитель – к.х.н., профессор А. Ю. Шишов

Санкт-Петербургский государственный университет

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

st077073@student.spbu.ru

В последнее время растет интерес к созданию экологически безопасных и устойчивых процессов химического анализа. Это становится возможным при использовании как экологически безопасных экстрагентов и растворителей, таких как глубокие эвтектические растворители, так и за счет использования методов многомерной градуировки. Такие подходы позволяют с наименьшими затратами оптимизировать процессы экстракции и детектирования аналитов, в том числе для реализации многокомпонентного анализа. В силу того, что эвтектические растворители недавно появились в аналитической химии, в литературе предложено всего несколько подходов, комбинации хемометрических алгоритмов и данных растворителей. С точки зрения инструментальных методов, спектральные методы, в том числе ИК-спектроскопия, являются одними из самых экологически безопасными. Таким образом, актуальной задачей современной зеленой аналитической химии является разработка новых способов экспрессного, эффективного и экологически безопасного многокомпонентного химического анализа с использованием ИК-спектроскопии.

В данной работе впервые демонстрируется возможность трёхкомпонентного анализа для определения метилового спирта, воды и глицерина в органических матрицах, таких как пищевые масла и биодизельное топливо. Сложный состав подобных объектов затрудняет прямой спектральный анализ, поэтому становится необходимой стадия пробоподготовки. Наиболее рас-

пространенным способом извлечения метанола, глицерина и воды является жидкостно-жидкостная экстракция, в качестве эффективных экстрагентов для которой в последнее время широко применяются глубокие эвтектические растворители.

Целью настоящей работы стала разработка простого, экспрессного, экологически безопасного способа определения метанола, глицерина и воды методом ИК-спектроскопии с предварительным микроэкстракционным извлечением аналитов в глубокий эвтектический растворитель. Количественный анализ проводится с помощью предварительно построенной хемометрической модели многомерной градуировки.

В ходе исследования были изучены и выбраны оптимальные значения таких параметров экстракционного процесса, как соотношение масс пробы и экстрагента и времени экстракции. Пределы обнаружения метанола, глицерина и воды в оптимальных условиях составили 100 мг/кг, 10 мг/кг и 30 мг/кг, соответственно, что оказывается ниже установленных норм для выбранных объектов. Среди преимуществ настоящего подхода можно выделить многокомпонентность, экспрессность, простоту и экологическую безопасность анализа.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10039. Часть научных исследований выполнена в ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава веществ».

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) В СИСТЕМЕ КИСЛЫЙ ВОДНЫЙ РАСТВОР – ЛЕГКОПЛАВКИЙ ЭКСТРАГЕНТ

К. Н. Мусатова, С. В. Темерев

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой техносферной
безопасности и аналитической химии С. В. Темерев

Алтайский государственный университет
musatova.ks.88@mail.ru

В настоящее время наиболее актуально использовать для разделения и концентрирования неорганических веществ экстракционные системы «водный раствор – расплав органического вещества». Для экстракции данного вида характерно существование легкоплавкого экстрагента в жидком виде до температуры кипения воды. После извлечения и охлаждения до комнатной температуры органическая фаза затвердевает и превращается в компактную массу, что позволяет легко разделить органическую и жидкую водную фазы. К таким системам относится вода – антипирин – ацетилсалициловая кислота. Данный легкоплавкий экстрагент применяют как для группового концентрирования, так и для индивидуального извлечения.

При выполнении практической части работы были определены условия для извлечения железа (III); приготовлен легкоплавкий экстрагент, адаптирована методика проведения экстракции и фотометрического определения железа (III) для данной системы.

По результатам фотометрического определения железа (III) в водной фазе, по методу «введено-найденно» находили концентрацию ионов перешедших в органическую фазу. Рассчитывали степень извлечения (R) и коэффициент распределения (D).

Из рассчитанных значений видно, что при заданных условиях, степень извлечения железа (III) составила от 80,7 до 85,5 %.

Экспериментальные результаты фотометрического анализа водной фазы модельных систем кислый водный раствор – легкоплавкий экстрагент свидетельствуют об эффективности применения ацетилсалицилата антипириния для индивидуального концентрирования Fe (III).

В работе обоснован выбор данной системы для извлечения железа (III) [1]. Легкоплавкий расплав обеспечивает высокую концентрацию реагентов, антипирин и аспирина и обладает необходимыми физико-химическими свойствами [2, 3].

Экспериментально показано на примере железа (III), что ацетил-салицилат антипириния проявляет типичные свойства основного реагента. Он присоединяет протоны к кислороду карбонильной группы в кислой среде, превращаясь в ониевый катион гидрофобного ассоциата с ацетилсалицилатом, извлекающий ацидокомплекс железа (III).

Количественные показатели извлечения железа (III) определены методом «введено-найденно» в водной фазе фотометрическим методом. Для визуализации введен в систему тиоционат-анион, что делает систему пригодной для тест контроля ионов железа. Расплав также перспективен в сочетании с рентгено-флуоресцентным методом анализа.

Таблица 1. Распределение ионов железа (III) между водным раствором и расплавом экстрагента

Введено, С Fe (III) мкг/мл	Найдено в ВФ, С Fe (III) мкг/мл	Осталось в ОФ, С Fe (III) мкг/мл	D	R, %
1,00	0,16	0,84	5,25	84,0
1,50	0,29	1,21	4,17	80,7
2,00	0,29	1,71	5,90	85,5
2,50	0,43	2,07	4,81	82,8
3,00	0,56	2,44	4,36	81,3

Список литературы

1. Петров Б.И., Леснов А.Е. Современное состояние экстракционного метода. – Пермь. Ун-т., 2018. – 356 с.
2. Пат. 2767313 Российская Федерация, МПК C22B 19/00. Легкоплавкий экстрагент и способ извлечения цинка (II) из кислых водных растворов / Темерев С.В., Егорова Л.С., Индюшкин И.В., Ганиман С.П., Колесникова Т.И. патентообладатель Алтайский гос ун-т. – № 2020135094; заявл. 26.10.2020; опубл. 17.03.2022, бюл. № 8. – 8 с.
3. Пат. 2637236 Российская Федерация, МПК C02F 1/26. Способ группового концентрирования из кислых растворов и разделения ионов элементов ионной жидкостью / Темерев С.В., Савакова Ю.П. патентообладатель Алтайский гос ун-т. – № 2020135094; заявл. 31.12.2015; опубл. 05.07.2017, бюл. № 34. – 12 с.

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА СЕНСОРАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА (III)

Ч. Р. Мухаметдинов, Ю. Б. Терес
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Р. А. Зильберг
 Уфимский университет науки и технологий
 chingizkhan.mukhametdinov@gmail.com

Разработка доступных, стабильных сенсоров с достаточной энантиоселективностью, являющихся главным компонентом вольтамперометрических методов анализа оптически активных веществ, открывает новые возможности к быстрому и качественному анализу энантиомеров [1].

Для проведения анализа в качестве рабочего электрода использовали пастовый электрод из графитированной термической сажи, модифицированной комплексами кобальта (III) ($\Lambda(R,R)$ -Co-1a, $\Lambda(R,R)$ -Co-1b, $\Delta(S,S)$ -Co-1a) и циклическими диаминами ((1R,2R)-chda, (1S,2S)-chda). Для оценки эффективности модификаторов в ка-

честве аналитов выбраны энантиомеры триптофана [2–3].

На рисунке 1 показана структура используемых модификаторов. Из представленных структур видно, что наличие структурного фрагмента 1,2-диаминоциклогексана в комплексе кобальта (III) обуславливает его оптическую активность. Так как и циклические диамины и комплексы кобальта обладают оптической активностью, то мы сравнили селективность сенсоров, модифицированных хиральными селекторами (рис. 1), по отношению к энантиомерам триптофана. Результаты полученные на сенсоре модифицированном $\Lambda(R,R)$ -Co-1a показал боль-

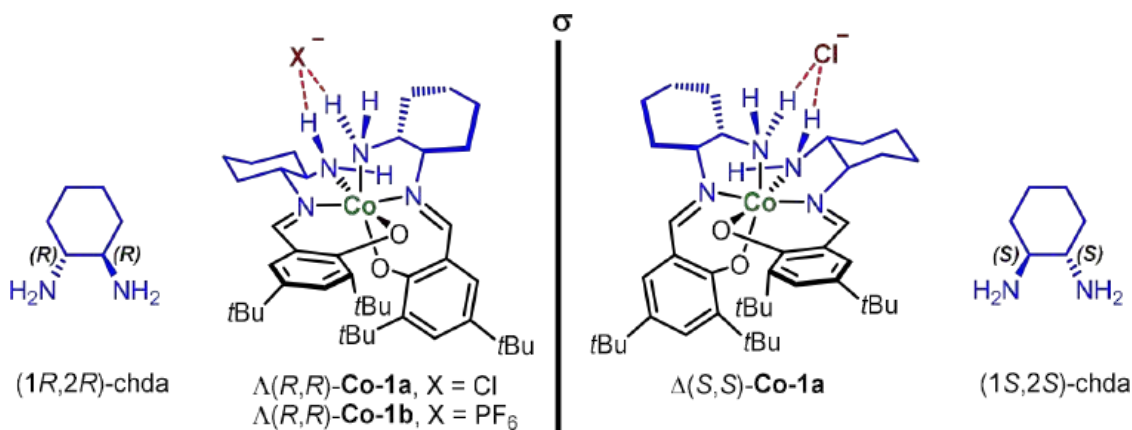


Рис. 1. Структура модификаторов

шую разницу в аналитических сигналах энантиомеров триптофана как по потенциалу окисления, так и по току пика: разность потенциалов окисления – 35 мВ и коэффициент селективности – 1,36 соответственно, поэтому в последующих исследованиях использовался данный сенсор.

С помощью 3s и 10s критериев были рассчитаны: $LOQ_{L-Trp} = 9,09 \cdot 10^{-7}$ $LOQ_{D-Trp} = 6,65 \cdot 10^{-7}$, $LOD_{L-Trp} = 2,73 \cdot 10^{-7}$ $LOD_{D-Trp} = 1,99 \cdot 10^{-7}$; линейный диапазон составил – $1,00 \cdot 10^{-6}$ до $5,00 \cdot 10^{-4}$ М.

Сенсор с хорошими аналитическими характеристиками позволяет определять энантиомеры триптофана в модельных растворах (Sr в модельном растворе – 5 %), таблетированной формы (Sr в таблетированной форме – 4,2 %), и

в биологических жидкостях (Sr в плазме крови – 5,4 %, в моче – 5,1 %).

Разработанный сенсор превосходит по своим характеристикам описанные ранее в литературе. Предложенный сенсор стабилен при хранении в течении 12 суток при 4 °С, что выделяет его среди сенсоров из литературных данных [4–8], которые проявляют свою эффективность лишь в течении 5–7 суток.

Благодарность Институту элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Лаборатории асимметрического катализа за предоставленные образцы.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ номер гранта. 23-23-00340; <https://rscf.ru/project/23-23-00340/>).

Список литературы

1. Maistrenko V.N., Zil'berg R.A. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 75. – № 12. – P. 1514–1526.
2. Zilberg R., Teres Y., Agliulin M., Vakulin I., Bulysheva E., Sycheva M., Maistrenko V. // *Electroanalysis*. – 2024. – 36. – e202300375. – <https://doi.org/10.1002/elan.202300>.
3. Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Загитова Л.Р. [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 193–204.
4. Sun Y.-X., Zhang D.-D., Sheng Y., Xu D., Zhang R. and Bradley M. // *Anal. Methods*. – 2021. – Vol. 13. – P. 2011–2020.
5. Lei P., Zhou Y., Zhang G., Zhang Y., Zhang C., Hong S., Yang Y., Dong C. and Shuang S. // *Talanta*. – 2019. – Vol. 195. – P. 306–312.
6. Zilberg R.A., Vakulin I.V., Teres Yu.B. [et al.] // *Chirality*. – 2022. – Vol. 34. – № 11. – P. 1472–1488.
7. Яркаяева Ю.А., Исламуратова Е.Н., Загитова Л.Р., Зильберг Р.А. [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2021. – Т. 76. – № 11. – С. 1038–1048.
8. Зильберг Р.А., Загитова Л.Р., Вакулин И.В. [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2021. – Т. 76. – № 12. – С. 1111–1122.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОФОБНЫХ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТОВ

Е. Р. Низов, А. Ю. Шишов

Научный руководитель – к.х.н., профессор Института химии СПбГУ А. Ю. Шишов

Санкт-Петербургский государственный университет

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

st076763@student.spbu.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – класс органических соединений, содержащих в своем составе два или более конденсированных ароматических кольца. Европейский Союз и Агентство по охране окружающей среды США (US EPA) включили ПАУ в список

приоритетных загрязнителей – некоторые представители этого класса считаются канцерогенами для человека, а их способность накапливаться в объектах окружающей среды представляет угрозу в том числе и для биоты. Понимание поведения ПАУ при попадании в различные при-

родные матрицы (например, в воду или почву), а также оценка их концентраций являются важными аналитическими задачами на сегодняшний день [1, 2].

Для определения ПАУ в природных объектах существуют аналитические процедуры, включающие пробоподготовку, которую чаще всего невозможно реализовать во внелабораторных условиях. Более того, в таких процедурах, как правило, используются токсичные растворители. При этом на этапе пробоподготовки не достигаются необходимые коэффициенты концентрирования, что снижает чувствительность анализа [3]. В настоящее время существует тенденция перехода к «зеленой» аналитической химии, поэтому актуальным является поиск новых безопасных экстракционных систем для извлечения ПАУ.

В рамках данной работы было предложено использование гидрофобного эвтектического растворителя (ГЭР) на основе ментола и гексанола, нанесенного на твердофазный носитель. Проба воды прокачивалась через твердофазный носитель с помощью ручного насоса на месте

пробоотбора, а затем аналиты элюировались в вials для последующего определения методом ВЭЖХ-ФЛ. Такая реализация эксперимента позволяет провести концентрирование аналитов из водной фазы в 400-500 раз без необходимости доставки больших объемов пробы в лабораторию. Предложенный способ является экспрессным (отбор и подготовка пробы занимают 15 минут), доступным и простым в реализации. При этом данный подход предполагает использование безопасных экстрагентов взамен классическим органическим растворителям. На этапе оптимизации были изучены следующие параметры: состав ГЭР, объем пробы, объем элюента, скорость пропускания пробы. Разработанная процедура была успешно опробована на реальных образцах природной воды. В оптимальных условиях предложенный способ позволяет определять ПАУ на уровне 10 нг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фонда РФФИ (22-73-10039). Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

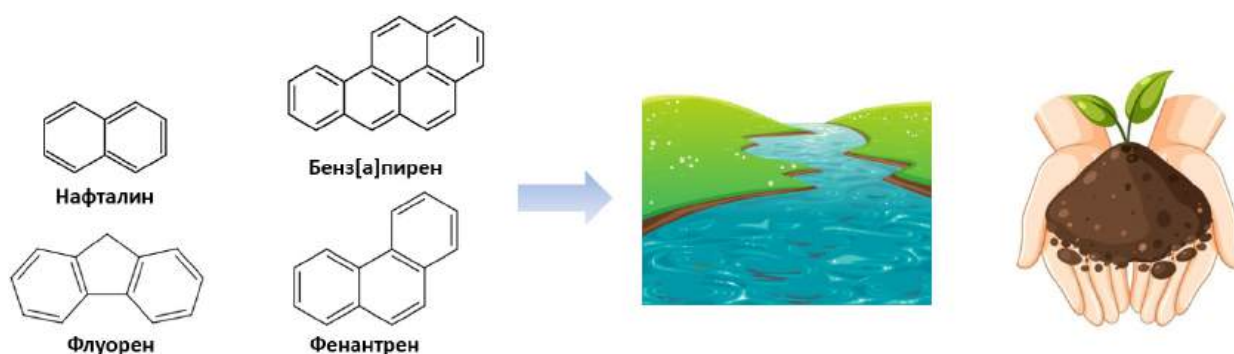


Рис. 1. Графический абстракт

Список литературы

1. Yang Z. et al. Human health risks estimations from polycyclic aromatic hydrocarbons in serum and their hydroxylated metabolites in paired urine samples // *Environ. Pollut.* – Vol. 290. – no. August, P. 117975. – 2021. – doi: 10.1016/j.envpol.2021.117975.
2. Mallah M.A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overview. – *Chemosphere.* – Vol. 296, no. October 2021, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133948.
3. Soursoy V. and Pic Y. Trends in Environmental Analytical Chemistry Revisiting the analytical determination of PAHs in environmental samples : An update on recent advances, vol. 37, no. January, 2023, doi: 10.1016/j.teac.2023.e00195.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО СЕНСОРА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АФЛАТОКСИНОВ В1 И М1

Е. Нурпейис, А. Ж. Ауелбекова

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

ФГАОУ ВО НИ ТПУ

ТПУ, Национальный исследовательский Томский политехнический университет
enlik.nurpeiis.94@mail.ru

Афлатоксин М1 представляет собой метаболит афлатоксина В1 – продукт жизнедеятельности микроскопических грибов *Aspergillus*.

В литературе приведены варианты совместного количественного измерения афлатоксинов В1 и М1, а также афлатоксинов В1, В2, G1, G2, М1 и охратоксина А методом ВЭЖХ [1, 2] с достаточно низкими пределами обнаружения для молока. Наряду с методом высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения этой группы афлатоксинов применяется масс-спектрометрия с использованием ультразвуковой экстракции. Этот метод показывает предел обнаружения до 0,05 мкг/кг, что позволяет расширить область применения этого метода для контроля пищевых продуктов [3]. Но несмотря на это, использование данных методов осложняется длительностью выполнения анализов и высокой его стоимостью из-за применения дорогостоящего оборудования и использования большого числа органических веществ. В последние десятилетия электрохимические методы контроля органических соединений, в том числе афлатоксинов, находят все большее применение за счет своих преимуществ: дешевизна оборудования, экспрессность и относительная автоматизация всего процесса. Но в публикациях для раздельного определения афлатоксинов В1 и М1 используются амперометрические и вольтамперометрические иммуносенсоры. При создании этих сенсоров используются различные малодоступные ферменты и наноматериалы для обеспечения чувствительности и селективности при измерении афлатоксинов. Анализ публикаций по международным базам данных показал, что на данный момент не существует публикаций по совместному вольтамперометрическому измерению афлатоксинов В1 и М1.

Целью данной работы являлась разработка высокочувствительного модифицированного сенсора для вольтамперометрического определения афлатоксинов В1 и М1

В работе применяли «Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА» (Россия), состоящий из электронного и измерительного блоков. В качестве индикаторного электрода использован модифицированный мезопористым углеродом стеклоуглеродный электрод (СУЭ), вспомогательным и электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (ХСЭ).

Окисление вещества на поверхности электрода и последующая блокировка поверхности во время окислительно-восстановительных процессов, требует обновление поверхности перед каждым исследованием, исходя из чего, использование поверхностного модификатора становится не целесообразным. Предложенный метод основывается на внесении разных массовых концентраций мезопористого углерода в процессе импрегнирования графита, что создаёт развитую поверхность и увеличивает чувствительность модифицированного графитового электрода. Проведены исследования по влиянию концентрации мезопористого углерода в смеси на аналитический сигнал афлатоксинов.

Вольтамперограммы электроокисления афлатоксинов В1 и М1 при совместном присут-

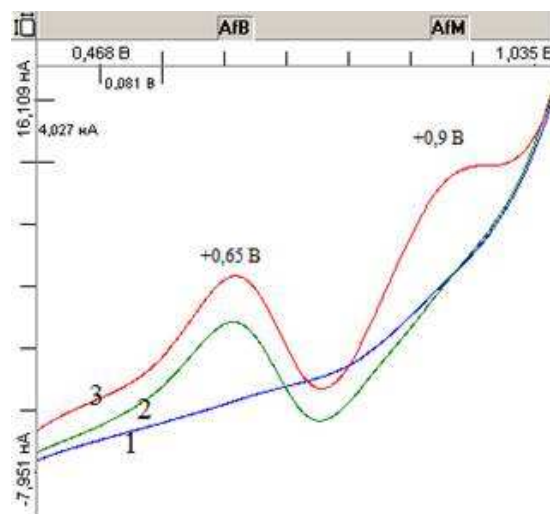


Рис. 1

ствии на модифицированном электрохимическом сенсоре:

1. Фоновый электролит – 0,1 М $C_6H_5O_7(NH_4)_3$;
2. $CaфВ1 = 2 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³; $CaфМ1 = 0$;
3. $CaфВ1 = 2 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³, $CaфМ1 = 2 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³.

Список литературы

1. Scaglioni P.T., Becker-Algeri T., Drunkler D., Badiale-Furlong E. // *Analytica Chimica Acta.* – 2014. – V. 829. – P. 68–74.
2. Oloyede Adejumo, Olusegun Atanda, Assunta Raiola, Yinka Somorin, Ranajit Bandyopadhyay, Alberto Ritieni. // *Food and Chemical Toxicology.* – 2013. – V. 56. – P. 171–177.
3. Fan S, Li Q, Sun L, Du Y, Xia J, Zhang Y. // *Food Addit Contam. Part A. Chem Anal Control Expo Risk Assess.* – 2015. – V. 32 (7). – P. 1175–1184.

ПЛЕНКИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

А. А. Павлова, К. А. Малеева

Научный руководитель – к.х.н., профессор (исследователь) Е. А. Смирнов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»
arinapavlova29@mail.ru

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) или рамановская спектроскопия является незаменимым аналитическим методом, получившим повсеместное применение: и в биомедицине [1], и в фармацевтике [2], и в криминалистике [3], и многих других отраслях. Уникальным свойством рамановской спектроскопии является идентификация веществ в области «отпечатков пальцев» ($650\text{--}1500\text{ см}^{-1}$), которая позволяет определить индивидуальные соединения в объектах сложного состава. Однако, у данной спектроскопии существует недостаток, а именно, слабая интенсивность рамановского сигнала.

Для увеличения интенсивности сигнала рамановского рассеяния был применен простой подход к самоорганизации наночастиц золота без функционализации или использования ковалентных линкернов, согласно методике, описанной в предыдущих исследованиях [4]. Синтез золотых наночастиц осуществляли с использованием классических методов Френса-Туркевича [5] и Парка [6]. В методе Парка для роста наночастиц синтезированных по способу Френса-Туркевича применялось мягкое восстановление аскорбиновой кислотой тетрахлороаурата (III) водорода в присутствии нитрата серебра ($AgNO_3$).

На рисунке представлены вольтамперограммы электроокисления афлатоксинов В1 и М1 на модифицированном электрохимическом сенсоре на выбранном фоновом электролите. Аналитические сигналы хорошо разделимы и воспроизведены.

Синтезированные коллоиды золота исследовали методами УФ-видимой спектроскопии, динамического светорассеяния (DLS), морфологию оценивали по сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопиям. Согласно данным спектроскопии в УФ-видимой области, обнаружено, что средний диаметр наночастиц составляет от 14 до 99 нм. По данным DLS средний размер находится в диапазоне от 21 до 96 нм, а дзета-потенциал составляет от -30 до -25 мВ, т. е. полученные коллоиды стабильны. АСМ и СЭМ позволили заметить равномерность покрытия подложек плотно упакованными сферическими наночастицами золота (на отдельных участках хорошо видна гексагональная упаковка сфер). Большая часть покрытия является монослойным, что согласуется с задачами данной работы.

Процесс самосборки наночастиц золота на границе раздела двух несмешивающихся фаз осуществляли согласно методике [4]. Для этого 1 мМ раствор тетратиафульвалена (ТТФ) в органической фазе смешивали с раствором наночастиц, что приводит к образованию непрерывной пленки золота на границе раздела фаз. Полученные сборки наночастиц золота способны к процессу самовосстановления после повторного диспергирования. Далее полученные пленки переносили на твердые подложки (ITO,

кремний, пластик и т. д.) методом сверху-вниз («аквапринт») для дальнейшего использовали в спектроскопии ГКР.

С целью исследования усиливающих свойств подложек использовали сорбцию красителя родамин 6Ж на поверхности подложек. Затем рассчитывали коэффициенты усиления (КУ) для подтверждения увеличения интенсивности сигнала рамановского рассеяния. На линиях 1508 см^{-1} и 1360 см^{-1} для наночастиц диаметром 17 нм КУ составил примерно $1,4 \cdot 10^3$, а для наночастиц золота с диаметром 72 нм около $1,2 \cdot 10^4$. Для успешного аналитического применения подложек, усиливающих рамановский сигнал, важно, чтобы они не только демонстрировали высокие КУ, но и сохраняли однород-

ность и линейность в широком диапазоне концентраций аналита, что также проверялось в данной работе.

Кроме того, полученные подложки обладают способностью неоднократного использования, поэтому их можно использовать после очистки в этаноле повторно для получения рамановских спектров молекул-аналитов.

Последующим развитием проекта будет повышение КУ и тестирование подложек на определение природных полифенольных соединений, а именно хлорогеновой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00206).

Список литературы

1. Krafft C., Popp J. // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2015. – 407. – 699–717.
2. Saleh T.A., Al-Shalalfeh M.M., Onawole A.T., Al-Saadi A.A. // *Vibrational Spectroscopy*. – 2017. – 90. – 96–103.
3. Izake E.L. // *Forensic science international*. – 2010. – 202. – 1–3. – 1–8.
4. Smirnov E., Scanlon M.D., Momotenko D., Vrabel H., Méndez M.A., Brevet P.F., Girault H.H. // *ACS nano*. – 2014. – 8. – 9. – 9471–9481.
5. Frens G. // *Nature physical science*. – 1973. – 241. – 20–22.
6. Park Y.K., Park S. // *Chemistry of Materials*. – 2008. – 20. – 2388–2393.

АЛКИЛПОЛИГЛЮКОЗИДЫ КАК АМФИФИЛЫ ДЛЯ МИЦЕЛЛЯРНО-ОПОСРЕДОВАННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕРБИЦИДОВ ИЗ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

К. В. Павлова, А. С. Почивалов, А. В. Булатов
Научный руководитель – к.х.н, ассистент А. С. Почивалов

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
Россия, Санкт-Петербург
kseniyap3101@gmail.com

Глифосат, глюфосинат аммония и аминометилфосфоновая кислота являются одними из наиболее опасных токсикантов для живых организмов. Чаще всего они содержатся в продуктах растительного происхождения, таких как фрукты, ягоды, овощи, зерновые продукты, и бобовые. Глифосат, глюфосинат аммония – широко используемые гербициды, применяемые в сельском хозяйстве для обработки огородных участков и полей [1]. Аминометилфосфоновая кислота является продуктом распада глифосата, а ее вредное воздействие на организм человека может быть в несколько раз сильнее самого глифосата. Гербициды могут вызывать у человека воспалительные заболевания кишечника, нару-

шение обмена веществ, а также могут обладать канцерогенным действием. В связи с этим в Российской Федерации установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) глифосата, глюфосината и аминометилфосфоновой кислоты в продуктах растительного происхождения: для зерновых культур ПДК глифосата находится на уровне 20 мг/кг, а для картофеля – 0,3 мг/кг [2]. Таким образом, разработка новых эффективных способов определения гербицидов в пищевых продуктах становится важной и актуальной задачей.

В настоящее время для определения гербицидов широко используются хроматографические методы анализа [3, 4]. На этапе пробопод-

готовки проводят экстрагирование соединений из твердофазных объектов с последующей дериватизацией и концентрированием. Зачастую существующие методики являются длительными и трудозатратными.

В данной работе предложен способ мицеллярно-опосредованного извлечения глифосата, глюфосината аммония и аминометилфосфоновой кислоты из твердофазной пробы пищевого продукта в раствор биоразлагаемого неионогенного поверхностно-активного вещества (алкилполиглюкозида) с последующей дериватизацией аналитов реагентом 9-флуоренилметилхлорформиадом в щелочном буферном растворе и получением более гидрофобных флуоресцирующих производных. Эффективное концентрирование гербицидов осуществляли с помощью метода

мицеллярной микроэкстракции, где в качестве инициатора фазового разделения выступала высшая карбоновая кислота. Глифосат, глюфосинат аммония и аминометилфосфоновую кислоту в фазе экстракта определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием (рис. 1).

В ходе исследований были подобраны оптимальные условия хроматографического разделения глифосата, глюфосината аммония и аминометилфосфоновой кислоты, продемонстрирована возможность проведения мицеллярной микроэкстракции дериватов аналитов в фазу супрамолекулярного растворителя на основе алкилполиглюкозида. Кроме того, были оптимизированы условия дериватизации исследуемых веществ в щелочном растворе.

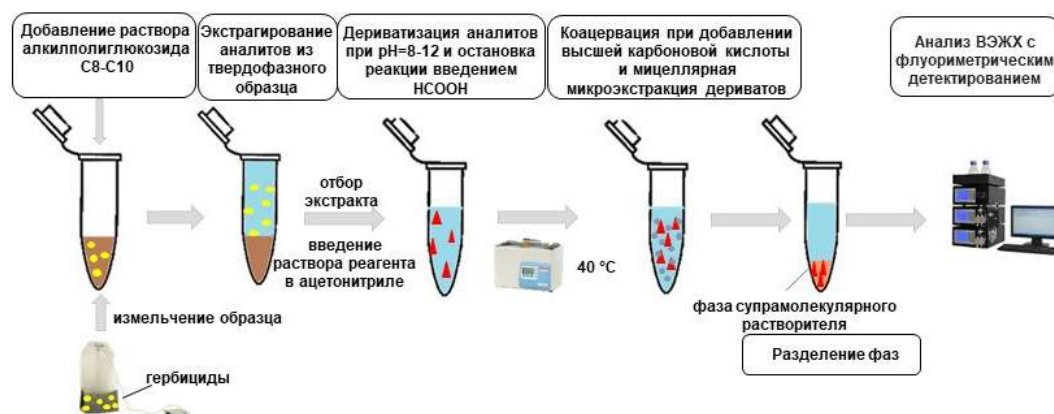


Рис. 1. Схематическое изображение этапов пробоподготовки

Список литературы

1. Soares D., Silva L., Duarte S., Pena A., Pereira A. // *Foods*. – 2021. – Vol. 10. – Issue 11. – 2785.
2. Приложение 15.1 к разделу 15 Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). «Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах».
3. Kataoka H., Ryu S., Sakiyama N., Makita M. // *J. Chromatogr. A*. – 1996. – Vol. 726. – Issue 1–2. – P. 253–258.
4. Marín J., Campillo N., Hernández-Córdoba M., Garrido I., Fenoll J., Viñas P. // *Anal. Methods*. – 2020. – Vol. 12. – Issue 15. – P. 2039–2045.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА МЕТОДОМ FARADAY ROTATIONAL SPECTROSCOPY (FRS) ПРИ ПОМОЩИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ЛАЗЕРНОГО ДИОДА С РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ

Д. М. Пластинина, П. В. Кошляков, Е. Н. Чесноков

Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией ЛФХ ИХКГ СО РАН Е. Н. Чесноков

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

d.plastinina@g.nsu.ru

Развитие время-разрешенных методов детектирования свободных радикалов играет основную роль в исследовании кинетики химических реакций. Свободные радикалы – химически высокоактивные частицы, которые служат промежуточными продуктами в процессах горения, атмосферных химических реакциях, и др. Свободные радикалы обладают как минимум одним неспаренным валентным электроном и, соответственно, магнитным моментом. Таким образом, колебательно-вращательный спектр свободных радикалов чувствителен к внешнему магнитному полю.

В данном исследовании для детектирования гидроксильного радикала ОН мы использовали высокочувствительный метод Faraday Rotational Spectroscopy (FRS), который основан на вращении плоскости поляризации лазерного излучения вследствие возникновения вращательного магнитного дихроизма на линиях поглощения парамагнитных молекул. С помощью этого метода были изучены такие парамагнитные молекулы, как NO [1], NO₂ [2], O₂ [3] и др.

Частота излучения лазерного диода с распределенной обратной связью (DFB) перестраивалась изменением температуры при помощи контроллера с элементами Пельтье. Для настройки лазера на линию поглощения ОН (6971,392 см⁻¹) использовались реперные линии водяного пара. Экспериментальная установка подробно описана в [4].

Гидроксильный радикал был получен в ходе быстрой реакции электронно-возбужденного атома кислорода с молекулой воды. Характерное время перехода электронно-возбужденных атомов кислорода в гидроксильный радикал в условиях эксперимента не превосходило 2 мкс. Время жизни свободных радикалов было определено реакциями диспропорционирования, а также диффузией радикалов в буферном газе (гелии) к стенкам кюветы.

Для гидроксильного радикала наблюдались сигналы поглощения величины порядка 10⁻³. Сечение поглощения на этой линии известно (5•10⁻¹⁹ см²), что позволило определять концентрацию ОН. Время жизни радикалов ≈ 10⁻³ сек.

Для изучения явления поворота плоскости поляризации в магнитном поле были использованы два поляризатора, помещенные перед кюветой с реагентами и за ней. Поляризаторы были переведены в скрещенное положение, что позволило определить временную зависимость угла поворота плоскости поляризации.

Исследование показало, что использование DFB лазерного диода с рабочей длиной волны 1434 нм делает возможным детектирование гидроксильного радикала при малых концентрациях (10⁻⁷ моль/л) с достаточно высокой чувствительностью, что особенно применимо для кинетических измерений. Высокая чувствительность обусловлена характеристиками DFB лазерного диода, шум сигнала которого составил $\Delta I/I \approx 2 \cdot 10^{-5}$. Пересчетом величины шума с использованием сечения поглощения 5,6•10⁻¹⁹ см² найдена чувствительность детектирования гидроксильного радикала: 1,3•10¹² см⁻³ при временном разрешении 10⁻⁶ с. При тех же условиях легко определить поворот плоскости поляризации в продольном магнитном поле. Наблюдался угол поворота 10⁻³ при гидроксильной концентрации 5•10¹³ см⁻³ и магнитном поле 200 Гс. Оптимизация экспериментальных условий для метода Faraday Rotation Spectroscopy в перспективе улучшит чувствительность как минимум на порядок величины и, соответственно, позволит измерять и меньшие углы поворота плоскости поляризации. Таким образом, открывается возможность детектирования в близкой к изученному перестраиваемому диапазону области и других свободных радикалов, участвующих в процессах горения (НО₂, СН₃, Н₂С, и др.).

Работа выполнена при спонсировании РНФ, номер гранта 19-73-20060.

Список литературы

1. Lewicki R. et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2009. – Vol. 106. – P. 31.
2. Cao Y., Liu K., Wang R., Gao X., Kang R., Fang Y., Chen W. // *Analytical Chemistry*. – 2023. – Vol. 95. – P. 1680–1685.
3. Brumfield B., Wysocki G. // *Optics Express*. – 2012. – Vol. 20. – P. 29727–29742.
4. Plastinina D.M., Koshlyakov P.V., Chesnokov E.N. // *High Energy Chemistry*. – 2023. – Vol. 57. – Suppl. 3. – P. S455–S459.

ВЛИЯНИЕ ДЕРИВАТИЗАЦИИ И СПОСОБА ИОНИЗАЦИИ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГОРМОНОВ СТРЕССА В СЛЮНЕ ЧЕЛОВЕКА

В. К. Плева, Д. А. Вишенкова, П. Б. Глаговский
Научный руководитель – к.х.н. К. А. Леонов

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047 Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
pleva.viktoria@gmail.com

Гормоны стресса, включая кортизол и де-гидроэпиандростерон (ДГЭА) (рисунок 1), являются биохимическими маркерами, вырабатываемыми организмом в ответ на стрессовые ситуации. Они играют важную роль в адаптационном ответе организма на стресс и регулируют функции множества систем, включая иммунную, энергетическую и нервную системы. Гормоны стресса помогают организму мобилизовать энергию, необходимую для управления напряжением.

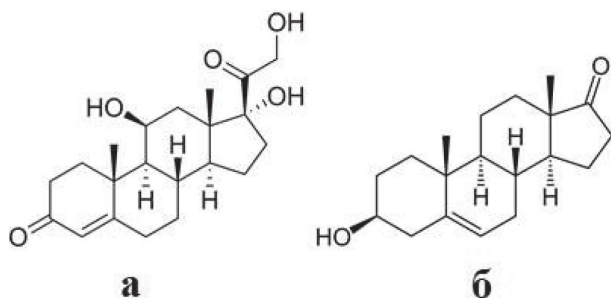


Рис. 1. Структурные формулы кортизола (а) и ДГЭА (б)

Определение уровней гормонов стресса является актуальным в научном контексте для расширения наших знаний о стрессовой адаптации и ее влиянии на здоровье и болезни, а также в клинической практике для предоставления более точных и индивидуализированных подходов к управлению стрессом и прогнозированию его последствий [1].

Для количественного определения кортизола и ДГЭА в слюне человека выбран метод ВЭЖХ/МС в связи с высокой селективностью и чувствительностью. Хромато-масс-спектрометрический анализ позволяет экспрессно и с высокой точностью индивидуально определить следовые количества кортизола и ДГЭА в слюне человека [2].

Целью настоящего исследования являлась оценка влияния способа ионизации на масс-спектрометрическое поведение исследуемых веществ, влияния дериватизации в ходе пробоподготовки на чувствительность их определения, выбор оптимальных условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования для высокочувствительной регистрации целевых компонентов в слюне человека.

В ходе экспериментальной работы испытаны различные приемы пробоподготовки для извлечения гормонов стресса из биологической среды – жидкостно-жидкостная экстракция, осаждение компонентов матрицы, дериватизация, твердофазная экстракция, а также различные способы масс-спектрометрической ионизации аналитов – электрораспылительная ионизация и химическая ионизация при атмосферном давлении. Проведено экспериментальное сравнение предлагаемых способов ионизации с электронным ударом в методе газовой хромато-масс-спектрометрии. В качестве дериватирующих агентов апробированы различные производные гидроксиламина и дансил-хлорид.

В процессе разработки условий пробоподготовки для эффективного извлечения аналитов из биоматериала оптимизированы следующие параметры: тип и объем растворителя, объемы вспомогательных реагентов, скорость и время перемешивания, температура, pH среды.

Для достижения минимального предела определения соединений оптимизированы хромато-масс-спектрометрические условия, оценено влияние значений напряжений на различных

участках ионного пути, состава растворителя образца и наличия ионизирующих добавок на интенсивность отклика исследуемых веществ.

Выбраны оптимальные условия количественного определения кортизола и ДГЭА в слюне человека, разработана экспрессная (2 мин) и высокочувствительная (10 пг/мл) методика анализа для достоверной и своевременной оценки гормонов стресса в рамках клинической диагностики.

Список литературы

1. Козлов А.И., Козлова М.А. Кортизол как маркер стресса // *Физиология человека*. – 2014. – Т. 40. – № 2. – С. 123–136.
2. Keski Rahkonen P., Huhtinen K., Poutanen M., Auriola S. // *J. Steroid. Biochem. Mol. Biol.* – 2011. – Vol. 127 (3–5). – P. 396–404.

МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

А. С. Почивалов, Ю. О. Лодянов, Р. М. Шевалёв, А. В. Булатов

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии
a.pochivalov@spbu.ru

Применение поверхностно-активных веществ является одним из способов замены токсичных органических растворителей в химическом анализе. В этой связи перспективными являются супрамолекулярные растворители, которые представляют собой фазы, обогащенные поверхностно-активным веществом (ПАВ), и образуются в результате двух процессов: агрегации амфифилов при превышении критической концентрации мицеллообразования и коацервации [1]. В ходе коацервации происходит укрупнение супрамолекулярных агрегатов, что приводит к фазовому разделению. Чаще всего она индуцируется добавлением дегидратирующих компонентов, таких как соли, спирты, либо изменением pH или температуры. Экстрагенты данного класса нашли обширное применение в жидкостной микроэкстракции для извлечения аналитов различной природы из сложных по составу объектов за счет наличия областей разной полярности и определенных функциональных групп, обеспечивающих разнообразные взаимодействия с аналитами. Свойства таких экстрагентов легко варьировать путем выбора амфифила, дисперсионной среды, агента коа-

цервации, поэтому их относят к группе дизайнерских растворителей.

Недавно в литературе была показана возможность применения ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в молекулярной форме как амфифила для образования супрамолекулярного растворителя в смеси водной пробы (чайного напитка) и тетрагидрофурана с целью выделения и концентрирования пестицидов для их последующего хроматографического определения [2]. Однако ди(2-этилгексил)фосфорная кислота содержит ионизируемую гидрофильную фосфатную группу, что позволяет получить двухцепочечное анионное ПАВ. В данной работе было впервые установлено, что при введении растворов электролитов (хлорида, сульфата, ацетата, карбоната или фосфата натрия) в растворы ди(2-этилгексил)фосфата натрия или аммония, полученные при смешении щелочного раствора пробы и кислоты, происходит образование фазы супрамолекулярного растворителя за счет дегидратации мицелл в присутствии ионов электролитов. Выявлено, что в случае карбоната и фосфата натрия введение раствора основания не требуется, так как для перевода фосфорорга-

нической кислоты в анионную форму достаточной щелочной среды, обусловленной гидролизом данных солей по аниону. В ходе исследований изучены физико-химические свойства полученных супрамолекулярных растворителей (плотность, вязкость, pH) и получены фазовые диаграммы трехкомпонентных систем (амфифил/агент коацервации/вода). Данные экстракционные системы были исследованы для выделения лекарственных веществ или их производных из проб биологических жидкостей. Для спектрофотометрического определения антипирина в слюне проводили дериватизацию в присутствии серной кислоты и нитрита натрия с последующим микроэкстракционным извлечением окрашенного производного в супрамолекулярный растворитель на основе ди(2-этилгексил)фосфата натрия при введении в пробу фосфорорганической кислоты и раствора карбоната натрия (рисунок 1).

Возможности экстрагента на основе ди(2-этилгексил)фосфата аммония были продемонстрированы при определении фторхинолонов (офлоксацина и моксифлоксацина) в моче методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. При этом в пробу мочи добавляли раствор амми-

ака и фосфорорганическую кислоту с образованием изотропного раствора, а фазовое разделение инициировали введением раствора хлорида натрия. Для каждого из способов были изучены закономерности микроэкстракционного извлечения аналитов или их производных и найдены наиболее подходящие условия пробоподготовки. На завершающем этапе работы была проведена валидация разработанных способов анализа биологических жидкостей, включая анализ реальных объектов.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду № 23-73-01266, (<https://rscf.ru/project/23-73-01266/>).

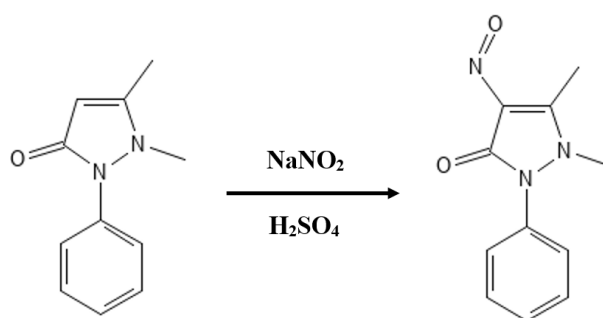


Рис. 1. Структурные формулы кортизола (а) и ДГЭА (б)

Список литературы

1. Vakh C., Koronkiewicz S. // *Trends Anal. Chem.* – 2023. – V. 165. – 117143.
2. Pekkaya S., Yıldız E., Çabuk H. // *Anal. Lett.* – 2023. – V. 56. – № 14. – P. 2329–2345.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОДОЗОВОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ TiNi СПЛАВОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В. О. Семин, Ф. А. Дьяченко, М. Г. Остапенко, С. И. Южакова
Научный руководитель – д.ф.-м.н., г.н.с. ЛМПиН ИФПМ СО РАН Л. Л. Мейснер

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
viktor.semin.tsk@gmail.com

Одним из способов повышения физических и биологических свойств титановых сплавов является модификация тонких (≤ 10 мкм) поверхностных слоев данных материалов ионными пучками с энергией от 30 до 100 кэВ. Метод высокодозовой ионной имплантации ранее был применен к сплавам никелида титана для модификации химического состава, структурно-фазовых состояний и электрохимических свойств поверхностных слоев [1, 2]. Медицин-

ское применение сверхэластичных TiNi сплавов сопряжено с рисками выхода токсичных ионов никеля из внутреннего объема и образованием продуктов коррозии при длительной выдержке в физиологических жидкостях. Разработка способов поверхностного легирования TiNi сплавов открывает возможности для формирования безникелевых барьерных слоев и кратного повышения коррозионной стойкости в хлорид-содержащих растворах [2, 3]. При этом тонкая

структура оксидных слоев, формируемых после ионной модификации, остается малоизученным вопросом. Целью данной работы является оценка электрохимических свойств TiNi сплавов, модифицированных пучками ионов титана и ниобия, а также определение структуры и фазового состава оксидных слоев методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Материал для исследований – образцы в виде плоскопараллельных пластинок из сплава TiNi марки ТН1 (МАТЭК-СПФ, Россия) околоэвтаномного химического состава (масс. %): Ti (баланс)-55,75 Ni-0,035 O-0,02 C-0,003 N-0,001 H. Финишная обработка поверхности перед облучением включала в себя механическую шлифовку до зеркального блеска, электролитическую полировку в смеси концентрированных кислот $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HClO}_4 = 3:1$ объёмных частей при постоянном напряжении 20 В и максимальной плотности тока 1,0–1,2 А/см². Поверхность образцов после проведенных обработок считали исходной. Ионно-пучковую обработку проводили на установке Mevva-5.Ru (ИСЭ СО РАН, г. Томск) при максимальной дозе облучения $D \leq 10^{17}$ см⁻², ускоряющем напряжении 30 кВ и частоте следования импульсов 10 Гц. Модифицированные пучками ионов титана и ниобия образцы далее обозначены как Ti⁺/TiNi и Nb⁺/TiNi,

соответственно. Электрохимические эксперименты методами импедансной спектроскопии и вольтамперометрии проводили в 0,9 масс. % NaCl растворе с использованием трёхэлектродной ячейки по методике, описанной в работе [2]. Структуру ионно-модифицированных слоев исследовали методами ПЭМ на микроскопе JEM 2100 (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Импедансный спектр образца TiNi с исходной поверхностью (рис. 1а) в фоновом электролите представляет собой часть полуокружности в низкочастотной (< 1 Гц) области, а в области высоких частот (> 10 кГц) спектр описывается последовательной R-C цепочкой. Вид спектра говорит о том, что на фазовой границе «TiNi/электролит» осуществляются переносы зарядов. Электрохимическое поведение TiNi сплавов, подвергнутых ионно-пучковой обработке, отражает электропроводящие свойства формируемых на поверхности оксидных слоев, в состав которых входят оксиды основных металлов (Ti, Ni) и оксиды легирующего элемента (Nb). Вид кривых ЦВА (рис. 1б) свидетельствует о том, что при приложенных положительных потенциалах в растворе возникают фарадеевские токи с участием ионов никеля и электронов.

Работы выполнены по проекту РНФ 24-22-00080.

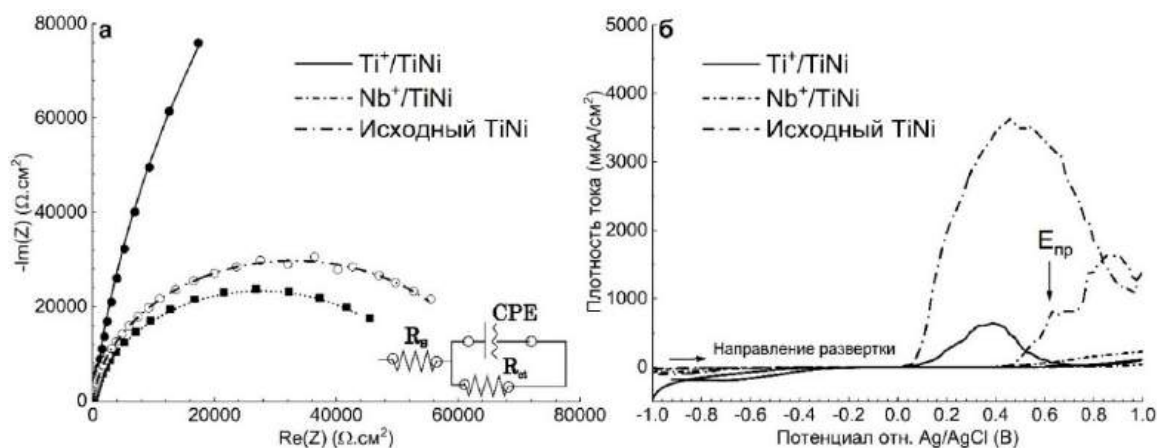


Рис. 1. Диаграммы Найквиста (а) образцов TiNi (с исходной поверхностью), Ti⁺/TiNi и Nb⁺/TiNi в 0,9 масс. % растворе NaCl и циклические вольтамперограммы (б) этих же образцов

Список литературы

1. Meisner L.L. // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 706094.
2. Семин В.О. // *Физика и химия обработки материалов*. – 2023. – № 6. – С. 5–23.
3. Псахье С.Г. // *Известия ТПУ*. – 2023. – Т. 321. – № 3. – С. 21–27.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ИХ ЭКСТРАГИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЛИЦЕРИНА КАК ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА В ПРОИЗВОДСТВЕ БИОТОПЛИВА

А. А. Смирнов, П. М. Кузьменко, А. А. Самаров, М. А. Тойкка

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

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР), заинтересовавшие учёных ещё два десятилетия назад [1], по-прежнему считаются одной из наиболее перспективных экологически чистых и экономически выгодных альтернатив традиционным летучим органическим растворителям и ионным жидкостям в химической технологии [2–3].

Применение ГЭР в процессах синтеза и очистки биотоплива в последнее время становится все более популярным предметом исследований [4–5]. В частности, ГЭР проявили себя как хорошие экстрагенты при удалении глицерина как побочного продукта при производстве биодизеля из природных масел [6–7].

В текущей работе изучено влияние ГЭР с различным соотношением компонентов ChCl (хлорида холина) и Gl (глицерин) на эффективность извлечения глицерина из ряда модельных систем, содержащих сложный эфир, метанол и глицерин в количестве 3:2:1 по молям, соответственно. В качестве сложных эфиров были взяты метилбутаноат, метилгексаноат, метилоктаноат, метилдеcanoат и метиллаурат. Для эксперимента были выбраны следующие соотношения: ChCl 1:1,8 Gl и ChCl 1:1,6 Gl . Для проведения эксперимента были приготовлены вышеупомянутые модельные системы, которые являются гетерогенными. После тщательного перемешивания и наступления фазового рав-

весия, органическую фазу анализировали методом ^1H ЯМР спектроскопии для определения количества растворенного метанола и глицерина в сложном эфире. Затем органическую фазу отделяли и смешивали с заранее приготовленным ГЭР. Далее смесь тщательно перемешивали (2 часа) и выстаивали при комнатной температуре до наступления фазового равновесия. В опубликованной нами работе ранее [8] была показана эффективность методики проведения подобных экспериментов. Количественный состав обеих фаз после экстракции проверяли методом ^1H ЯМР спектроскопии.

После анализа полученных экспериментальных данных было проведено сравнение данных об эффективности экстракции при соотношениях хлорида холина и глицерина в ГЭР 1:1,8 и 1:1,6. Было показано, что при недостатке глицерина в составе ГЭР, его экстракция из эфирной фазы немного увеличивается. При этом потеря эфира, уходящего в обогащенную ГЭР фазу, оказалась незначительной.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 20-73-10007, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10007/>). Аналитическая часть работы выполнена при помощи ресурсного центра «Магнитно-резонансные методы исследования» СПбГУ.

Список литературы

1. Abbott A., Boothby D., Capper G., Davies D., Rasheed R. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – № 29. – P. 9142–9147.
2. 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.
3. Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G.-J., Verpoorte R., Choi Y.H. // *Anal. Chim. Acta.* – 2013. – V. 766. – P. 61–68.
4. Kulshrestha A., Pancha I., Mishra S., Kumar A. // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V. 335. – 116264.
5. Makoś P., Shupek E., Gębicki J. // *J. Mol. Liq.* – 2020. – V. 308. – 113101.

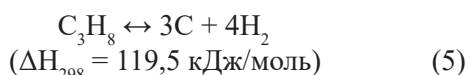
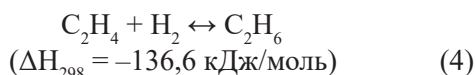
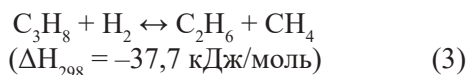
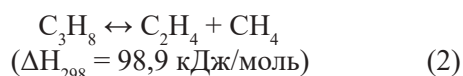
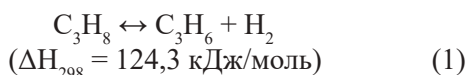
6. Abbott A., Cullis P., Gibson M., Harrisa R., Raven E. // *Green Chem.* – 2007. – V. 9. – P. 868–872.
7. Hayyan M., Mjalli F., Ali Hashim M., Al-Nashef I. // *Fuel Proc. Tech.* – 2010. – V. 91. – № 1. – P. 116–120.
8. Smirnov A., Golikova A., Toikka A., Samarov A., Toikka M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2023. – V. 62. – P. 586–597.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕНЫ МЕТАЛЛА ПОЗИЦИИ В НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ A_xB_yO_z В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ПРОПАНА

С. С. Смирнова, К. А. Серомлянова, М. М. Селиванова, Ю. М. Зайцева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. Б. Маркова

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»
1132236964@pfur.ru

Крекинг пропана является комплексным процессом, представляемый следующими реакциями:



К основной цели каталитического крекинга пропана относят смещение равновесия по уравнениям (1) и (2) к образованию промышленно важных олефинов: C_3H_6 и C_2H_4 [1]. Преобразование осуществляется с применением катализаторов на основе CrO_x или Pt-Sn , нанесенных на подложку Al_2O_3 . Тем не менее, стоит отметить, что хромсодержащие соединения, оказывают негативное влияние на живые организмы и экосистему в целом. Катализаторы, содержащие Pt, являются более безопасным и перспективным вариантом для применения в нефтегазовой промышленности, однако данная технология имеет ряд недостатков. К примеру, частицы Pt должны быть определенного размера, и необходимо использовать дополнительную очистку поверхности от углеродных отложений для обеспечения высокой каталитической активности и селек-

тивности по отношению к легким олефинам [2]. Высокая стоимость платиновых катализаторов является также основным недостатком в его использования. Итак, получение катализатора на основе Me_xO_y с применением инертного, высокопористого носителя является перспективной для исследования задачей.

В работе проанализирована активность каталитических систем на основе $\text{Pr}_x\text{B}_y\text{O}_z$. В процессе термического крекинга C_3H_8 образование продуктов начиналось при температуре больше 700°C , а при 750°C конверсия составила 2 %, однако при повышении до 800°C увеличивается до 20 % с получением в основном CH_4 и C_2H_6 . В присутствии исследуемых сложнооксидных катализаторов отмечено увеличение степени конверсии C_3H_8 до 90 % при 700°C для $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 1).

В дополнение к снижению температуры полупревращения, также происходит измене-

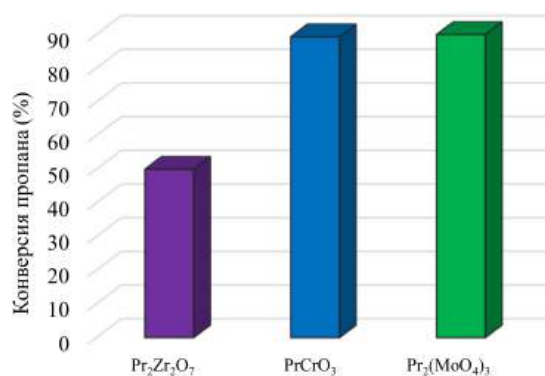


Рис. 1. Степень превращения C_3H_8 при оптимальной температуре крекинга

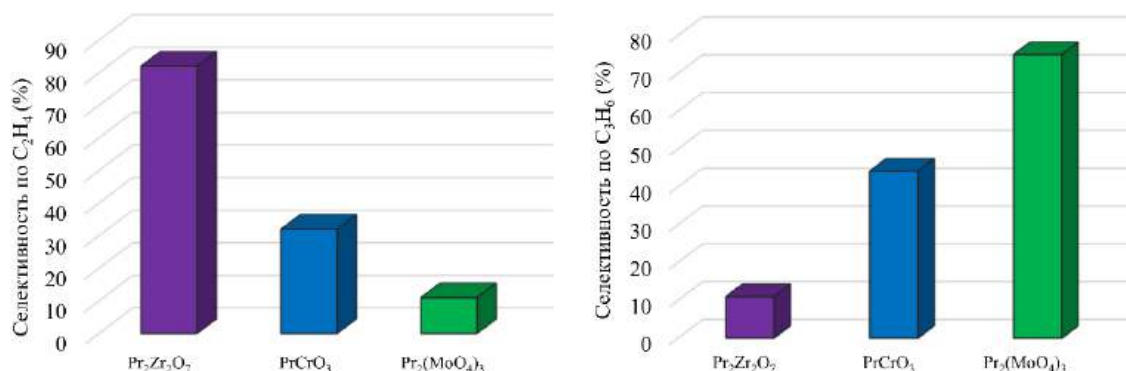


Рис. 2. Селективность по олефинам при оптимальной температуре крекинга

ние селективности по отношению к олефинам в сравнении с термокрекингом (рис. 2).

Таким образом, максимум выхода C₂H₄ принадлежит катализатору Pr₂Zr₂O₇. Селективность

по C₂H₄ составляет 82 % при температуре в 700 °С.

Список литературы

1. Markova E.B., Cherednichenko A.G., Smirnova S.S., Sheshko T.F., Kryuchkova T.A. // *Catalysts*. – 2023. – V. 13. – № 2. – P. 396–410.
2. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 10613–10653.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКТЕНИДИНА В ПОКРЫТИЯХ ИМПЛАНТОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ/УФ

А. В. Стрижова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР Е. В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
avs209@tpu.ru

Октенидин (октенидина дигидрохлорид, 1,1'-Декан-1,10-диилбис[*N*-октилпиридин-4(1*H*)-имина] дигидрохлорид) – является белым или практически белым мелкокристаллическим порошком. Содержит не менее 99,0 % и не более 101,0 % октенидина дигидрохлорида C₃₆H₆₂N₄•2HCl в пересчёте на сухое вещество. Очень хорошо растворим в метаноле и в метилхлориде, а также в 96 % спирте, однако он практически нерастворим в диметилформамиде [1].

Октенидин является поверхностно-активным веществом, антисептиком, который уничтожает как грамотрицательные, так и грамположительные бактерии. Так как октенидин обладает широким спектром действия против бактерий, его используют для предотвращения образования колоний бактерий на импланте и предотвращения возможных бактериальных инфекций, соответственно [2].

В литературе описано несколько методик определения октенидина, например, спектрофотометрические. Спектр поглощения 0,001 %-ного водного раствора октенидина дигидрохлорида в диапазоне длин волн 200–350 нм имеет максимумы при 212 и 281 нм и минимумы при 204 и 231 нм [1].

Хроматографические методики сочетают в себе преимущества хроматографического разделения со спектрофотометрическим, электрохимическим или иным способом детектирования разделенных компонентов. В свою очередь, используемая микроколоночная хроматография обладает целым рядом преимуществ: возможность экономии зачастую дорогих растворителей, объемы проб в 10–50 раз меньше, чем для стандартных колонок, более высокая чувствительность и т. д.

Целью нашего исследования является разработка методики определения октенидина ди-

гидрохлорида методом обращённо-фазовой хроматографии с УФ-детектированием (ОФ ВЭЖХ/УФ) в покрытиях имплантов на основе хитозана.

Испытания проводились на жидкостном хроматографе «Миличром А-02» (ЗАО ИХ «ЭкоНова», г. Новосибирск). Для хроматографирования взяли колонку ProntoSil-120-5-C18 AQ (размером 2,0×75 мм, 5,0 мкм).

Рабочие условия для определения октенидина методом ВЭЖХ/УФ были подобраны экспериментально: состав подвижной фазы (А – лимонный буфер (pH 2,35), В – метанол); режим элюирования: изократический 80 % В; темпера-

тура термостата: 35 °С; аналитическая длина волны УФ-детектора 280 нм; скорость потока 100 мкл/мин; время анализа 10 мин; объем вкола: 10 мкл.

Полученные результаты представлены на рисунке 2.

Полученная градуировочная кривая показала линейную зависимость во всем диапазоне концентраций, т. е. от 0,000625 мг/мл до 0,02 мг/мл. Подобренные хроматографические условия для определения октенидина дигидрохлорида можно рекомендовать для определения октенидина в покрытиях имплантов.

1,1'-Декан-1,10-диилбис[N-октилпиридин-4(1H)-имина] дигидрохлорид

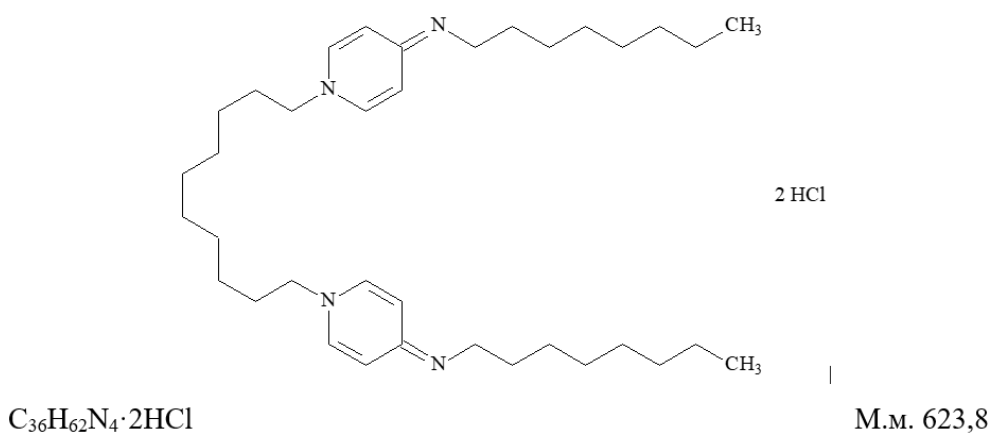


Рис. 1. Структурная формула октенидина дигидрохлорида [1]

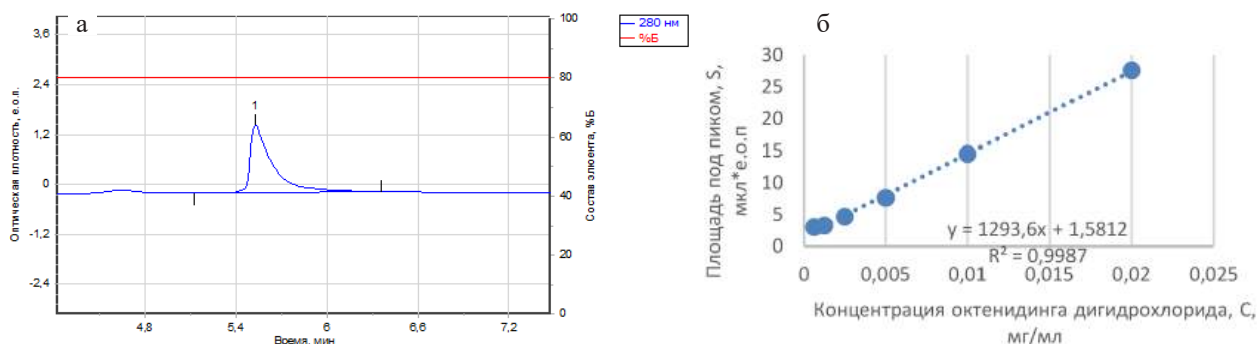


Рис. 2. Хроматографическое исследование октенидина гидрохлорида: а) хроматограмма раствора октенидина ($C = 0,02$ мг/мл); б) градуировочный график октенидина

Список литературы

1. Фармакопейная статья ФС-001625 «Октенидина дигидрохлорид» от 17.03.2017.
2. Чрескожное проникновение комбинации 0,1 % октенидина дигидрохлорида и 2 % 2-феноксиэтанола (октенисепт®) через

кожу разных видов *in vitro* / Stahl J, Braun M, Siebert J, Kietzmann M. // BMC Vet Res. – 2011. – Том. 7. – Ис. 44. – DOI: 10.1186/1746-6148-7-44.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ N-АЦЕТИЛ-L-ЦИСТЕИНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ АНОДНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А. А. Трапезоньян, А. В. Еркович
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. И. Липских

Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30

Окислительный стресс – это отрицательная реакция организма в ответ на большое количество свободных радикалов в организме при отсутствии (или недостатке) антиоксидантов. Наиболее опасным из известных свободных радикалов является гидроксильный радикал ($\text{OH}\cdot$), обладающий высокой реакционной способностью [1]. Время жизни $\text{OH}\cdot$ -радикалов не превышает 10^{-9} с, однако за это время они способны нанести существенный вред живому организму: окисляют белки, липиды и нуклеиновые кислоты; провоцируют раковые, сердечно-сосудистые и нейродегенеративные заболевания [2]. В связи с этим количественное определение $\text{OH}\cdot$ -радикалов является актуальной задачей для медицинских и аналитических исследований.

Электрохимический сенсор, разработанный в данной работе, представляет собой графитовый электрод, модифицированный золотом и самоорганизующимся монослоем N-ацетил-L-цистеина (NAC). Выбор модификатора обусловлен прямым антиоксидантным действием NAC, осуществляемым благодаря наличию SH-группы, которая позволяет инактивировать АФК [3].

Для генерации $\text{OH}\cdot$ использовался метод, основанный на разрушении пероксида водорода УФ-излучением. В результате того, что гидроксильные радикалы содержат неспаренные электроны и по сравнению с молекулами пероксида водорода обладают большей константой скоро-

сти реакции с N-ацетил-L-цистеином, они разрушают монослой NAC. Степень разрушения монослоя оценивалась с помощью метода анодной вольтамперометрии с применением окислительно-восстановительной метки $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Как показали контрольные эксперименты, ни перекись водорода, ни УФ-излучение по отдельности не оказывают влияния на разрушение NAC.

В ходе исследования удалось установить зависимость разрушения монослоя NAC от времени воздействия гидроксильных радикалов (от 30 до 1800 с) с концентрацией $5 \cdot 10^{-10}$ М. Оптимальным временем для проведения реакции является 600 с. После чего увеличение времени воздействия $\text{OH}\cdot$ -радикалов на монослой NAC не влияет на дальнейшую интенсивность его разрушения.

Далее была построена градуировочная зависимость разрушения монослоя NAC от концентрации гидроксильных радикалов ($\text{OH}\cdot$) в диапазоне от $2,5 \cdot 10^{-11}$ М до $8 \cdot 10^{-10}$ М при времени воздействия 600 с (рисунок 1).

Как видно из рисунка, зависимость является линейной во всем диапазоне концентраций. Полученные данные свидетельствуют о том, что разработанный сенсор может использоваться для анализа концентрации $\text{OH}\cdot$ -радикалов в биологических объектах (клеточных культурах или сыворотке крови), а также для оценки антиоксидантных свойств различных биологически

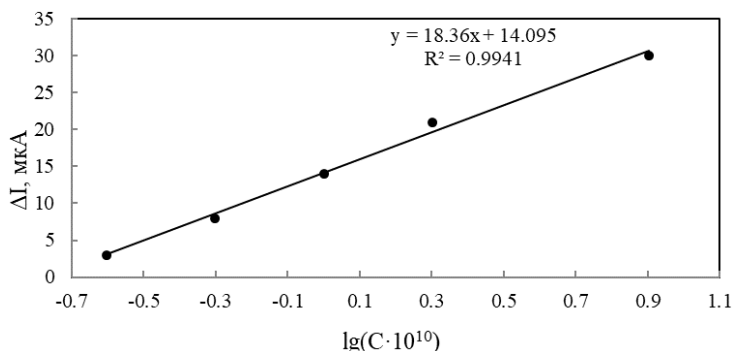


Рис. 1. Зависимость разрушения монослоя NAC от концентрации $\text{OH}\cdot$ -радикалов в диапазоне от $2,5 \cdot 10^{-11}$ М до $8 \cdot 10^{-10}$ М

активных веществ по отношению к гидроксильным радикалам.

Исследования выполнены за счет субсидии из федерального бюджета на финансовое обе-

спечение выполнения государственного задания, проект № FSWW-2023-0008.

Список литературы

1. Фархутдинова Л.М. // *Вестник Академии Наук РБ.* – 2015. – Т. 20. – № 1. – С. 42–49.
2. Dalle-Donne I. et al. // *Clin. Chem.* – 2006. – V. 52. – № 4. – P. 601–623.
3. Aruoma O.I., Halliwell B., Hoey B.M., Butler J. // *Free Radical Biology & Medicine.* – 1989. – V. 6. – № 6. – P. 593–597.

ПОЛИАЗУР – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ В СОСТАВЕ КОМПОЗИТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

А. С. Харькова, Т. В. Лаврова

ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет»

300012, г. Тула, пр. Ленина, 92

Anyuta_Zaytseva@mail.ru

В последние годы исследования в области биосенсоров вызывают огромный интерес в связи с их применением в клинической диагностике, фармацевтике, биомедицине и здравоохранении [1]. Биосенсоры успешно применяются для выявления заболеваний, профилактики, реабилитации и наблюдением за здоровьем пациентов вне больниц. Современным и эффективным подходом к детекции органических соединений является использование биосенсоров основанных на применении соединений, способных обратимо окисляться/восстанавливаться и взаимодействовать с активным центром фермента. Такой подход к созданию биосенсоров обеспечивает приемлемую чувствительность метода, короткое время анализа и возможность значительной миниатюризации биосенсорных систем. Органические полимеры с сопряженной системой π -связей, в которых электронная проводимость осуществляется за счет делокализованных электронов (единичный заряд в таких полимерах, как правило, делокализован по нескольким фрагментам полимерной цепи) являются наиболее перспективными кандидатами для создания электрохимических устройств. Цель исследования заключается в анализе электрохимических параметров редокс-активных полимеров, полученных методом электрополимеризации метиленового синего, бриллиантового крезилового синего, азура, феносафранина, для дальнейшего выбора полимеров для использования в составе биосенсорных систем.

Электрохимическая активность полимеров проявляется при потенциале катодного пика 0,05 В, анодного пика 0,17 В для полиметиленового синего; при потенциале катодного пика –0,27 В, анодного пика 0,04 В для полибриллиантового крезилового синего; при потенциале катодного пика 0,02 В, анодного пика 0,20 В для полиазура; при потенциале катодного пика –0,23 В, анодного пика 0,43 В для феносафранина. Методом ИК-спектроскопии идентифицированы химические структуры полученных полимеров. Для полибриллиантового крезилового синего, полифеносафранина и полиазура найдены характеристические полосы полимера в области $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ относящиеся к валентным колебаниям связи NH вторичной аминогруппы (ИК-спектр (полибриллиантовый крезильный синий, полифеносафранин; полиазур) (KBr), см^{-1} : 3436 ($\nu\text{N-H}$); 3434 ($\nu\text{N-H}$), 3430 ($\nu\text{N-H}$) соответственно), вероятно, процесс полимеризации протекает по связи NH. В структуре полиметиленового синего образуется четвертичные соединения азота, ковалентные связи которых не дают характерных полос поглощения. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии оценено локальное распределение элементов, входящих в состав полимеров: найдены все элементы, присутствующие в предполагаемой структуре полимеров.

Методом циклической вольтамперометрии были исследованы электрохимические свойства синтезированных полимеров. Установлено, что лимитирующей стадией переноса электрона на

электрод для полимеров на основе производных феназина является поверхностная реакция. Наибольшую гетерогенную константу переноса электронов имеет матрица на основе полиазура ($0,83 \pm 0,02$ см/с), которая по электрохимическим параметрам не уступает известным аналогам

[2–6]. Таким образом, полиазур является наилучшим кандидатом для дальнейшего формирования устройств для клинической диагностики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01220, <https://rscf.ru/project/23-73-01220/>.

Список литературы

1. Nemiwal M., Zhang T.C., Kumar D. // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2022. – Vol. 156. – № 110006.
2. Zhu Y., Qi Y., Xu M., Luo J. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – V. 661. – № 130908.
3. Oka K., Lofgren R., Emanuelsson R., Nishide H., Oyaizu K., Stromme M., Sjodin // *ChemElectroChem*. – 2020. – V. 7. – I. 15. – P. 3336–3340.
4. Weliwatte N.S., Simoska O., Powell D., Koh M., Grattieri M., Whittaker-Brooks M., Korzeniewski C., Mintee S.D. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2022. – V. 169. – I. 8. – № 085501.
5. Arlyapov V.A., Kharkova A.S., Abramova T.N., Kuznetsova L.S., Ilyukhina A.S., Zaitsev M.G., Machulin A.V., Reshetilov A.N. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2020. – V. 75. – P. 1189–1200.
6. Kuzin Y.I., Khadieva A.I., Padnya P.L., Khananov A., Kutyreva M., Stoikov I.I., Evtugyn G.A. // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 375. – № 137985.

СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ ЖЕЛТЫЙ «СОЛНЕЧНЫЙ ЗАКАТ» И НАТУРАЛЬНОГО КРАСИТЕЛЯ β -КАРОТИН В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА

Н. Н. Чаш-оол, Д. В. Меркулова

Научный руководитель – д.х.н., доцент С. Л. Дидух-Шадрин; д.х.н., профессор В. Н. Лосев

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

nadezhda_1711@mail.ru

Для улучшения цветовых качеств продуктов питания применяют как натуральные, так и синтетические красители. С технологической точки зрения натуральные красители обладают рядом недостатков по сравнению с синтетическими: низкой стойкостью к свету, к температурным воздействиям, к изменению pH среды. Но синтетические красители оказывают негативное воздействие на здоровье человека. В напитках и продуктах питания могут применяться одновременно красители природного и синтетического происхождения, в частности β -каротин (E160a) и «желтый солнечный закат» (E110), имеющие аналогичные спектроскопические характеристики, что создает трудность при их одновременном спектрофотометрическом определении. Поэтому целесообразно проводить их предварительное разделение. Для извлечения красителей из пищевых продуктов применяют экстракцион-

ные или сорбционные методы концентрирования. Сорбционное извлечение является одним из наиболее распространенных методов выделения синтетических пищевых красителей из сложных матриц. К преимуществам данного метода относятся: высокие коэффициенты концентрирования, хорошая селективность, простота проведения разделения.

В данной работе для сорбционного разделения в динамическом режиме синтетического пищевого красителя желтый «солнечный закат» и натурального пищевого красителя β -каротин предложено использовать индикаторные трубки, заполненные кремнеземом, модифицированным полигексаметиленгуанидином (SiO_2 -ПГМГ). Полигексаметиленгуанидин имеет в своем составе большое количество первичных и вторичных аминогрупп, обеспечивающих эффективное закрепление полиамина на поверхности SiO_2 и

создающих положительный заряд на поверхности SiO_2 -ПГМГ.

Для концентрирования и разделения красителей в динамическом режиме использовали индикаторные стеклянные трубки длиной 5 см и внутренним диаметром 2 мм, содержащие 0,1 г SiO_2 -ПГМГ. Высота слоя сорбента в трубке составляла 33 мм.

Разделение красителей E110 и E160a основано на различии в их строении: β -каротин - неполярное соединение, имеющее два концевых β -кольца, желтый «солнечный закат» относится к азокрасителям и имеет в своей структуре две отрицательно заряженные сульфогруппы, что обеспечивает его эффективное закрепление на поверхности SiO_2 -ПГМГ.

В динамическом режиме количественное извлечение обоих красителей с минимальной длиной окрашенной зоны слоя сорбента и наиболее контрастной границей окраски достигается при pH 1,0 и pH 5,0–5,5 и скорости потока раствора 1 мл/мин. В процессе извлечения красителей E110 и E160a сорбент SiO_2 -ПГМГ окрашивается в цвета, характерные для данных красителей в водных растворах. Длина окрашенной зоны сорбента в индикаторной трубке при концентрировании синтетического красителя E110 зависит от его концентрации в растворе и пропорционально увеличивается с ее увеличением.

Пищевые красители E110 и E160a применяют для создания или поддержания цвета продуктов питания, которые также содержат большое количество пищевых добавок – цитрат калия, бензойная кислота, лимонная кислота, аскорбиновая кислота, глюкоза. Наиболее контрастная граница окрашенной зоны сорбента после извлечения красителей наблюдается при их концентрировании из растворов с pH 1,0 в присутствии пищевых добавок с концентрацией, не превышающей 10 г/л.

В качестве десорбирующего раствора был использован этиловый спирт. Пропускание через индикаторную трубку 96 %-ного этилового спирта в воде сразу после концентрирования красителей из растворов при pH 1,0 приводит к количественной десорбции β -каротина с поверхности SiO_2 -ПГМГ и к частичной десорбции красителя E110 в виде его молекулярной формы. Для устранения десорбции красителя E110 перед десорбцией β -каротина этиловым спиртом через индикаторную трубку пропускали дистиллированную воду с pH 5,0–6,0.

Данный прием позволил количественно отделить синтетический краситель «желтый солнечный закат» от природного красителя β -каротина, ряда различных пищевых добавок и определить его содержание в напитках по длине окрашенной зоны сорбента в индикаторной трубке.

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДА (–)-ИЗОПУЛЕГОЛА В ЦЕЛЬНОЙ КРОВИ МЫШЕЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС С ЦЕЛЬЮ ИЗУЧЕНИЯ ИХ ФАРМАКОКИНЕТИКИ

А. М. Шабельникова^{1,2}, А. Д. Рогачев², Н. С. Ли-Жуланов², К. П. Волчо²
Научный руководитель – к.х.н., н.с. А. В. Ластовка²

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Новосибирский институт органической химии им Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9
a.shabelnikova@g.nsu.ru

Поиск и разработка новых соединений-лидеров, обладающих высокой фармакологической активностью и низкой токсичностью, остается актуальным междисциплинарным исследованием. В отделе медицинской химии НИОХ СО РАН были получены производные монотерпеноида (–)-изопулегола с рабочими шифрами Li-580 и Li-637 с действием на серотониновую систему

головного мозга. При введении препарата мышам в дозе всего 5 мг/кг наблюдалось снижение общей температуры тела животных на 4 и 6 °C для 580 и 637, соответственно.

С целью исследования фармакокинетических показателей, дозозависимого эффекта, а также влияния концентрации соединений в цельной крови животных на фармакологический

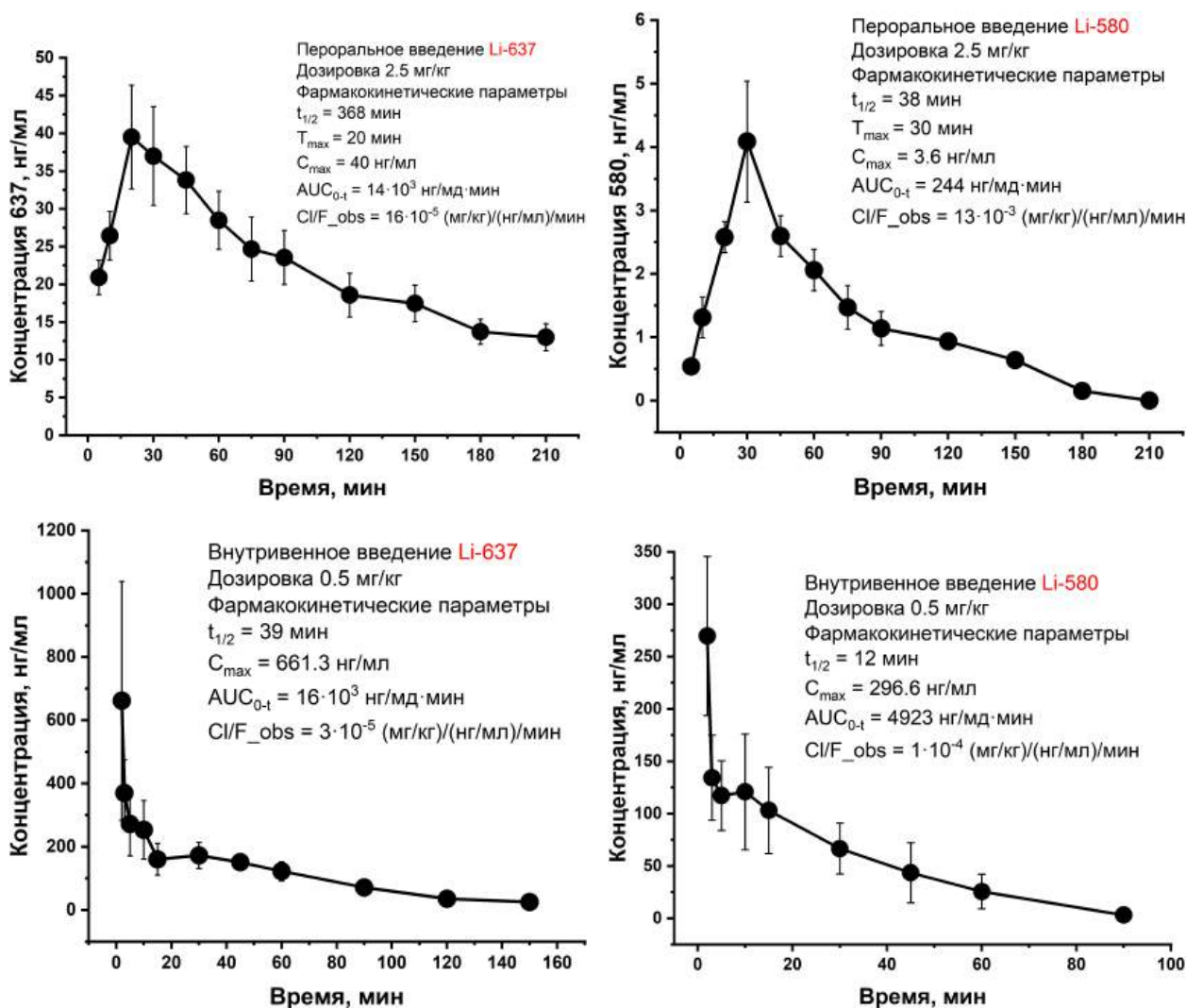


Рис. 1. Фармакокинетические кривые

эффект необходимо разработать и валидировать чувствительную и селективную аналитическую методику.

Образцы цельной крови обрабатывали методом осаждения белков раствором сульфата цинка и метанола в объемном соотношении 2:8. В качестве внутреннего стандарта использовали 2-адамантиламин гидрохлорид. Разделение и детектирование выполняли на жидкостном хроматографе LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония), оснащенный колонкой ProntoSil-120-5-C18 (Эконова, Россия), в сочетании с масс-спектрометром 3200 QTRAP (AB SCIEX, США). Подвижная фаза (ПФ) состояла из элюента А – 0,1 % водный раствор $HCOOH$ и элюента Б – 0,1 % метанольный раствор $HCOOH$. Скорость подачи ПФ – 0,25 мл/мин. Режим элюирования – гради-

ентный. Масс-спектр соединений получали при регистрации положительных ионов в режиме мониторинга множественных реакций.

Фармакологические испытания проводили при пероральном и внутривенном введении лекарственной формы (эмульсия 580/637 с твин-80) в дозировках 0,5, 2,5, 5 мг/кг. Препарат вводили самцам мышей, по 7 животных для каждого эксперимента. В каждую временную точку отбирали по два образца объемом 10 мкл и осаждали раствором сульфата цинка. После пробы анализировали на ВЭЖХ-МС/МС.

Фармакокинетические параметры, представленные на графиках, не противоречат фармакологическим тестам и подтверждают различие в гипотермической активности.

Подсекция 3.1 | Теоретические и прикладные аспекты фармации и биотехнологии

МЕТАБОЛОМНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЛЕТОЧНОГО ОТВЕТА НА ТЕРАГЕРЦОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Н. В. Басов^{1,2}, А. Д. Рогачев^{1,2}, Е. А. Бутикова^{2,3}, М. А. Сотникова², Е. В. Гайслер²,
В. М. Попик^{1,3}, Д. А. Коломеец³, И. А. Разумов^{3,4}, А. Г. Покровский²,
Н. Ф. Салахутдинов¹, В. В. Каныгин^{2,3}, Н. А. Винокуров³

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 9.

²Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Институт ядерной физики им. Будкера СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 11

⁴Институт цитологии и генетики СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 10
rogachev@nioch.nsc.ru

Метабономика – это концепция в биоаналитической химии, которая заключается в количественной оценке малых молекул в биологической системе. Эти молекулы массой менее 1,5 кДа могут присутствовать в любом физиологическом состоянии системы. Ранее мы разработали подход к таргетированному метаболомному скринингу методом ВЭЖХ-МС/МС с использованием монолитной колонки [1]. Этот подход позволяет проводить исследования клеточных линий и изучать их специфические реакции на химические и физические воздействия. В данной работе мы исследовали влияние терагерцового излучения на клетки меланомы человека SK-MEL-28. Клетки облучали на установке «Новосибирский лазер на свободных электронах» [2] (рис. 1) с частотой 2,3 ТГц в течение 10 и 45 минут. В качестве контроля выступали клетки, термостатированные при температуре облучения.

Чтобы изучить биологические эффекты ТГц на клеточные линии, был разработан протокол подготовки образцов клеток. В рамках исследования было проанализировано относительное содержание метаболитов в образцах клеток линий меланомы человека (SK-MEL-28) и мыши (B16). Выяснилось, что некоторые полярные метаболиты и липиды можно обнаружить в об-

разцах, полученных из 10 тыс. клеток, однако наиболее эффективный метаболомный скрининг можно провести для образцов, полученных из 500 тыс. клеток и более.

Метаболомный анализ клеток линии SK-MEL-28 показал, что воздействие ТГц излучения не вызывает значительных изменений в их выживаемости, согласно результатам как МТТ-теста (не более 15 % при облучении в течение 45 минут), так и клоногенного теста. В отличие от оказавшихся малоинформативными биологических тестов, метаболомный скрининг позволил выявить изменения в содержании значительного количества метаболитов в клетках. Эти метаболиты, среди прочего, связаны с путями метаболизма пуриновых и пиримидиновых азотистых оснований. Особенно заметные изменения были зафиксированы в содержании метаболитов, связанных с пуриновым метаболизмом. Анализ показал снижение уровня таких метаболитов, как АТФ, АДФ и АМФ, в зависимости от продолжительности воздействия. Одновременно с этим, было отмечено повышение содержания продуктов деградации нуклеотидов в клетках, таких как ксантин и гипоксантин, что подтверждает гипотезу ТГц-индуцированных изменений в энергетическом метаболизме. Так-

же существенные изменения были выявлены в структуре пиримидинового метаболизма.

Таким образом, в работе впервые был проведён скрининг метаболитов в биологических образцах, которые подверглись облучению ТГц. В результате были выявлены метаболические

изменения в клетках меланомы человека, вызванные терагерцовым излучением.

Работа выполнена на уникальной установке Новосибирский лазер на свободных электронах на базе ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» при поддержке гранта РНФ (Проект № 19-72-202).

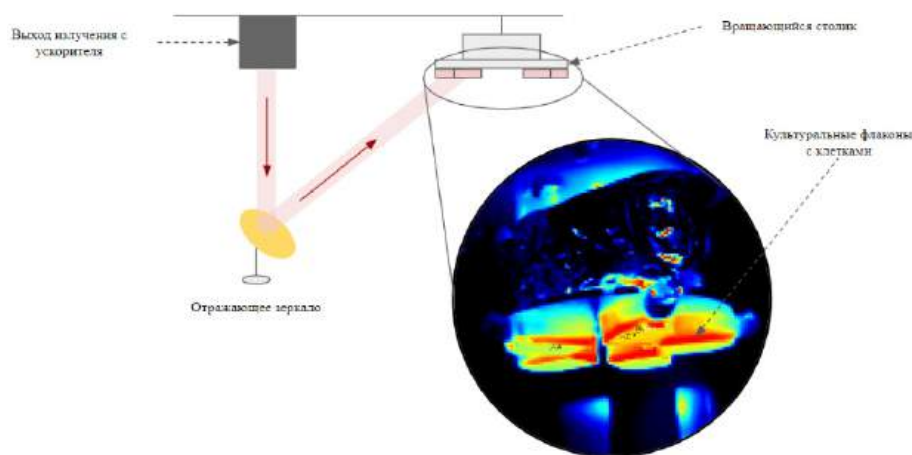


Рис. 1. Схема рабочей станции для облучения

Список литературы

1. Basov N.V., Rogachev A.D. et al. // *Talanta*. – 2024. – Vol. 267. – 125168.
2. Kulipanov G.N. et al. // *IEEE Trans Terahertz Sci Technol*. – 2015. – Vol. 5. – № 5.

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ В АНАЛИЗЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ: ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

А. Ю. Шишов

Санкт-Петербургский Государственный Университет
19504, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
andrey.shishov.rus@gmail.com

В данном докладе будут представлены перспективы применения нового типа экологически безопасных растворителей – глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в аспекте анализа и переработки лекарственного растительного сырья с целью определения и извлечения биологически активных веществ. ГЭР, как категория безопасных для окружающей среды и универсальных растворителей, в последнее время привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам и потенциалу использования в различных областях.

Предлагаемое исследование направлено на оценку возможностей и ограничений использования глубоких эвтектических растворителей

при анализе сырья лекарственных растений с целью повышения эффективности и надежности процессов экстракции. Возможности, предоставляемые ГЭР, заключаются в их способности предложить экологически безопасную альтернативу традиционным растворителям, уменьшая воздействие на окружающую среду. Индивидуализация свойств ГЭР также дает возможность настраивать их в соответствии с конкретными потребностями различных видов лекарственных растений, способствуя улучшению селективности и увеличению выхода экстракции.

В рамках этого исследования также рассматриваются ограничения, связанные с использованием ГЭР при анализе сырья лекарственных

растений. Будут обсуждаться такие проблемы, как потенциальное мешающее влияние матрицы ГЭР при проведении химического анализа, стабильность самих растворителей и проблемы масштабируемости, а также извлечения биологически активных веществ из экстрактов ГЭР. Также будет подчеркнута необходимость введения стандартизированных протоколов и дальнейших исследований для оптимизации методологий на основе ГЭР для конкретных матриц лекарственных растений. В целом, исследование глубоких эвтектических растворителей при анализе сырья лекарственных растений открывает широкие перспективы для продвижения эколо-

гически безопасных и устойчивых методов в фармацевтической и биологической промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 22-73-10039). Научные исследования выполнялись в ресурсных центрах научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники, Отдел прототипирования».

ЧТО ТАКОЕ «БОЛЕЗНЬ X» И ПРИ ЧЕМ ЗДЕСЬ ХИМИКИ?

О. И. Яровая, Н. Ф. Салахутдинов

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9
ooo@nioch.nsc.ru

Прошедшее столетие ознаменовалось многочисленными достижениями и инновациями, которые позволили повысить качество и увеличить продолжительность жизни людей во всем мире. Однако эти же достижения привели к резкому росту уязвимости к стремительно развивающимся вспышкам инфекционных заболеваний в результате увеличения численности и мобильности населения, изменения климата, усиления факторов взаимозависимости и воз-

никновения неравенств. Уничтожение тропических лесов расширило возможности передачи вирусов от диких животных к человеку [1]. Как было отмечено в 2019 году Советом по мониторингу глобальной готовности (СМГГ), патогенные микроорганизмы процветают в условиях нестабильности и отсутствия порядка. Пандемия COVID-19 доказала справедливость этого утверждения [2].

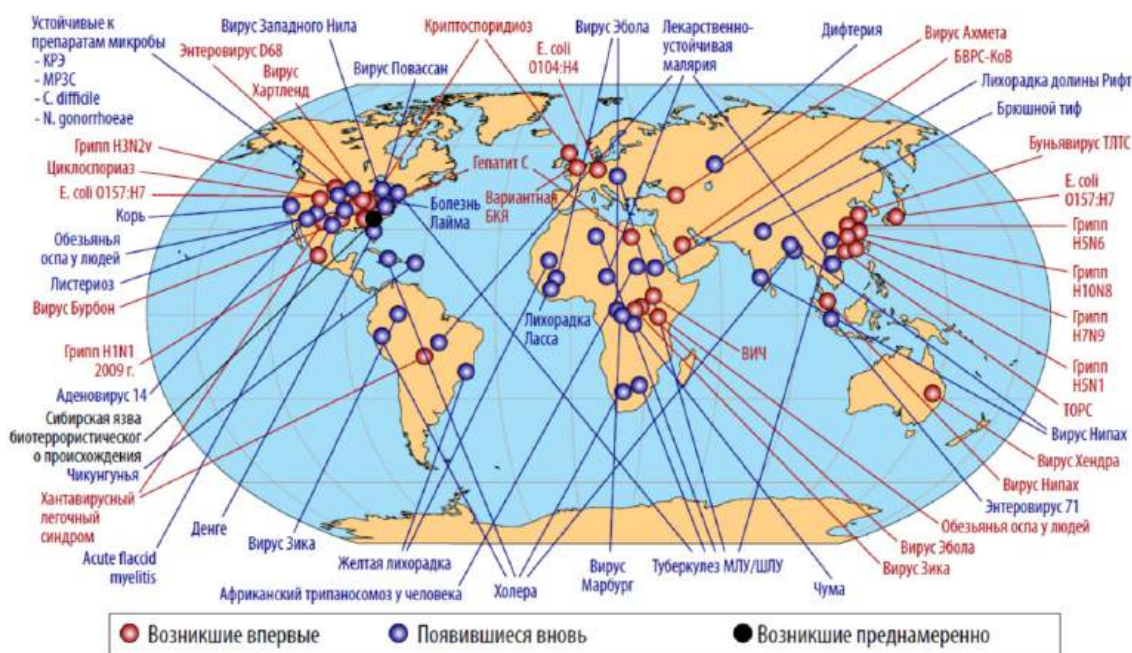


Рис. 1

Примеры возникновения и повторного появления болезней в мире.

Такие болезни с эпидемическим потенциалом, как грипп, тяжелый острый респираторный синдром (ТОРС), ближневосточный респираторный синдром (БВРС), Эбола, Зика, чума или желтая лихорадка, предвещают новую эпоху, в которой вспышки с масштабными последствиями и потенциально высокой скоростью распространения будут происходить все чаще, а подавлять их будет все труднее. «Болезнь X» – это крайне опасная инфекционная или вирусная болезнь, которая может возникнуть в будущем и привести к значительному количеству жертв. «Болезнь X» является отражением знаний о том, что серьезная международная эпидемия может быть вызвана патогеном, который в настоящее время неизвестен. В качестве вероятных инфекционных заболеваний, которые могут вызвать эпидемии или пандемии в настоящее время рассматриваются в первую очередь заболевания, вызванные вирусами различного типа. В первую очередь это могут быть вирусы гриппа; вирусы,

вызывающие геморрагические лихорадки – буньян и хантаан-вирусы, вирусы конго-крымской геморрагической лихорадки, филовирuses (Эбола и Марбург); вирусы Ласса, Нипах и Зика и т. д. Кроме того, на нашей планете существует великое множество малоизученных патогенов, которые могут быть опасны для человека. Современная медицинская химия и вирусология имеют в своем арсенале значительный набор так называемых «суррогатных» тест систем, позволяющих проводить скрининг потенциальных противовирусных агентов.

Никто не может предсказать, где и когда появится следующая болезнь X. И, тем не менее, будущая болезнь X уже существует и в какой-то момент перекинется от животных на людей и начнет распространяться в результате вспышки болезни. Новейшая история показывает, что вспышки возбудителей, способных вызвать тяжелые заболевания и смерть людей, становятся все более частыми, это подтверждает необходимость разработки противовирусных средств, обладающих широким спектром активности.

Список литературы

1. <https://www.who.int/ru/news/item/24-05-2018-who-and-world-bank-group-join-forces-to-strengthen-global-health-security>.
2. *Global Preparedness Monitoring Board. A world at risk: annual report on global preparedness for health emergencies. Geneva: World Health Organization; 2019. – Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.*

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ И ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕПЛОДОВОЙ ЧАСТИ ОБЛЕПИХИ

А. С. Батухтина, А. П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
asb81@tpu.ru

Исследование цитотоксичности необходимо для поиска соединений, используемых при разработке терапевтического средства, поражающего быстроделющиеся опухолевые клетки. В последних литературных источниках описаны данные о цитотоксической биологической активности экстрактов листьев и веток облепихи крушиновидной [1]. Ареал произрастания растительного сырья влияет на состав БАВ и, следовательно, биологическую активность.

Целью работы является оценка биологического действия сухих экстрактов вороха облепихи крушиновидной в зависимости от количественного содержания БАВ гидрофильного характера.

Объектом исследования выступала неплодовая часть облепихи крушиновидной, а именно высушенные листья и ветки, произрастающие на территории Алтайского края. Биологически активными веществами, обуславливающими антиоксидантную и цитотоксическую активность

исследуемого сырья, выступали гидролизуемые танины, также называемые дубильными веществами.

Сухие экстракты листьев и веток получали методом 3-х кратной водной экстракции с последующим высушиванием в лиофильной сушке в двух режимах: испарением под вакуумом в течение 4 ч 15 мин и методом возгонки под давлением в течение 15 ч сушили экстракт веток*.

Содержание дубильных веществ в экстрактах определяли титриметрическим методом согласно ОФС.1.5.3.0008.15 [2]. Сущность метода заключается в окислении фенольных групп KMnO_4 в присутствии индикатора реакции. Смесь сухого экстракта, разведенного в бидистиллированной воде, титруется с раствором индигосульфокислоты до золотисто-желтого окрашивания. Содержание дубильных веществ в полученных экстрактах, представлены в таблице 1.

Оценка цитотоксического действия была проведена на трех линиях опухолевых клеток: рак предстательной железы (РС-3), колоректальный рак (НСТ-116) и фибропласты (3T3L1). Инкубированные при 37 °С клетки засеивали в 96-луночные планшеты. Для изучения цитотоксичности готовился стоковый раствор образцов экстрактов с концентрацией 4000 мкг/мл, который добавляли к клеткам с получением конечных концентраций образцов в лунках 3–200 мкг/мл. После инкубации была проведена оценка жизнеспособности (%) клеток при помощи МТТ-теста [1].

Таким образом, было отмечено, что сухие экстракты оказывают цитотоксическое действие в максимальной концентрации 200 мкг/мл. Результат проведенного исследования показал, что выраженным цитотоксическим действием в отношении линии опухолевых клеток РС-3 обладает экстракт веток, что согласуется с наибольшим содержанием в нем дубильных веществ.

Таблица 1. Содержание дубильных веществ в сухих экстрактах в абсолютно сухом сырье в пересчете на танин

Объект исследования	Условия экстрагирования и сушки	Содержание дубильных веществ, %
Сухой экстракт листьев	2 ч, T = 60 °С, сушка 4 ч 15 мин	10,4 ± 1,0
Сухой экстракт веток	2 ч, T = 60 °С, сушка 4 ч 15 мин	25,6 ± 1,0
Сухой экстракт веток*	2 ч, T = 60 °С, сушка 15 ч	22,7 ± 1,1

Список литературы

1. Marciniak B., Kontek R. et al. Novel bioactive properties of low-polarity fractions from sea-buckthorn extracts (*Elaeagnus rhamnoides* (L.) A. Nelson) – (in vitro) // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. – 2021. – V. 135. – P. 111141.
2. Государственная фармакопея Российской Федерации ОФС.1.5.3.0008.15 Определение содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах.

ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ ТАРГЕТНЫХ РАДИОНУКЛИДНЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИАГНОСТИКИ ЭКСПРЕССИИ HER2 В ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЯХ

Р. Н. Варвашеня¹, А. С. Фоминых², Г. Е. Янович¹, А. А. Прач²

Научный руководитель – д.фарм.н., заведующий кафедрой фармацевтического анализа М. В. Белоусов

¹Сибирский государственный медицинский университет
Томск, Россия

²Томский политехнический университет
Томск, Россия
mr.varvashenya@mail.ru

Введение. Пациенты с опухолями с высокой гиперэкспрессией HER2 могут успешно лечиться анти-HER2-моноклональными антителами – трастузумабом и пертузумабом. Эти терапевтические средства обычно используются для лечения рака молочной железы и гастроэзофагеальной карциномы [1].

Молекулярная визуализация с использованием таргетной молекулы на основе ^{99m}Tc и каркасного белка DARPIn G3 является очень многообещающим подходом, учитывая низкую цену и доступность генераторов ^{99m}Tc, а также широкое использование камер ОФЭКТ и ОФЕКТ/КТ.

Цель. Исследование новых таргетных агентов на основе каркасного анти-HER2-белка DARPIn и ^{99m}Tc для применения в молекулярной диагностике онкологических заболеваний, для которых характерно наличие гиперэкспрессии онкомаркера – HER2.

Материалы и методы. Для оценки влияния различных хелаторов на биораспределение ^{99m}Tc-меченых DARPins, нами были исследованы варианты, содержащие хелаторы Глу-Глу-Глу-Цис, (G3-E₃C), Гли-Гли-Гли-Цис, (G3-G₃C), Гли-Гли-Гли-Сер-Цис, соединенным с С-концом DARPIn G3 через -(Гли-Гли-Гли-Сер)-линкер (G3-(G₃S)₃C).

Для проведения исследований *in vitro* использовали клеточные линии раковых клеток человека с различным уровнем экспрессии HER2/neu: SK-BR-3 > SKOV-3 > PC-3.

Так же были проведены исследования *in vivo* по оценки биораспределения (CD1) и таргетной специфичности (Nu/j) спустя 4 часа после инъекции исследуемого радиокомплекса. В качестве сравнения использовали экспериментальный препарат, прошедший первую стадию клинических исследований (HE)₃-G3 [2].

Для определения значимых различий (p < 0,05) использовали непарный двусторонний

t-тест или ANOVA анализ апостериорный с поправкой Бонферрони.

Результаты. Изучение специфичности *in vitro* всех вариантов показало, что все варианты обладают высоким уровнем специфичности и пропорционально уровню экспрессии HER2 в клетках.

Интернализация всех вариантов DARPins в SKOV-3 происходила достаточно медленно, что говорит об удерживаемом характере метки.

Оценка аффинности методом насыщения показала, что все варианты высокоаффинные к целевым рецепторам.

Вариант [^{99m}Tc]Tc-G3-E₃C был исключен из дальнейших оценок *in vivo*, так как показал неблагоприятно высокое поглощение печенью у мышей линии CD1.

Поглощение всех ^{99m}Tc-меченых DARPins в ксенотрансплантатах SKOV-3 у мышей линии Nu/j было значимо (p < 0,005) выше, чем в ксенотрансплантатах PC-3.

Заключение. Основываясь на результатах исследования, можно заключить, что таргетные агенты на основе каркасного белка DARPIn G3, меченного ^{99m}Tc в экспериментах *in vitro* продемонстрировали высокоаффинное и специфическое связывание с раковыми клетками человека с высокой HER2-экспрессией, специфическое накопление в HER2-экспрессирующих ксенотрансплантатах и благоприятное распределение в органах и тканях лабораторных животных.

В сравнении с клинически апробированным вариантом [^{99m}Tc]Tc-(HE)₃-G3 новые конструкции приближаются к нему по основным характеристикам и к тому же имеют существенно ниже поглощение в почках, что делает их перспективными не только для радионуклидной диагностики, но и таргетной терапии.

Список литературы

1. Giordano S.H., Temin S., Chandarlapaty S. et al. Systemic Therapy for Patients with Advanced Human Epidermal Growth Factor Receptor 2-Positive Breast Cancer: ASCO Clinical Practice Guideline Update. // J. Clin. Oncol. Off. J. Am. Soc. Clin. Oncol. – 2018. – № 36. – P. 2736–2740. – DOI: 10.1200/JCO.2018.79.2697.
2. Bragina O., Chernov V., Schulga A. et al. Phase I Trial of $^{99m}\text{Tc}-(\text{HE})_3\text{-G3}$, a DARPIn-Based Probe for Imaging of HER2 Expression in Breast Cancer. // J Nucl Med. – 2022. – 63 (4). – 528–535. – DOI: 10.2967/jnumed.121.262542.

РАЗРАБОТКА ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

П. Н. Галяпина, А. В. Еркович

Научный руководитель – ассистент ОХИ ИШПР А. В. Еркович

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
polyapinka@gmail.com

Гидроксильный радикал ($\text{OH}^\bullet$) – одна из активных форм кислорода, которая является наиболее реакционноспособной и токсичной [1]. В организме радикал образуется по реакции Фентона с участием ионов двухвалентного железа и вступает в реакцию с различными органическими соединениями практически со скоростью диффузии. Избыток $\text{OH}^\bullet$ является одной из причин окислительного стресса, приводящего к поражению органов, тканей и клеток, развитию различных патогенных, сердечно-сосудистых заболеваний. Сам гидроксильный радикал вызывает повреждение ДНК, различных белков, липидов и других клеточных структур [2]. В связи с этим существует необходимость определять содержание гидроксильного радикала в биологических объектах. Однако существуют трудности из-за кратковременного существования радикала и высокой его реакционной способности.

Среди множества способов определения $\text{OH}^\bullet$ одним из наиболее перспективных является флуориметрический метод. Он основан на флуоресценции исследуемого соединения при облучении его монохроматическим излучением и позволяет определить концентрацию исследуемого соединения по интенсивности флуоресценции. Этот способ достаточно чувствителен к микро- и нанокolicествам исследуемого вещества, а также прост в применении [3].

В данной работе для флуориметрического определения $\text{OH}^\bullet$ использовали натриевую соль терефталевой кислоты. После взаимодействия

данного вещества с гидроксильными радикалами образуется гидрокситерефталат натрия, обладающий высокой степенью флуоресценции, в то время как исходные компоненты являются нефлуоресцирующими веществами.

Генерацию гидроксильных радикалов проводили по реакции Фентона между ионами двухвалентного железа и пероксидом водорода при pH 6,86. Согласно исследованию кинетики реакции, аналитический сигнал необходимо регистрировать через 1 минуту после внесения в систему ионов двухвалентного железа. Как показали контрольные эксперименты, ни один из компонентов реакции по отдельности не оказывает мешающего влияния на аналитический сигнал.

В ходе работы были установлены длины волн возбуждения (320 нм) и испускания (410 нм) гидрокситерефталата натрия с интенсивностью сигнала 0,043, что наглядно показано на рисунке 1. Данный спектр был получен при концентрации гидроксильных радикалов 10^{-5} моль/л.

Длина волны возбуждения передает достаточную энергию исходному веществу для перехода электронов с несвязывающей орбитали на разрыхляющую орбиталь. При длине волны испускания происходит потеря избытка энергии.

Полученные данные говорят о возможности использования флуориметрического метода для регистрации гидроксильных радикалов с помощью терефталевой кислоты. У данного метода

имеются перспективы для определения $\text{OH}^\cdot$ в биологических объектах.

Исследования выполнены за счет субсидии из федерального бюджета на финансовое обе-

спечение выполнения государственного задания, проект № FSWW-2023-0008.

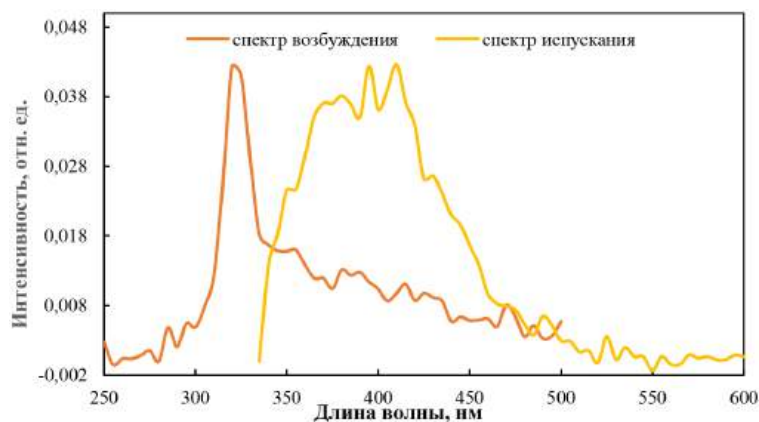


Рис. 1. Спектры возбуждения и испускания гидрокситерефталата натрия при концентрации $\text{OH}^\cdot$ 10^{-5} моль/л

Список литературы

1. Меньщикова Е.Б. Окислительный стресс. Прооксиданты и антиоксиданты. — М. : Фирма «Слово», 2006. — 79 с.
2. Halliwell B. Free radicals in biology and medicine. — Oxford : Oxford university press, 2015. — 27 с.
3. Korotkova E.I., Misini Bashkim, Dorozhko E.V. // International Journal of Molecular Sciences, ISSN 1422-0067. — 2011. — № 12. — P. 401–409.

МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ БИСФЕНОЛОВ ИЗ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ В ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

П. А. Годунов, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов

Научный руководитель — д.х.н., профессор кафедры аналитической химии
Института химии Санкт-Петербургского государственного университета А. В. Булатов

Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии
Россия, Санкт-Петербург
paulgodunov@yandex.ru

Контроль качества пищевых продуктов играет важную роль для защиты здоровья потребителей и обеспечения их безопасной продукцией. Постоянно возрастающая потребность в таком контроле вызывает необходимость разработки высокоэффективных и доступных методов химического анализа пищевых продуктов. Важным этапом химического анализа является предварительная подготовка пробы, которая чаще всего включает разделение и концентрирование

целевых аналитов из сложных матриц пищевых продуктов. Классическая жидкостно-жидкостная экстракция часто предполагает большой расход токсичных органических растворителей. Также в ряде случаев пробоподготовка является длительной и трудоемкой. Общим трендом в современной аналитической химии является миниатюризация процедур анализа и обеспечение их экологической безопасности. В этом направлении новые возможности открывают методы

жидкостной микроэкстракции с применением экстрагентов нового поколения.

В данной работе был разработан способ хроматографического определения бисфенолов в пищевых продуктах с предварительным микроэкстракционным выделением аналитов в термочувствительный эвтектический растворитель (Термо-ЭР). Термо-ЭР представляют собой подкласс эвтектических растворителей, чья взаимная растворимость с водой зависит от температуры экстракционной системы. В качестве экстрагентов для выделения бисфенолов были изучены двухкомпонентные Термо-ЭР на осно-

ве амфифильных аминов и среднецепочечных карбоновых кислот. Разработанный способ пробоподготовки позволяет избежать применение токсичных органических растворителей, сократить время анализа, расход реагентов и образующихся отходов.

Годунов П. А. выражает благодарность Санкт-Петербургскому государственному университету за финансирование данного исследования (ID проекта в системе Pure СПбГУ 115679504). Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ α -АМИЛАЗЫ НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

К. С. Гуляндина, И. П. Шарычев

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШНПТ М. Л. Белянин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ips1@tpu.ru

В настоящее время сахарный диабет 2-го типа – это заболевание, от которого страдают более 500 миллионов человек во всем мире. Среди пероральных противодиабетических препаратов существует множество ингибиторов α -амилазы, которые замедляют переваривание крахмала

(акарбоза, миглитол, воглибоза). Существенными недостатками данных препаратов являются часто возникающие побочные эффекты со стороны желудочно-кишечного тракта [1]. Поэтому поиск новых соединений, которые могут быть использованы в разработке лекарственных

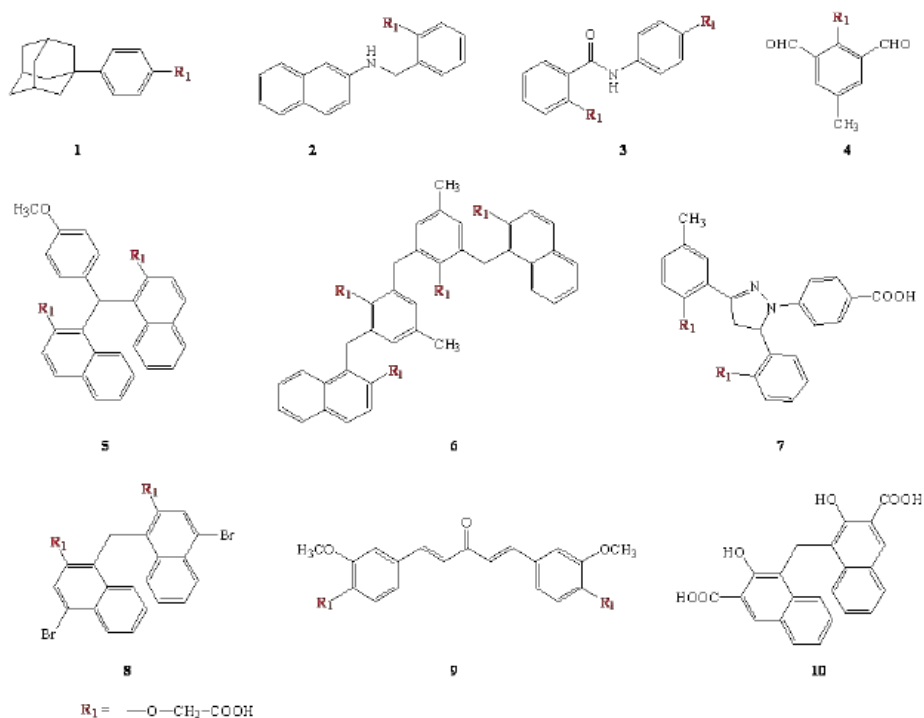


Рис. 1. Структурные формулы веществ-ингибиторов α -амилазы

средств для лечения диабета 2-го типа, является актуальной задачей в современной медицине.

По известной методике [2] был проведен скрининг 68 веществ, на основании которого определены 10 наиболее сильных ингибиторов α -амилазы (рис. 1).

В основе метода лежит качественная реакция на крахмал. При добавлении α -амилазы к субстрату происходит гидролиз крахмала через промежуточные продукты распада (декстрины) до глюкозы. Йод образует с крахмалом комплексы, окрашенные в синий цвет, в то время как глюкоза, образующаяся при ферментативном гидролизе крахмала, окрашивания с йодом не дает.

В качестве источников α -амилазы использовали водный раствор препарата, содержащего ферменты: липазу, протеазу и амилазу.

По интенсивности окраски с помощью фотометра фотоэлектрического была определена ингибиторная активность исследуемых веществ.

С помощью программных пакетов AutoDock и AutoDock Vina проведен молекулярный докинг для веществ, в ходе скрининга проявивших наибольшую ингибиторную активность к α -амилазе. Для докинга использовали молекулу белка

панкреатической свиной α -амилазы 1PIF из базы данных Pdb.org [3]. Сопоставив полученные результаты молекулярного докинга с литературными рентгеноструктурными данными для известных ингибиторов α -амилазы [4], установлено, что важное значение имеют водородные связи с аминокислотными остатками Asp197, Glu233 и Asp300, а в меньшей степени с аминокислотными остатками Trp58, Trp59, Tyr62, Ile235 и His305. Для контроля результатов был проведен докинг с веществами, при скрининге не показавшими ингибиторную активность к α -амилазе (связывание с вышеперечисленными аминокислотными остатками не происходит).

Таким образом, на данном этапе работы были найдены 10 веществ, которые являются потенциальными ингибиторами α -амилазы. Молекулярный докинг доказал, что эти соединения образуют водородные связи с аминокислотами активного центра α -амилазы, отвечающими за гидролитическую способность фермента расщеплять крахмал. Однако более точные результаты даст исследование взаимодействия веществ с белком методом молекулярной динамики.

Список литературы

1. Leslie K., Zhang X. // *Natural Chemical Biology*. – 2015. – Vol. 11. – № 9. – P. 691–698.
2. Leslie K., Li Ch., Stephen G. Withers // *Medicinal chemistry*. – 2012. – Vol. 55. – № 22. – P. 10177–10186.
3. Machius M., Vértesy L. // *Journal of Molecular Biology*. – 1996. – Vol. 260. – № 4. – P. 409–421.
4. Brayer G.D., Luo Y., Withers S.G. // *Protein Science*. – 1995. – Vol. 4. – № 9. – P. 1730–1742.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В ВОРОХЕ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ МЕТОДАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ВЭЖХ

А. А. Гуренкова, А. П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30

aag122@tpu.ru

Облепиха крушиновидная является ценным источником БАВ и с давних пор ее различные части (ягоды, ветки, листья) используются для различных целей, а именно в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности. Чаще всего переработке подвергается лишь плодовая часть. Ворох сжигают или выбрасывают, как мусор. Однако, согласно исследованиям [1], кора и побеги облепихи крушиновидной так-

же богаты ценными биологически активными веществами, включая флавоноиды. Эти вещества обладают полезными фармакологическими свойствами, а именно противовоспалительным, кровоостанавливающим, мочегонным, а также положительно влияют на сердечно-сосудистую систему.

Целью работы является определение суммы флавоноидов спектрофотометрическим методом

и отдельных флавоноидов методом ВЭЖХ в экстрактах вороха облепихи крушиновидной.

Для работы использовался ворох облепихи крушиновидной, собранный осенью 2023 года в Алтайском крае. Сырье подвергалось 3-х кратной экстракции в двух температурных режимах – при комнатной температуре и при 60 °С. В качестве экстрагента выступала вода. Сушка проводилась возгонкой под давлением в течение 15 ч и испарением под вакуумом в течение 4 ч 15 мин.

Определение суммы флавоноидов проводили спектрофотометрическим методом после взаимодействия с 10 % AlCl_3 в присутствии 10 % HCl при $\lambda = 415$ нм. Результаты представлены в таблице 1.

Разделение и идентификацию отдельных флавоноидов проводили на хроматографе «Милихром А-02» с обращено-фазовой колонкой. В качестве подвижной фазы выступала смесь CH_3CN и 0,1 % CF_3COOH . Элюирование проводилось в линейном градиентном режиме от 0,1 % CF_3COOH (100 %) до CH_3CN (100 %) при 35 °С со скоростью потока 0,15 $\text{см}^3/\text{мин}$. УФ-детекти-

рование рутина и кверцетина проводилось при $\lambda = 360$ нм, дигидрокверцетина – при 280 нм [2].

Установлено, что в ворохе облепихи крушиновидной присутствуют такие флавоноиды как рутин, кверцетин и дигидрокверцетин. Наибольшее содержание суммы флавоноидов обнаружено в экстракте листьев, полученном при 60 °С в течение 2 ч. Таким образом, на выход БАВ влияет анатомия сырья и режим экстрагирования. Следовательно, можно говорить о том, что ворох облепихи крушиновидной является ценным источником БАВ и может быть использован в различных областях промышленности.

Таблица 1. Содержание суммы флавоноидов в экстрактах вороха облепихи крушиновидной

№	Сырье	Время экстракции	Содержание, %
1	Ветки	40 мин	$6,07 \pm 0,32$
2		2 ч	$8,6 \pm 0,3$
3	Листья	40 мин	$7,7 \pm 0,4$
4		2 ч	$9,4 \pm 0,2$

Список литературы

1. Азарова О.В. Дисс. Кора и побеги облепихи крушиновидной – новый сырьевой источник биологически активных веществ канд. биол. наук. – Барнаул : АГМУ, 1998. – 145 с.
2. Рогачев А.Д. Дисс. Фитохимическое исследование *Rhodo-dendron adamsii* канд. хим. наук. – Новосибирск : НИОХ СО РАН, 2008. – 121 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИТРИПТАМИНА В СУХИХ ЭКСТРАКТАХ НЕПЛОДОВОЙ ЧАСТИ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ

А. Е. Давыдкина^{1,2}, Д. А. Бейсембаева¹, А. П. Чернова¹
 Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
 aed11@tpu.ru

²ФГБУН Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН
 634055, Россия, г. Томск, проспект Академический, 10/3
 aed11@tpu.ru

Облепиха крушиновидная (*Hipporhae rhamnoides* L.) представляет собой листопадный кустарник, широко распространенный в Азии и Западной Европе, а также на таких территориях России, как Алтайский край, Забайкалье, Саяны, Северный Кавказ, Бурятия и Владимирская область. Практически все части облепихи (ягоды, корни, листья, кора) содержат фенольные

соединения – флавоноиды (например, рутин, кверцетин, кемпферол), фенольные кислоты, дубильные вещества, витамины (токоферолы, каротиноиды, аскорбиновая кислота, фолиевая кислота, витамины B_1 , B_2 и др.), белок, аминокислоты, минеральные вещества (Fe, Ca, P и K), органические кислоты (хинная кислота, яблочная кислота, щавелевая кислота и винная кис-

лота) и много другое, тем самым представляют огромный интерес для медицины, косметологии и пищевой промышленности [1]. Также в неплодовой части облепихи обнаружен 5-гидрокситриптамиин, более известный как серотонин, который необходим для стимуляции роста растения в неблагоприятных условиях, содержание которого может достигать до 20 % (мас.) [2–3].

Целью работы является установление содержания 5-гидрокситриптамиина в сухих экстрактах неплодовой части (листьев и веток) облепихи крушиновидной методом ВЭЖХ-УФ.

Объекты исследования – сухие экстракты листьев и сухие экстракты веток облепихи крушиновидной – получали по следующей методике: исходное растительное сырье измельченные и просеивали, затем частицы не более 1,4 мм подвергали водной 3-кратной экстракции по 13 минут в соотношении сырья к экстрагенту 1 : 20, 1 : 30 и 1 : 50 при температурах 45 °С и 100 °С. Сухие экстракты получали путём сушки жидких экстрактов с помощью лабораторного лиофилизатора «Christ Epsilon 2-6D LSCplus» («Martin Christ GmbH», г. Остерод, Германия) в вакууме при температуре выше 60 °С в течение 4 часов 15 минут.

Список литературы

1. Азарова О.В. Дисс. ... канд. биол. наук. – Барнаул : Алтайский государственный медицинский университет, 1998. – 143 с.
2. Brad I., Vlăsceanu G.A., Brad I.L., Manea A.T. // *Innovative Romanian Food Biotechnology*. – 2007. – V. 1. – P. 24–30.
3. Galitsyn G.U., Kreymer V.K., Lomovsky O.I., Lomovsky I.O. // *Cortex*. – 2013. – V. 1. – P. 3–6.

АСКОРБАТ ЛИТИЯ КАК РАДИОСЕНСИБИЛИЗАТОР ПРИ НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ *in vitro* И *in vivo*

А. Г. Дрозд, М. С. Третьякова, Е. В. Плотников

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ Е. В. Плотников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

agd7@tpu.ru

В современной лучевой терапии повышение чувствительности опухолевых клеток к ионизирующему излучению играет решающую роль в повышении эффективности лечения. Для этой цели активно исследуются радиосенсибилизаторы [1]. Аскорбат лития представляет особый интерес в качестве радиосенсибилизатора в свете его хорошо изученных фармакологических свойств, безопасности и потенциальной способ-

ности усиливать радиочувствительность клеток при облучении опухолей [2, 3]. Данное исследование направлено на оценку воздействия аскорбата лития на жизнеспособность опухолевых культур при комбинации с нейтронным излучением. Нейтронное излучение является плотнoионизирующим и применяется для терапии опухолей с высокой степенью устойчивости. Разработка и изучение новых радиосенсибили-

5-гидрокситриптамиин в экстрактах количественно определяли методом ВЭЖХ на микроколоночном хроматографе «Милихром А-02» с колонкой ProntoSIL 120-5 C18 AQ, оснащенный УФ-детектором (ООО ИХ «ЭкоНова», г. Новосибирск), элюируя смесью 0,1 % ортофосфорной кислоты (чистота 87 %; АО «Лереактив», г. Санкт-Петербург) и метанола (чистота 99,9 %; ООО «Криохим», г. Санкт-Петербург) в ступенчатом градиентном режиме. УФ-детектирование велось при трёх длинах волн: 270, 274 и 280 нм. В качестве стандарта использовался водный раствор серотонина гидрохлорида (чистота 98 %, «Thermo Scientific Chemicals», г. Уолтем, США).

По результатам исследования во всех анализируемых пробах был обнаружен серотонин. Среди сухих экстрактов наибольшее содержание серотонина наблюдается в экстракте листьев, полученном водной экстракцией при 100 °С, оно составило 2,2 % (мас.). Стоит отметить, что экстракция при 100 °С как для веток, так и для листьев облепихи крушиновидной дает больший выход серотонина, чем экстракция при 45 °С, примерно в 1,5–2 раза.

ности усиливать радиочувствительность клеток при облучении опухолей [2, 3]. Данное исследование направлено на оценку воздействия аскорбата лития на жизнеспособность опухолевых культур при комбинации с нейтронным излучением. Нейтронное излучение является плотнoионизирующим и применяется для терапии опухолей с высокой степенью устойчивости. Разработка и изучение новых радиосенсибили-

заторов с минимальными побочными эффектами представляют собой значимую задачу в области фармакологии.

Целью данной работы являлось изучение влияния аскорбата лития в качестве радиосенсибилизатора на опухолевые культуры НСТ-116 (колоректальный рак) и РС-3 (рак предстательной железы) при воздействии нейтронного излучения *in vitro* и *in vivo*.

Для оценки действия аскорбата лития использовали клеточные линии аденокарциномы простаты РС-3 и колоректального рака НСТ-116. Поток нейтронов получали на циклотроне Р7-М (ТПУ). Оценку жизнеспособности проводили с помощью МТТ-теста. Тестирование *in vivo* проводилось на гипоиммунных мышах, которым прививались ксенографты колоректального рака НСТ-116. Локальное облучение опухолей проводили на циклотроне в дозе 1,5 Гр.

На рисунке 1 представлены результаты воздействия различных концентраций аскорбата лития на опухолевые клетки.

В ходе исследования было доказано радиосенсибилизирующее действие аскорбата лития.

При использовании исследуемой соли в комбинации с нейтронным излучением наблюдается значительное дозозависимое цитотоксическое действие. Эффективность аскорбата лития проявляется в минимальных концентрациях, начиная с 0,1 мМ, снижая жизнеспособность клеток более чем на 50 % в сочетании с нейтронным излучением в исследуемом диапазоне доз.

В эксперименте на животных моделях опухолевого роста показано замедление роста опухоли, наблюдается достоверное снижение размера опухолей в экспериментальной группе относительно интактного контроля в 2 раза.

В результате работы было показано, что совместное использование нейтронного излучения с аскорбатом лития приводит к более выраженному дозозависимому цитотоксическому эффекту. При воздействии высоких концентраций аскорбата лития совместно с нейтронным излучением возникает продукция активных форм кислорода и нарастание окислительного стресса, что усиливает повреждение клеток и обуславливает сенсибилизирующий эффект.

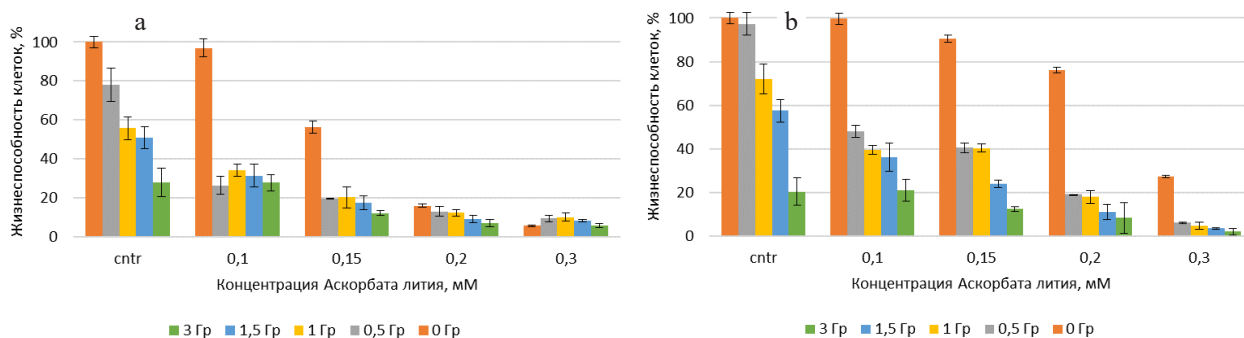


Рис. 1. Влияние нейтронного излучения в сочетании с аскорбатом лития на клеточные линии НСТ-116 (а) и РС-3 (б)

Список литературы

1. Gong L, Zhang Y, Liu C, Zhang M, Han S. Application of Radiosensitizers in Cancer Radiotherapy // *Int J Nanomedicine*. – 2021. – 16. – 1083–1102. – doi: 10.2147/IJN.S290438.
2. Tretayakova M., Brazovskii K., Belousov M., Artamonov A., Stuchebrov S., Gogolev A., Larkina M., Sukhikh E. and Plotnikov E. *, Radiosensitizing Effects of Lithium Ascorbate on Normal and Tumor Lymphoid Cells under X-ray Irradiation // *Current Bioactive Compounds*. – 2023. – 19 (8) : e030523216456. <https://dx.doi.org/10.2174/1573407219666230503094421>.
3. Venturelli, S., Sinnberg, T., Niessner, H. et al. Molecular mechanisms of pharmacological doses of ascorbate on cancer cells // *Wien Med Wochenschr*. – 2015. – 165 (11–12) : 251–257. – doi: 10.1007/s10354-015-0356-7.

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ГОРНОГО АЛТАЯ

А. Д. Клешнина

Научный руководитель – к.х.н., доцент, М. Л. Белянин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30

makaryuk_a09@bk.ru

Введение. В настоящее время развитие практического использования растительного ресурсного потенциала стало одним из главных перспективных направлений Горного Алтая. Растительное сырье является неотъемлемой частью нашей жизни, поскольку оно служит источником получения более трети всех лекарственных средств не только в медицине, но и в пищевой промышленности оно находит свое применение, становясь натуральными пищевыми добавками. Благодаря своим полезным свойствам, лекарственное растительное сырье также используется в функциональной продукции, способствуя улучшению здоровья и общего состояния организма.

Цель исследования: методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией исследовать качественный состав ряда растений, произрастающих в Горном Алтае.

Объектами наших исследований являются: барвинок малый; красная щетка; левзея; кипрея узколистная; копеечник чайный; бадан; душица; мята перечная; тысячелистник; зверобой обыкновенный; лабазник. Образцы сырья собраны в Горном Алтае в фазу цветения.

Экспериментальная часть. Метод исследования «Газовая хроматография с масс-детектором». Анализ проводили на системе ГХ-МС, состоящей из масс-детектора Agilent 2975C и

газового хроматографа Agilent 7890A с колонкой HP-5MS. Для анализа газовой хроматографии с масс-детектором осуществлялось образование ТМС-производных, которые термически стабильны и обладают достаточной летучестью [1].

Результаты. Полученные нами экстракты были силилированы и проанализированы методом ГХ-МС. Данный метод применим для анализа соединений экстрактов, так как он чувствителен и имеет большой коэффициент разделения [2]. При масс-фрагментации триметилсилильные производные фенолгликозидов не способны образовывать молекулярный ион, что является серьезным препятствием в процессе их идентификации. Также известно, что в спектрах масс-распада триметилсилильных производных фенолгликозидов имеется характерный ион – 361.

Впервые в составе экстракта Копеечника чайного (красный корень) были обнаружены 2 соединения: Кетон малины и 1-(3-гидроксипентил)-4-гидроксипентанол. Было обнаружено, что наряду с кетоном малины (4-(4-гидроксифенил)-бутан-2-ОН), который имеет молекулярный ион массой 164 и время удерживания 12.981, присутствует соединение с временем удерживания 13.109, являющееся 1-(3-гидроксипентил)-4-гидроксипентанол с молекулярным ио-

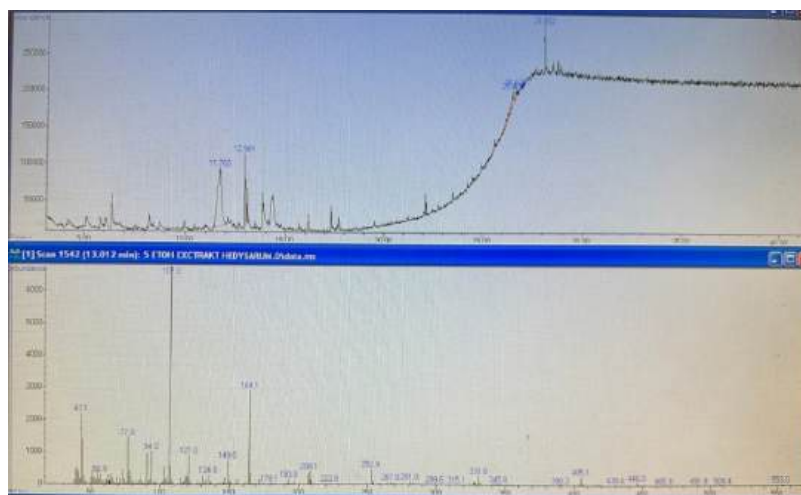


Рис. 1. Масс-спектр Кетона-малины

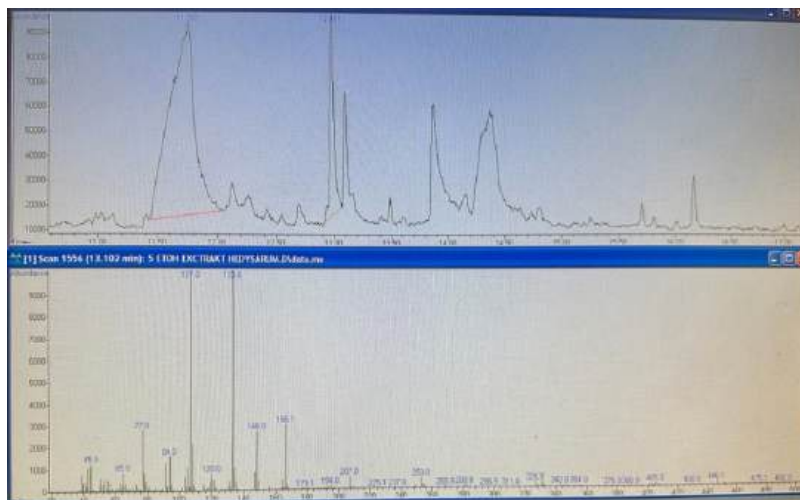


Рис. 2. Масс-спектр 1-(3-гидроксibuтил)-4-гидроксibenзол

ном – 166, отличающийся группой OH от кетона малины (рисунки 1, 2).

Результаты. Провели качественный состав ряда растений методом ГХ-МС. В дальнейшем

изучении полученные результаты помогут в качественной идентификации компонентов при анализе сборов и настоек.

Список литературы

1. Niessen W.M. *Liquid Chromatography – Mass Spectrometry* / W.M. Niessen, A. van der Greef- New York : Marcel Dekker, 1992. – 317 p.
2. Кретович В.Л. *Биохимия растений* / Л.В. Кретович. – М.: Высшая школа, 1980. – 444 с.

ДАЙДZEИН КАК ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЙ КОМПОНЕНТ ЭКСТРАКТОВ *Glycyrrhiza glabra*

П. К. Клещина, Д. Д. Кротов, В. В. Ларина

Научный руководитель – старший преподаватель ВШЖС БФУ им. И. Канта В. В. Ларина

ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»
krotovdaniil31@gmail.com

Онкологические заболевания являются актуальной проблемой современности. Существующие методы лечения обладают рядом недостатков, одно из которых – множество побочных эффектов. Для решения этой проблемы в настоящее время активно ведутся исследования в области использования природных компонентов для лечения раковых заболеваний.

Одним из лекарственных растений, обладающих противоопухолевой активностью, является солодка голая *Glycyrrhiza glabra*. Известно цитотоксическое действие компонентов экстрактов солодки в отношении клеточной линии карциномы кишечника (Caco 2), клеточной линии карциномы простаты (PC-3), рака молочной железы, рака яичников, опухоли желудка кислот, рака легких [1, 2].

Часто противоопухолевое действие обусловлено наличием в составе *G. glabra* гликокумарина, глицирретиновой и глицирризиновой кислот [1, 3]. В данной работе была исследована цитотоксическая активность одного из основных компонентов экстрактов солодки голой – дайдзеина – в отношении линии клеток глиобластомы крысы C6 (ATCC CCL-107™) и клеток почки человека HEK293T (ATCC CRL-3216™). Ранее такие исследования не проводились.

Дайдзеин был выделен из водно-этанольного экстракта *G. glabra* методом препаративной жидкостной хроматографии на стеклянных хроматографических колонках (сорбент – силикагель), а также с помощью хроматографа BÜCHI PURE C850 (колонка Prep Pure C18 100 Å 5 µm 250×20 mm). Идентификацию извлеченного

компонента проводили методом ВЭЖХ (высокоэффективной жидкостной хроматографии) с помощью хроматографа Shimadzu серии LC-20AB Prominence. Выход дайдзеина составил 76,4 мкг/г растительного сырья.

Анализ на жизнеспособность клеток проводили в соответствии с методикой МТТ-теста СТП-14.621.21.0008.12-2015. Установлено, что дайдзеин проявляет противоопухолевую активность в отношении клеток С6 (ATCC CCL-107TM), однако он обладает цитотоксичностью

и в отношении нормальных клеток HEK293T (ATCC CRL-3216TM) (рисунок 1).

Таким образом, корень *G. glabra* может использоваться в качестве сырья для получения такого биологически активного вещества, как дайдзеин. Указанное соединение проявило цитотоксическую активность не только в отношении клеток глиобластомы крысы, но и в отношении нормальных клеток почки человека. В связи с этим дайдзеин можно рассматривать как перспективное противоопухолевое средство для направленного (точечного) применения.

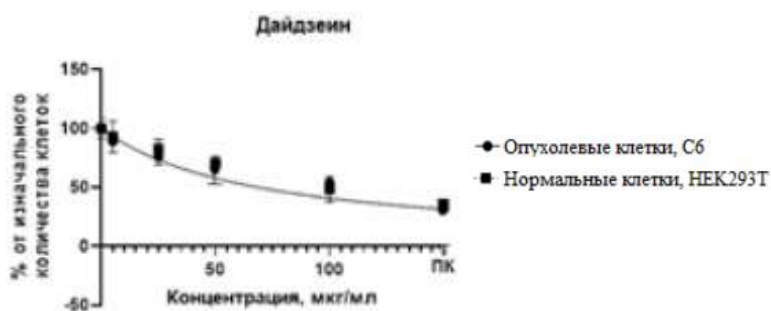


Рис. 1. Цитотоксическая активность дайдзеина в отношении линии клеток глиобластомы крысы С6 (ATCC CCL-107TM) и клеток почки человека HEK293T (ATCC CRL-3216TM)

Список литературы

1. Hamad G.M., Abd Elaziz A.I., Hassan S.A., Aly M., Mohdaly A. Chemical Composition, Antioxidant, Antimicrobial and Anticancer Activities of Licorice (*Glycyrrhiza glabra* L.) Root and Its Application in Functional Yoghurt // *Journal of Food and Nutrition Research*. – 2020. – Vol 8. – № 12. – P. 707–715.
2. Нукебай А.К. Применение экстрактов, выделенных из корней солодки голой (*Glycyrrhiza glabra* L.) // *Молодой ученый*. – 2021. – № 18 (360). – С. 75–77.
3. Hasan M.K. et al. Phytochemistry, pharmacological activity, and potential health benefits of *Glycyrrhiza glabra* // *Heliyon*. – 2021. – V. 7. – № 6.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЬЮГАТА НА ОСНОВЕ ИНВЕРТАЗЫ И ИММУНОГЛОБУЛИНА

А. В. Кольцова

Научный руководитель – к.х.н., доцент отделения химической инженерии ИШПР Е. В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

avk272@tpu.ru

На сегодняшний день существует проблема эффективного и точного выявления инфекционных заболеваний, которые вследствие неконтролируемого стремительного распространения способны привести к развитию пандемии. Ключевым этапом в противодействии инфекционным заболеваниям является оказание своевременной диагностики. Для решения данного

вопроса широко используются методы иммуноферментного анализа [1–2].

Целью представленного проекта является замена традиционно используемой ферментной метки пероксидазы хрена на более дешевый и доступный аналог – инвертазу. Инвертаза является ферментом, который способен катализировать гидролиз сахарозы на глюкозу и фруктозу

[3]. Благодаря данному свойству допустимо использование персонального глюкометра в качестве диагностического инструмента в условиях ограниченных ресурсов в период пандемии. Предполагается, что эффективные портативные тесты могли бы ежегодно предотвращать миллионы смертей за счет своевременного обнаружения инфекционных заболеваний [1].

Первоочередная задача исследования заключалась в выявлении активности инвертазы до и после связывания с антителами путем измерения уровня глюкозы с использованием персонального глюкометра. Исходные реактивы были взяты из наборов реагентов для иммуноферментного определения иммуноглобулина класса G к вирусу гепатита А (D-0362) и для иммуноферментного выявления антигена вируса гепатита А (D-0356). Для получения биоконъюгатов инвертазы с иммуноглобулинами класса G использовали глутаровый альдегид в качестве сшивающего агента. Очистку биоконъюгата осуществляли диализом против фосфатного буферного раствора (рН 6, 86) на протяжении 24 часов при $t = +4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Методика исследования каталитической активности полученного конъюгата состояла в построении графика Лайнуивера – Берка (Рис. 1) и определении константы Михаэлиса. Для определения каталитической активности инвертазы полученный конъюгат добавляли в растворы сахарозы с разной концентрацией от 10 до 40 ммоль/дм³. Концентрацию глюкозы измеряли персональным глюкометром.

Список литературы

1. Lisi F., Peterson J.R., Gooding J.J. The application of personal glucose meters as universal point-of-care diagnostic tools // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2020. – V. 148. – P. 111835.
2. Анцилевич Л.М., Ягудина Л.А. Практическое применение иммуноферментного анализа в

Из графика определили константу Михаэлиса $K_M = 80 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Увеличение константы в результате сшивания глутаровым альдегидом характеризует снижение активности фермента, однако это снижение несущественно, что позволяет использовать конъюгаты для дальнейшей работы.

Таким образом, в рамках данного проекта был получен биоконъюгат инвертазы с иммуноглобулинами класса G с использованием глутарового альдегида в качестве сшивающего агента. Полученный конъюгат можно рекомендовать для использования в иммуноанализе антител и антигенов вируса гепатита А с использованием персонального глюкометра.

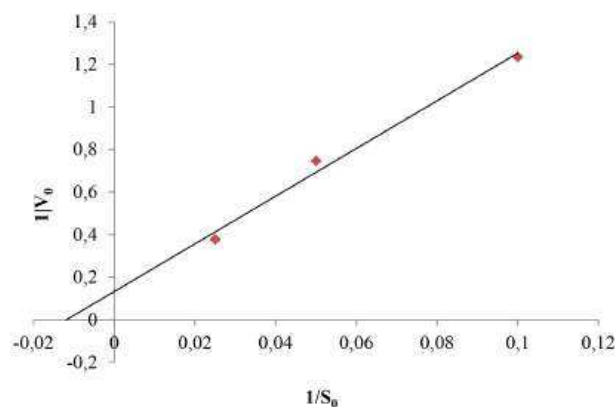


Рис. 1. График Лайнуивера – Берка. V_0 – начальная скорость расщепления субстрата, моль/(дм³·мин); S_0 – начальная концентрация субстрата, моль/дм³

- диагностике заболеваний // *Практическая медицина*. – 2014. – № 3 (79). – С. 28–34.
3. Kulshrestha S. et al. Invertase and its applications—a brief review // *Journal of Pharmacy Research*. – 2013. – V. 7. – № 9. – P. 792–797.

МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И АНТИБИОТИКОВ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ВЭЖХ-ФЛД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ф. М. Крехова, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии

198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, д. 26

f.krekhova@spbu.ru

Загрязнение объектов природной среды, в том числе донных отложений, различными органическими загрязнителями на сегодняшний день является одной из серьезных экологических проблем. Деятельность промышленных производств, а также сброс сточных вод непосредственно в водоемы приводит к попаданию различных загрязнителей в водные объекты. Благодаря своим физико-химическим свойствам некоторые соединения обладают большим сродством к органической фазе, что приводит к их сорбции взвешенными твердыми частицами водной толщи и последующему накоплению на дне водоемов. Более того, в результате определенных воздействий загрязнители могут вновь попадать в водную среду, что может привести к их попаданию в пищевую цепочку и неблагоприятному воздействию на живые организмы, в том числе на человека. В списке наиболее опасных веществ полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) стоят на одном из первых мест, поскольку они обладают токсическим и канцерогенным воздействием на живые организмы [1]. Еще одним классом загрязнителей окружающей среды являются антибиотики. В последнее время они привлекают особое внимание в связи с их широким присутствием в водной среде, что может привести к увеличению числа бактерий, устойчивых к лекарственным средствам, и, как следствие, потенциальной угрозе экосистемам [2]. Таким образом, разработка новых эффективных способов определения следов органических загрязнителей в донных отложениях является актуальной задачей с точки зрения экологического мониторинга окружающей среды.

Одной из тенденций современной аналитической химии является поиск и изучение новых методов, а также новых избирательных экстракционных систем, ориентированных на экологическую безопасность пробоподготовки. К таким растворителям относят глубокие эвтектические

растворители (ГЭР). Данные растворители нашли свое применение в различных областях химии, в том числе в качестве эффективных и экологически безопасных экстрагентов нового поколения. ГЭР представляют собой двух- или трехкомпонентные смеси донора и акцептора водородной связи, находящиеся в жидком агрегатном состоянии при температуре окружающей среды. Данные растворители являются нелетучими, зачастую биоразлагаемыми. Одной из самых главных особенностей ГЭР является их разнообразие, что позволяет получать ГЭР с различными необходимыми химическими и физическими свойствами для решения конкретной задачи. В зависимости от их растворимости в водной фазе их делят на гидрофильные, гидрофобные и квазигидрофобные ГЭР. Квазигидрофобные ГЭР состоят из гидрофильного и гидрофобного компонентов, в водной среде они разрушаются с образованием новой фазы, состоящей из гидрофобного компонента.

В данной работе был разработан способ выделения ПАУ и антибиотиков фторхинолонового ряда из донных отложений для их последующего определения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием.

Для выделения и концентрирования неполярных ПАУ была изучена возможность применения двухкомпонентных гидрофобных ГЭР на основе природных терпеноидов и длинноцепочечных спиртов. Для выделения фторхинолонов было предложено применение трехкомпонентных квазигидрофобных ГЭР на основе четвертичных аммониевых солей, спиртов и жирных кислот. После извлечения целевых аналитов из пробы ГЭР смешивали с водной фазой, что приводило к выделению гидрофобной неполярной фазы экстрагента, в которую происходило концентрирование аналитов. В ходе работы были исследованы влияние условий пробоподготовки, таких

как природа экстрагента, время и температура экстракции, масса пробы и экстрагента на эффективность извлечения целевых аналитов. Достигнуты пределы обнаружения, позволяющие определять содержание аналитов ниже предельно допустимых концентраций.

Список литературы

1. Barbosa Jr F., Bruno A.R., Souza M.C.O. // *J Toxicol Environ Health B Crit Rev.* – 2012. – V. 32. – P. 309–327.
2. Du L., Liu W // *Agron. Sustain. Dev.* – 2012. – V. 32. – P. 309–327.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНКОМИЦИНА В ПОЛИМЕРНЫХ ИМПЛАНТАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ/УФ

А. Д. Кучерявый, Е. В. Дорожко

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР Е. В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

adk24@tpu.ru

Ванкомицин представляет собой трициклический гликопептидный антибиотик, продуцируемый *Amycolatopsis orientalis*. Важность включения данного антибиотика в полимерную матрицу имплантов сложно переоценить, он используется для лечения метициллинрезистентных инфекций, вызванных золотистым стафилококком, эпидермальным стафилококком, коагулазонегативный стафилококком и ампициллинрезистентный энтерококком. Кроме этого ванкомицин может использоваться при лечении некоторых заболеваний, таких как эндокардит, остеомиелит и острый бактериальный простатит, вызванными грамположительными бактериями.

В состав антибиотика входит комплекс из четырех биологически активных веществ. Эти вещества обладают карбоксильными, аминными и фенольными группами. Гидрохлорид ванкомицина легко растворяется в воде (более 100 мг/кг), умеренно растворяется в метаноле и слабо растворяется в высших спиртах, ацетоне и эфире. В водных растворах при pH 3,0–7,0 (37 °C) ванкомицин стабилен, инактивируется менее чем на 10 % в течение 6 дней. Структурная формула ванкомицина представлена на рисунке 1 (а).

Существует множество методов определения ванкомицина. Нашли широкое применение методы биоанализа, иммуноферментного анализа (ИФА), высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс и УФ-детекцией. Кроме это-

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-73-10039). Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

го, ванкомицин можно определить с помощью спектроскопических методов и мицеллярной электрокинетической капиллярной хроматографии [1].

В данном исследовании использовался метод ВЭЖХ с УФ-детектором. Опыт проводился на микроколоночном хроматографе «Миличром А-02». Проводя параллель с другими методами хроматография обладает экспрессностью, возможностью полной автоматизации оборудования, низким пределом обнаружения, широким диапазоном линейности. По сравнению с другими методами, микроколоночная ВЭЖХ обладает малым расходом пробы.

Исследование проводилось на хроматографической колонке ProntoSil-120-5-C18 AQ (D = 2 мм, L = 75 мм), наполненной обращеннофазовым сорбентом. Использовался градиентный режим элюирования 0–100 % (Элюент Б). В качестве элюента А выступал фосфатный буферный раствор (pH = 3), Элюента Б – метиловый спирт. Температура колонки $t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, длина волны $\lambda = 240\text{ нм}$, объем вкола пробы составил 20 мкл. Элюирование проводилось при скорости элюции 200 мкл/мин, объем колонки – 2000 мкл. Регенерация проводилась в течение трех минут, со скоростью потока 200 мкл/мин. Кроме этого, для лучшей отмывки хроматографической колонки от ванкомицина проводились 2 холостых вкола MeOH с объемом вкола 40 мкл. Градуировочный

график ванкомицина при данных условиях отражен на рисунке 1 (б).

В ходе проведения исследования установлено, что полимерная матрица, представляющая поливинилпирролидон (ПВП) не препятствует определению ванкомицина. На длине волны 240 нм аналитический сигнал ПВП отсутствует. Кроме этого, при анализе раствора, содержащей ПВП и ванкомицин, аналитический сигнал обладал равной интенсивностью и площадью пика с водным раствором ванкомицина.

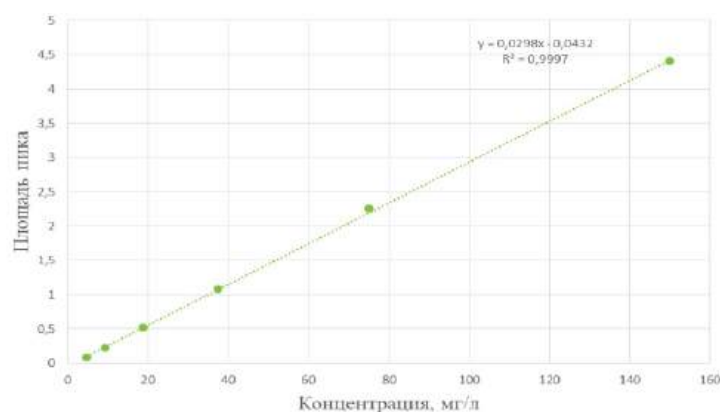
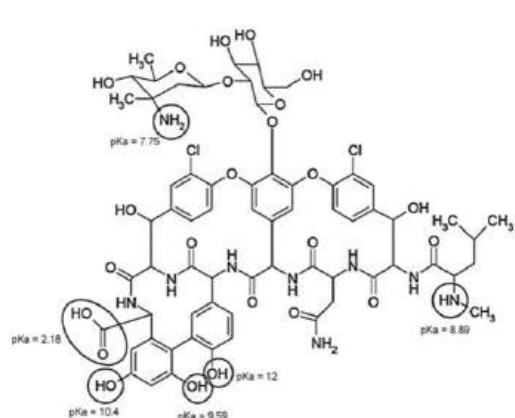


Рис. 1. А – Структурная формула ванкомицина [2]; Б – Градуировочный график ванкомицина

Список литературы

1. Cheng X., Ma J., Su J. // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – P. 21–27.
2. Mahboubi A., Zarghi A. // *Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research*. – 2017. – V. 12. – P. 73–79.

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ПРИ АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЛИПОФИЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ МЕТОДОМ ВЭЖХ–МС/МС

А. П. Лакеев^{1,2}

Научный руководитель – к.б.н., с.н.с. Е. А. Яновская¹

¹Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины имени Е. Д. Гольдберга

Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН
634028, Россия, Томск, пр. Ленина, 3
lakeevs@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36

Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода ($\lg P$), называемый также коэффициентом липофильности, играет важную роль в дизайне лекарственных средств. Так, по его величине можно на качественном уровне судить о таких физико-химических свойствах потенциальной лекарственной молекулы как ее рас-

творимость в воде и проницаемость через клеточную мембрану. По значению $\lg P$ различают гидрофильные и липофильные лекарственные средства. Среди последней группы выделяют также класс высоколипофильных молекул, яркими представителями которых являются 2,6-диизоборнил-4-метилфенол (ИБФ, $\lg P = 8,14$,

рис 1а) и 2,6-диизоборнил-4-гидроксиметилфенол (ИБФ–ОН, $\lg P = 6,20$, рис 1б), синтезированные коллегами из Института химии Коми НЦ УрО РАН и обладающие выраженными антиоксидантными свойствами [1].

Пробоподготовка образцов плазмы крови при извлечении подобных соединений с использованием классических в биоаналитической практике методов жидкостно-жидкостной экстракции и осаждения белка сопряжена с рядом трудностей. Во-первых, для высоколипофильных веществ характерно связывание с липидными компонентами биологических систем, включая липопротеины плазмы крови. Во-вторых, в ходе экстракции неполярными и малополярными органическими растворителями происходит извлечение не только аналитов, но и различных липофильных компонентов биологической матрицы, обуславливающих проявление матричного эффекта и приводящих к загрязнению аналитического оборудования.

Цель работы – изучение особенностей пробоподготовки образцов плазмы крови при определении высоколипофильных лекарственных средств методом ВЭЖХ–МС/МС (на примере ИБФ и ИБФ–ОН).

При выборе способа пробоподготовки, обеспечивающего наибольшую степень извлечения аналитов, были протестированы как метод осаж-

дения белка MeCN или MeOH, так и различные варианты жидкостно-жидкостной экстракции с применением углеводородов ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$), эфиров (метил-*трет*-бутиловый эфир, диэтиловый эфир, этилацетат), CHCl_3 , их смесей, а также комбинация двух методов (осаждение белка MeOH или *изо*-PrOH с последующей экстракцией CHCl_3). По результатам оценки эффективности экстракции был выбран последний вариант (66 % для ИБФ и 96 % для ИБФ–ОН), для которого впоследствии изучали влияние различных факторов, позволяющих повысить степень извлечения ИБФ, а именно соотношения компонентов экстракционной системы (CHCl_3 :*изо*-PrOH), введения различных неорганических добавок ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 , H_3PO_4) и предварительного разбавления плазмы крови физиологическим раствором (при различном объемном соотношении плазма крови: 0,9 % NaCl). В конечном итоге использование смеси CHCl_3 :*изо*-PrOH (5:1, по объему) с предварительным разбавлением 0,2 мл плазмы крови 0,3 мл физиологического раствора позволило достичь 100 % степени извлечения ИБФ. Для концентрирования аналитов и дополнительной очистки биообразцов полученные экстракты высушивали в вакуумном концентраторе с последующим растворением сухих остатков в небольшом объеме MeCN.

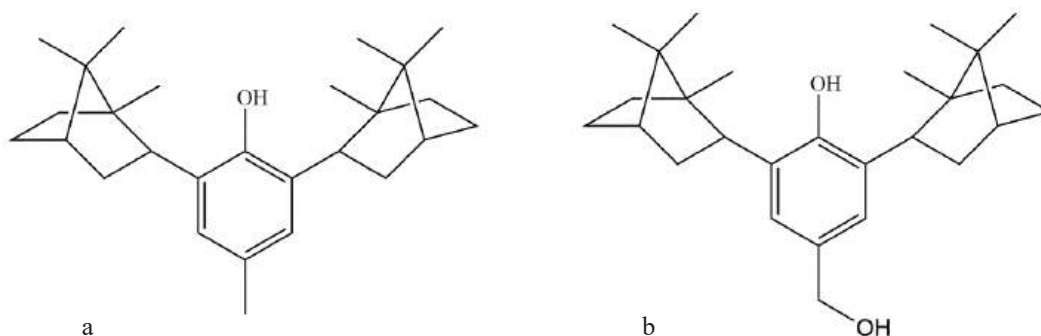


Рис. 1. Структурные формулы 2,6-диизоборнил-4-метилфенола (а) и 2,6-диизоборнил-4-гидроксиметилфенола (б)

Список литературы

1. Лакеев А.П., Яновская Е.А., Яновский В.А., Андропов М.О. // Журн. аналит. химии. – 2023. – Т. 78. – № 2. – С. 176–186.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОНИАЗИДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ В ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Д. А. Мещева, Ф. М. Крехова, А. Ю. Шишов, А. В. Булатов
Научный руководитель – к.х.н., профессор Института химии СПбГУ А. Ю. Шишов

Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26
st087612@student.spbu.ru

Персонализированная медицина – это новый подход к лечению, направленный на улучшение терапевтических результатов анализа и повышение эффективности лекарственных препаратов за счет учета индивидуальных особенностей организма. Такой подход требует разработки новых методов анализа биологических жидкостей для мониторинга содержания лекарственных соединений и продуктов их метаболизма в жидкостях.

Изониазид входит в список противотуберкулезных средств первого ряда и широко применяется в комбинированных методиках лечения туберкулеза. На сегодняшний день изониазид является одним из самых действенных препаратов в противотуберкулезной терапии, в основном благодаря своей высокой эффективности и селективности по отношению к микобактериям туберкулеза из группы *Mycobacterium tuberculosis complex* [1]. Однако изониазид характеризуется различной скоростью метаболизма у разных пациентов с образованием неактивных метаболитов. Определение скорости метаболизма изониазида у каждого пациента необходимо для разработки индивидуальных методов лечения в рамках персонализированной медицины, в том числе для индивидуального подбора режима дозирования препарата и последующего наблюдения за пациентами с целью снижения устойчивости к туберкулезу. Поэтому определение изониазида в биологических жидкостях является

актуальной задачей в рамках персонализированной медицины.

При этом основной проблемой определения изониазида в биологических жидкостях является его высокое сродство к матрице пробы, что способствует его удерживанию в пробе и требует применения сложных и длительных процедур пробоподготовки. В данной работе был предложен вариант извлечения изониазида из проб плазмы крови в глубокий эвтектический растворитель (ГЭР) за счет дериватизации аналита с образованием гидрофобного неполярного производного, имеющего высокое сродство к фазе экстрагента.

ГЭР представляют собой экологически безопасные смеси доноров и акцепторов водородной связи, имеющие более низкие температуры плавления, чем у исходных компонентов [2]. По сравнению с традиционными органическими экстрагентами, ГЭР имеют такие преимущества, как низкая летучесть и нетоксичность, высокая стабильность, возможность получения в лаборатории. При этом ГЭР, выступая в качестве экстрагентов, могут служить средой для дериватизации аналитов. Также компоненты ГЭР могут использоваться в качестве реагентов в дериватизации.

В данной работе впервые получен ГЭР на основе тимола и 4-метоксибензальдегида. Тимол выступал в качестве донора водородной связи, а 4-метоксибензальдегид – как акцептор водородной связи. При этом 4-диметоксибензальдегид

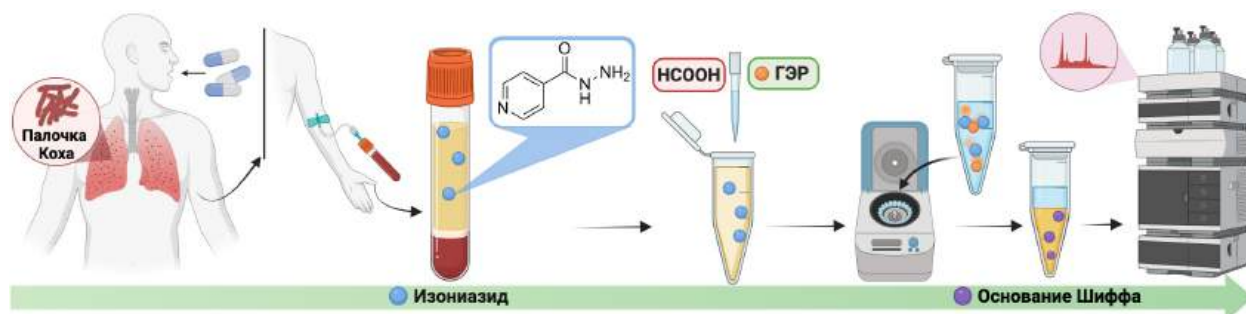


Рис. 1. Графический абстракт

вступал в реакцию с изониазидом с образованием основания Шиффа. Была показана возможность выделения изониазида из биологических жидкостей в фазу гидрофобного ГЭР после его дериватизации с участием компонента экстракционной системы с образованием производного основания Шиффа для последующего определения методом ВЭЖХ-УФ. Было подтверждено, что образование основания Шиффа на основе изониазида и 4-метоксибензальдегида способствовало эффективному извлечению полярного аналита из водной фазы за счет превращения его в более гидрофобную форму. В ходе работы

были оптимизированы условия микроэкстракционного выделения изониазида из проб плазмы крови. Достигнутый предел обнаружения изониазида составил 0,02 мг/л. Экологичность процедуры оценивали с помощью индексов экологичности Green Analytical Procedure Index (GAPI) и Analytical GREEnness Metric (AGREE).

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ ID: 103753335. Также авторы выражают благодарность ресурсному центру СПбГУ: «Методы анализа состава вещества».

Список литературы

1. Oliveira M.A.L., Chellini R., Amorim T.L. // *Analytical Methods*. – 2018. – V. 10. – № 1. – P. 1103–1116.
2. Makos P., Shupek E., Gębicki J. // *Microchemical Journal*. – 2020. – V. 152. – 615.322.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОДГОТОВКИ ПРОБ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ *Centaurea scabiosa* L. ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРОССГЕМИНА И ЦИНАРОПИКРИНА

Ю. А. Николаева¹, А. И. Петраков²

Научный руководитель – к.х.н., доцент С. В. Кривошеков

¹ФГБОУ МЗ РФ Сибирский государственный медицинский университет
irinanikolaeva11081982@mail.ru

²Национальный исследовательский томский политехнический университет

Введение. Растения рода *Centaurea* длительное время применяются в народной медицине, вследствие наличия сесквитерпеновых лактонов, которые обладают широким спектром биологической активности: гипополипидемическая, противоопухолевая, антигельминтная, противомикробная [2]. В частности, гроссгемин и цинаропикрин характеризуются выраженным противоописторхозным действием [1]. Для их количественного определения в лекарственном растительном сырье василька шероховатого использовался обращено-фазовый вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Цель исследования. Оптимизация методики подготовки проб лекарственного растительного сырья василька шероховатого для количественного определения гроссгемина и цинаропикрина.

Материалы и методы. Определение гроссгемина и цинаропикрина осуществляли в

сырье василька шероховатого, заготовленного в районе поселка Заварзино в 2020 г. Хроматографирование проводилось на жидкостном хроматографе Ultimate 3000 с детектором на диодной матрице PDA-3000 (Dionex, США), колонка Luna C18(2), 100 Å, 250×10 мм. В качестве подвижной фазы использовали воду для хроматографии (элюент А), ацетонитрил (элюент В). Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли методом вариационно-статистического анализа. Все расчеты проводили с помощью программы Microsoft Office Excel 2016.

Результаты и обсуждения. Ранее нами рассмотрена методика подготовки проб сырья василька шероховатого для количественного определения гроссгемина и цинаропикрина [3], где в качестве экстрагента использован ацетонитрил. Однако, с целью снижения расходов и ввиду его токсичности (III класс опасности), актуальным является поиск альтернативных более доступных экстрагентов.

Для разработки параметров экстракции методики количественного определения сесквитерпеновых лактонов получены извлечения этанолом 95 % (Константа-Фарм М, Россия) методом мацерации при нагревании. Экстракцию проводили в соотношении сырье/экстрагент 1/10–1/40 в трех параллелях, двукратной экстракцией. Полученные извлечения отфильтровывали через бумагу (белая лента), объединяли в мерной колбе объемом 100 мл, после чего доводили водой очищенной до метки и осуществляли идентификацию и количественный анализ.

Количественное определение сесквитерпеновых лактонов проводили методом внешнего стандарта, содержание (в мг/г) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{C_{\text{std}} \cdot S_x \cdot V_k \cdot 100}{S_{\text{std}} \cdot m_n \cdot (100 - W)} \quad (1)$$

где X – содержание гроссгемина (цинаропикрина) в исследуемом образце, мг/г, C_{std} – концентрация гроссгемина (цинаропикрина) в

стандартном образце, мг/мл, S_x – площадь пика гроссгемина (цинаропикрина) на хроматограмме исследуемого образца, $\text{mAU} \times \text{min.}$, S_{std} – площадь пика гроссгемина (цинаропикрина) на хроматограмме стандартного образца $\text{mAU} \times \text{min.}$, m_n – сырье – масса навески сырья василька шероховатого, г, V_k – объем колбы, мл, W – влажность сырья, %.

Из анализа данных таблицы 1 следует, что рассчитанное содержание гроссгемина и цинаропикрина в растительном сырье статистически значимо не отличается при использовании в качестве экстрагента этанола и ацетонитрила, поэтому в дальнейшем предложено использовать этанол. Соотношение сырья и экстрагента, для достижения максимального выхода сесквитерпеновых лактонов составило 1 : 10. Таким образом, отработали условия подготовки проб растительного сырья василька шероховатого с целью количественного определения гроссгемина и цинаропикрина.

Таблица 1. Результаты количественного определения гроссгемина и цинаропикрина в образцах василька шероховатого (методом внешнего стандарта)

Соотношение	Содержание гроссгемина, мг/г	Содержание цинаропикрина, мг/г	Содержание гроссгемина, мг/г	Содержание цинаропикрина, мг/г
Экстрагент	Этанол		Ацетонитрил	
1 : 10	0,32±0,005	1,8±0,04	0,27±0,06	1,29±0,11
1 : 20	0,19±0,05	0,65±0,28	0,48±0,08	2,28±0,13
1 : 30	0,19±0,1	0,58±0,37	0,38±0,07	1,94±0,24
1 : 40	0,17±0,04	0,6±0,08	0,41±0,06	2,12±0,26

Список литературы

1. Каминский И.П. Исследование противоопухолевой активности василька шероховатого / И.П. Каминский, Э.В. Сапрыкина, Е.А. Краснов [и др.] // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2010. – № 8. – С. 20–24.
2. Каминский И.П. Сесквитерпеновые лактоны василька шероховатого (*Centaurea scabiosa* L.) / И.П. Каминский, Т.В. Кадырова, Е.А. Краснов.
3. Николаева Ю.А. Разработка методики количественного определения сесквитерпеновых лактонов в растительном сырье *Centaurea scabiosa* L. (Asteraceae) / Ю.А. Николаева, В.Э. Мамедова // ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ. – Томск, 2023. – Т. 1. : материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. – С. 437–438.

ЛИОФИЛЬНАЯ СУШКА, КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БАД

М. М. Орлова

КАО «Азот»
Orlovam200@mail.ru

Введение

В настоящее время активно развивается фармацевтическое направление. Необходим поиск новых источников полезных компонентов. Предложено рассмотреть для производства БАД продукты промысловых животных.

Задача данной работы состояла в проведении высушивания жирового сырья для производства БАД. Готовый продукт должен содержать максимальное количество активного компонента. Для этого необходимо удалить влагу из сырья. Сушка жира проводилась при помощи распылительной сушилки при температуре 18 °С. Температура сушки ниже температуры плавления, но в процессе высушивания происходило топление жира. В ходе исследования был сделан вывод о том, что данный вид сушки не подходит для данного вида сырья. Был выбран оптимальный способ – лиофилизация.

Методика эксперимента

Для получения сухих субстанций была применена лиофильная сушка. В основе метода лежит переход вещества из твёрдого состояния сразу в парообразное, минуя стадию плавления (перехода в жидкое состояние) и кипения. Сушка проводилась при заданных параметрах: $t = 137 \pm 5$ °С и $P = 10$ Па. Скорость сушки составляет 60 г/час.

Заключительный этап проведения исследования содержит оценку готового продукта.

Проведена органолептическая оценка сухой субстанции. А также физико-химические и микробиологические показатели.

Микробиологический анализ проводили на наличие мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, плесени, дрожжей, бактерий группы кишечной палочки. Провели выращивание колоний микроорганизмов в термостате, изучили культуральные и морфологические свойства колоний и провели микроскопирование.

Разработка рецептуры включала в себя получение эмульсии, которая в дальнейшем подвергалась процессу лиофильной сушки.

Следующим этапом получения эмульсии является смешивание, полученную массу фильтруют через ватно-марлевый фильтр. В 100 см³ раствора капельным способом вносится 25 г жира. Для получения эмульсии раствор проходит стадию гомогенизации.

Таблица 1. Рецепт на 100 мл эмульсии

Наименование сырья	Содержание в готовом продукте	
	Ед. измерения	Норма
Глюкоза	г	1,70
Казеин	г	8,30
Эмульгатор	г	0,60
Жир	г	25,00
Вода	мл	95,00



Рис. 1. Температура замерзания эмульсий, не содержащих спирт, в зависимости от содержания жира

Таблица 2. Результаты микробиологического исследования

Микробиологические показатели	Образец жира				Заключение
	медведь	барсук	бобр	сурок	
КМАФАнМ, КОЕ/см ³	$1,5 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^3$	Соответствует требованиям ТР/ТС 021/2011
БГКП (колиформы)	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	
Дрожжи, плесени, КОЕ/см ³	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	Не нормируются

Для получения сухих субстанций необходимо выбрать параметры сушки. А также произвести процесс заморозки при необходимых параметрах. Для этого проводилась заморозка эмульсии с различной концентрацией жира при различных температурах. Продолжительность замораживания составляла от 50 до 60 мин. График зависимости представлен на рисунке 1.

Список литературы

1. ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».
2. Вечтомова Е.А., Орлова М.М., Малашкин Т.С. Сравнительная характеристика способов извлечения жира // *Пищевые технологии и биотехнологии*. – Казань, 2021. – 405–408 с.
3. Ершов Ю.А. *Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студентов вузов, обучающихся по медицинским, биологическим, агрономическим, ветеринарным, экологическим специальностям*. – Москва, 2007.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНДРОГЕНОВ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ И СЛЮНЕ ЧЕЛОВЕКА

М. П. Орляхина, Д. А. Вишенкова, П. Б. Глаговский
Научный руководитель – к.х.н. К. А. Леонов

ФГБОУ ВО Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина
117997, Россия, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33/1
orlyakhinna.m.p@gmail.com

Андрогены представляют собой разнообразную группу стероидных гормонов, играющих ключевую роль в регуляции метаболизма, поддержании белков, формировании мозга и определении маскулинности. Они также являются предшественниками эстрогенов и регулируют репродуктивные функции у обоих полов. Андрогены могут воздействовать на настроение, эмоциональное состояние и когнитивные функции [1]. Правильный баланс уровня этих гормонов в организме важен для общего здоровья, физического развития, репродуктивной функции и психологического благополучия человека.

Для количественной оценки андрогенов в биоматериале человека применяют методы хромато-масс-спектрометрии. ВЭЖХ/МС имеет ряд преимуществ в сравнении с ГХ/МС: большая чувствительность определения, более широкий выбор способов ионизации, простота пробоподготовки, гибкость, позволяющая повысить селективность без необходимости замены неподвижной фазы. Это достигается путем обдуманного выбора условий анализа (состава

После выбора оптимальной температуры производится процесс лиофильной сушки. Процесс сушки проводился в течение 15 ч. В готовом продукте содержание влаги составляет 1,5 %, жира 91,03 %, белка 9,1 %.

Данные образцы жира-сырца соответствуют требованиям технического регламента таможенного союза ТР/ТС 021/2011 и могут быть использованы в дальнейшем для производства.

элюентов, режима градиентного элюирования и т. д.) [2–3].

Для количественного определения андрогенов выбран метод ВЭЖХ/МС, обладающий высокой чувствительностью и селективностью, что позволяет детектировать следовые количества индивидуальных компонентов в сложных биологических матрицах.

Целью настоящего исследования являлась разработка условий высокочувствительного хромато-масс-спектрометрического определения андрогенов в сыворотке крови и слюне человека.

В процессе исследования проведена сравнительная оценка методов ионизации в положительном и отрицательном режимах с применением различных источников ионизации электрораспылением (ESI) и химической ионизации при атмосферном давлении (APCI).

Для достижения максимальной чувствительности определения андрогенов оптимизированы масс-спектрометрические условия, оценено влияние значений напряжений на различных участках анализатора и потоков газов в источ-

нике, типов растворителя образца и ионизирующих добавок на интенсивность аналитических сигналов определяемых веществ.

В рамках экспериментальной работы испытаны различные способы масс-спектрометрической ионизации аналитов – электрораспылительная ионизация (ESI) и химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI). Проведено сравнение предлагаемых способов ионизации с электронным ударом в методе газовой хромато-масс-спектрометрии. В качестве дериватизирующих агентов апробированы различные производные гидроксилamina и дансил-хлорид.

Незначительная разница в структуре родственных стероидных гормонов и их метаболитов предопределяет сложность их хроматографического разделения, низкое разрешение пиков, сложность их интегрирования и, как следствие, снижение точности количественной оценки. Оценено влияние состава элюентов, вида градиентного элюирования и других хроматографических параметров на эффективность разделения комплекса компонентов в сложных биологических образцах.

Апробированы различные подходы пробоподготовки биоматериала с использованием

жидкостно-жидкостной экстракции, твердофазной экстракции, осадительных приемов с оценкой эффективности извлечения целевых соединений из биологических сред. Учитывая разнообразие химических компонентов, присутствующих в сыворотке крови и слюне человека и способных оказывать влияние на результат аналитического отклика, процесс пробоподготовки направлен на создание оптимальных условий для эффективного извлечения целевых соединений и максимальной очистки конечной вытяжки.

В ходе разработки условий пробоподготовки для полноценного извлечения андрогенов из биоматериала оптимизированы следующие параметры: тип и объем растворителя, объемы вспомогательных реагентов, скорость и время перемешивания, температура, pH среды.

Выбраны оптимальные условия количественного определения андрогенов в сыворотке крови и слюне человека, разработана селективная и высокочувствительная методика анализа для достоверной и своевременной оценки андрогенов в рамках гормональной клинической диагностики.

Список литературы

1. Alemany M. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – V. 23. – P. 1–69.
2. Olisov D., Lee K., Jun S.H., Song S.H., Kim J.H., Lee Y.A., Song J. // *J. Chromatogr. B.* – 2019. – V. 1117. – P. 1–9.
3. Ankarberg-Lindgren C., Dahlgren J., Andersson M.X. // *J. Steroid. Biochem. Mol. Biol.* – 2018. – V. 183. – P. 116–124.

ГЕНЕРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ НЕЙРОСЕТЕВЫХ МЕТОДОВ

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

Генерация химических соединений с использованием нейросетевых методов открывает новые возможности в химии и фармацевтике, что позволяет ускорить и удешевить процесс поиска и разработки новых лекарственных средств и материалов. Основной задачей в хемоинформатике является создание молекулярных структур с заданными свойствами и активностями,

что ранее требовало значительных временных и ресурсных затрат [1].

Нейросетевые методы, такие как генеративно-сопоставительные сети (GANs) и вариационные автокодировщики (VAEs), демонстрируют высокую эффективность в генерации новых молекул, которые могут обладать полезными для медицины и промышленности свойствами. Эти методы

позволяют моделировать сложные молекулярные структуры, учитывая их химическую совместимость и потенциальную биологическую активность. Использование нейронных сетей для генерации химических соединений также включает в себя оценку фармакокинетических свойств, токсичности и других параметров, важных для разработки лекарственных препаратов. Таким образом, ИИ не только помогает в создании новых молекул, но и способствует их анализу и отбору на ранних этапах разработки.

Генеративно-состязательные сети (GANs) работают на принципе обучения двух сетей: генератора, создающего молекулы, и дискриминатора, оценивающего, насколько сгенерированные молекулы похожи на настоящие. Вариационные автокодировщики (VAEs) используются для создания многомерного латентного пространства

молекул, позволяя таким образом генерировать новые соединения путем выборки из этого пространства.

Кроме того, применение машинного обучения позволяет обнаруживать неочевидные закономерности в структуре и свойствах веществ, что открывает путь к созданию инновационных соединений. Важным преимуществом нейросетевых методов является их способность обучаться на основе существующих данных, что делает их особенно ценными в условиях ограниченной информации о новых молекулах.

Развитие нейросетевых технологий в химии и фармации приведет к сокращению времени и затрат на исследования и разработку новых веществ, способствуя быстрому внедрению инновационных продуктов на рынок.

Список литературы

1. Daniel C.E., Zois B., Mark D.F. *Deep learning for molecular design – a review of the state of the art.* // *Mol. Syst. Des. Eng.* – 2019. – 4. – P. 828–849.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЦЕТОНОВЫХ ЭКСТРАКТОВ КАУЧУКОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Е. Н. Ригер, А. Ю. Грозеску, Т. Е. Суханова

ФГБУ «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева»
198035, С.-Петербург, ул. Гапсальская, 1
catherine.riger@yandex.ru

Медицинские и пищевые резины на основе натуральных и синтетических каучуков, разрешенных органами здравоохранения для изготовления изделий медицинского назначения или контактирующих с продуктами питания, широко используются в настоящее время: в медицинской промышленности (при производстве изделий для эндопротезирования, клапанов, катетеров, контактирующих с кровью, в урологии и анестезиологии и др.), в фармацевтической промышленности (для укупорки лекарственных препаратов), а также в отраслях, производящих и реализующих пищевые продукты [1].

Такие резины должны обладать комплексом специфических свойств, обусловленным их назначением, в том числе, широким спектром биологической активности. Ранее нами была исследована антибактериальная и фунгицидная

активность экстрактов каучуков медицинского назначения. Показано, что наибольшим ингибирующим действием в отношении тест-микроорганизмов обладают экстракты изопренового каучука СКИ-5 ПМ (ПМ – пищевой медицинский) [2].

Целью работы является сравнительное исследование и идентификация различных каучуков медицинского назначения, а также выделенных из них продуктов экстракции, с помощью метода ИК-спектроскопии.

Объектами исследования были изопреновые каучуки – натуральный каучук марки SVR-10 (Вьетнам) и синтетические каучуки СКИ-5 ПМ и СКИ-3С (Стерлитамак, Россия). Процесс получения ацетоновых экстрактов осуществляли согласно ГОСТ ISO 1407-2013 [3]. Регистрацию ИК-спектров проводили на инфракрасном

Фурье-спектрометре Spectrum 100 (PerkinElmer, США), оснащенном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом [4]. Отгонку растворителя осуществляли с помощью лабораторной системы, затем образцы высушивали до постоянного веса под УФ-лампой в течение нескольких суток для удаления остаточной влаги и следов растворителя.

На рис.1 в качестве примера приведены ИК-спектры каучука СКИ-3С и его высушенного экстракта. Видно, что в спектре исходного каучука присутствуют характеристические полосы поглощения цис-изопреновых каучуков [4]: 834 см^{-1} (деформационные колебания $-\text{CH}$ групп); 1376 см^{-1} (деформационные колебания $-\text{CH}_3$ групп); 1663 см^{-1} (валентные колебания $-\text{C}=\text{C}-$). Полосы поглощения высушенного экстракта частично совпадают с полосами исходного каучука в диапазонах частот $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, и $1500\text{--}1375\text{ см}^{-1}$. При этом в спектре экстрак-

та обнаружено значительное снижение интенсивности полос поглощения в диапазоне $1710\text{--}650\text{ см}^{-1}$, и увеличение интенсивности полосы 1707 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) стеариновой кислоты.

Анализ спектров каучука СКИ-5 ПМ и его экстракта, показал, что в спектре экстракта появляется дублет при 1740 и 1712 см^{-1} , а также интенсивные узкие полосы поглощения в области от $1500\text{--}850\text{ см}^{-1}$. В экстракте натурального каучука тоже появляется интенсивный дублет при 1740 и 1711 см^{-1} , и при этом увеличивается интенсивность полос в диапазоне $1300\text{--}900\text{ см}^{-1}$, что характерно для стеариновой кислоты.

То есть, показано, что экстракты исследованных каучуков имеют разный состав и содержат разное количество стеариновой кислоты, которую обычно вводят в резиновые смеси в качестве мягчителя и пластификатора [1].

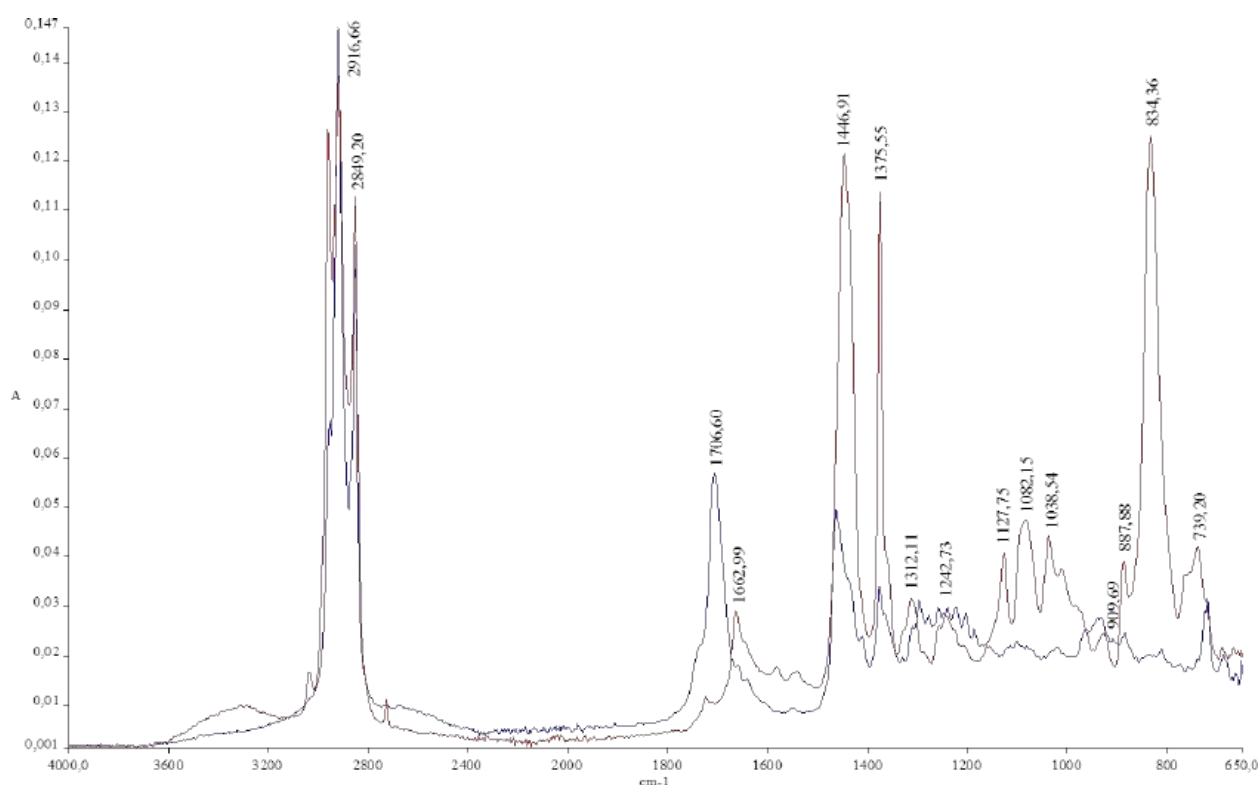


Рис. 1. ИК-спектры образцов исходного каучука СКИ-3С (красная кривая) и высушенного экстракта (синяя кривая)

Список литературы

1. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. Том 2. Резины и резинотехнические изделия. – М. : ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – С. 125–129.
2. Ригер Е.Н., Цыпкина И.М., Суханова Т.Е., Попова Л.М. // Пятая межд. конф. со шк. молодых ученых «Физика – наукам о жизни». (С.-Петербург, 16–19 октября 2023). – СПб. : ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2023. – С. 112.
3. ГОСТ ISO 1407-2013. Каучук и резина. Определение веществ, экстрагируемых растворителем. – М. : Стандартинформ, 2014. – 20 с.
4. ГОСТ 28665-90 (ИСО 4650-84). Резина. Идентификация. Метод инфракрасной спектроскопии. – М. : Стандартинформ, 2005. – С. 9.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ЭКСПРЕСС – ОПРЕДЕЛЕНИЯ АПРАМИЦИНА В ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОВОДСТВА

В. А. Сафронова, А. Д. Прийма, К. А. Бакай, И. С. Нестеренко

Научный руководитель – к.х.н., заведующий отделением фармакологических лекарственных средств, безопасности пищевой продукции и кормов 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

В настоящее время в сельском хозяйстве наиболее актуальной является проблема пищевой безопасности. Препараты, которые применяются в ветеринарии для лечения животных и для стимуляции роста, впоследствии могут быть обнаружены в продукции животного происхождения. Наличие остаточных количеств лекарственных препаратов в продуктах питания приводит к развитию антибиотикорезистентности у микроорганизмов, а также может оказывать токсическое или аллергическое воздействие на человека. Аминогликозиды представляют собой группу лекарственных средств с широким спектром терапевтического применения и в основном применяются против инфекций, вызванных грамотрицательными и некоторыми грамположительными бактериями. [1] Апрамицин является аминогликозидом природного происхождения, синтезируемый *Streptomyces tenebrarius*. Действие апрамицина заключается в нарушении синтеза бактериального белка путем связывания с 30S рибосомой бактерий. Его применяют для лечения инфекций, вызванных *Bordetella bronchiseptica*, *Escherichia coli*, некоторыми видами *Salmonella* и *Staphylococcus*, у телят, ягнят, свиней, кроликов и домашней птицы. Таким образом, очень важной задачей является контроль

остаточного содержания апрамицина в продукции животного происхождения [2].

Самые распространенные методы определения биологически активных веществ – хроматографические методы с различными видами детекции. Данные методы достаточно трудоемки, требуют сложной пробоподготовки и дорогостоящего оборудования. Альтернативой является метод иммуноферментного анализа. Этот метод относится к скрининговым и позволяет в короткие сроки получить данные о содержании аналита в большом количестве образцов [3].

Была разработана методика экспресс-определения апрамицина на основе метода твердофазного конкурентного иммуноферментного анализа. В основе метода лежит конкурентное взаимодействие свободного апрамицина в анализируемом образце и конъюгата апрамицина, меченного ферментом, за центры связывания специфических антител, иммобилизованных на планшете.

В процессе работы были синтезированы иммунохимические реагенты: иммуноген – конъюгат апрамицина с гемоцианином лимфы улитки; конъюгат апрамицина с пероксидазой хрена. Иммунизацию проводили по классической схеме: 1 мг иммуногена вводили внутривенно в уш-

ную вену 3 раза в месяц через день, отбор крови проводили через неделю после последней иммунизации.

Были оптимизированы условия анализа: установлены оптимальные концентрации реагентов, условия сорбции антител и способ пробоподготовки.

В результате была разработана методика экспресс-определения апрамицина. Предел об-

наружения методики составил 0,1 нг/мл. Анализ проводился при комнатной температуре в течение 15 минут. Было показано отсутствие перекрёстного реагирования с другими антибиотиками аминогликозидной группы. Определение содержания апрамицина проводили в образцах молока и яиц. Процент извлечения апрамицина составил от 70 до 110 %.

Список литературы

1. Glinka M., Wojnowski W., Wasik A. *Determination of aminoglycoside antibiotics: Current status and future trends* TrAC // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 131. – P. 1–19.
2. Isanga J., Tochi B.N. et al. *Development of a specific monoclonal antibody assay and a rapid testing strip for the detection of apramycin residues in food samples* // *Food and agricultural immunology*. – 2016. – Vol. 27. – P. 49–66.
3. Mabrouk M.M., Noureldin Hind A.M. et al. *Simple spectrofluorimetric methods for determination of veterinary antibiotic drug (apramycin sulfate) in pharmaceutical preparations and milk samples* // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 224. – P. 1–5.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СПЕЦИФИЧНОСТИ К ЕРСАМ НОВЫХ ВАРИАНТОВ ^{99m}Tc -DARPin Ec1 НА ОПУХОЛЕВЫХ КУЛЬТУРАХ *in vitro*

А. С. Фоминых¹, Р. Н. Варвашеня²

Научный руководитель – д.ф.н., профессор ИШХБМТ М. С. Ларькина

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Сибирский государственный медицинский университет

Томск, Россия

Anastasia.527@yandex.ru

Молекула клеточной адгезии эпителия ЕРСАМ экспрессируется большинством опухолевых клеток эпителиального происхождения, в особенности, клетками рака предстательной железы и рака яичника. Таргетные каркасные белки с анкириновыми повторами DARPin-Ec1 высокоаффинны и специфичны к гликопротеину ЕРСАМ, что делает их многообещающими агентами для радионуклидной молекулярной визуализации ЕРСАМ в раковых клетках [1].

Целью данной работы являлась оценка специфичности новых вариантов белка DARPin-Ec1, меченных ^{99m}Tc , на опухолевых культурах линий А-431, SKOV-3, DU-145, РС-3 и их сравнение с доклинически изученным вариантом $(\text{HE})_3$ -Ec1 *in vitro* [2].

В качестве объектов исследования использовали новые варианты DARPin-Ec1 с пептидными хелаторами на С-конце белка: тригли-

цил-цистеин (Ec1-G₃C) и триглутамат-цистеин (Ec1-E₃C), а также белок, содержащий (гистидил-глутамат)³-фрагмент на N-конце $(\text{HE})_3$ -Ec1.

Белки метили ^{99m}Tc по методикам, описанных в [2]. Радиохимическая чистота всех комплексов составила свыше 96 %.

Клеточные линии А-431, SKOV-3, DU-145, РС-3 культивировали в среде DMEM/F-12 с добавлением глутамина (GlutaMAX, Gibco, США), 10 % фетальной бычьей сыворотки (One Shot™, Thermo Fisher Scientific, Бразилия), антибиотика (пенициллин-стрептомицин, Панеко, Россия) в CO₂-инкубаторе. За 24 ч до эксперимента клетки засевали в 6-луночные планшеты плотностью $7 \cdot 10^5$ клеток на лунку. Для блокирования рецепторов в контрольных группах использовали 100-кратный избыток немеченного $(\text{HE})_3$ -Ec1, инкубировали в течение 30 мин CO₂-инкубаторе, в остальные лунки добавляли 2 нМ белка,

меченного технецием- ^{99m} , и инкубировали в течение 1 ч, после чего клетки снимали методом трипсинизации. Радиоактивность фракций измеряли с помощью автоматического гамма-спектрометра со сцинтилляционным детектором NaI(Tl) Wizard 1480 (PerkinElmer, Уолтем, Массачусетс, США).

Согласно полученным результатам (рис. 1), уровень связывания белков с клетками с небло-

кированными рецепторами значительно выше, чем с клетками с блокированными рецепторами. Помимо этого, наблюдается значительно более высокий уровень связывания белков с клетками линий A-431, SKOV-3, DU-145 с высокой экспрессией EpCAM в сравнении с клетками линии PC-3 с низкой экспрессией. Эти данные указывают на то, что связывание белков DARPIn-Ec1 с клетками обусловлено гликопротеином EpCAM.

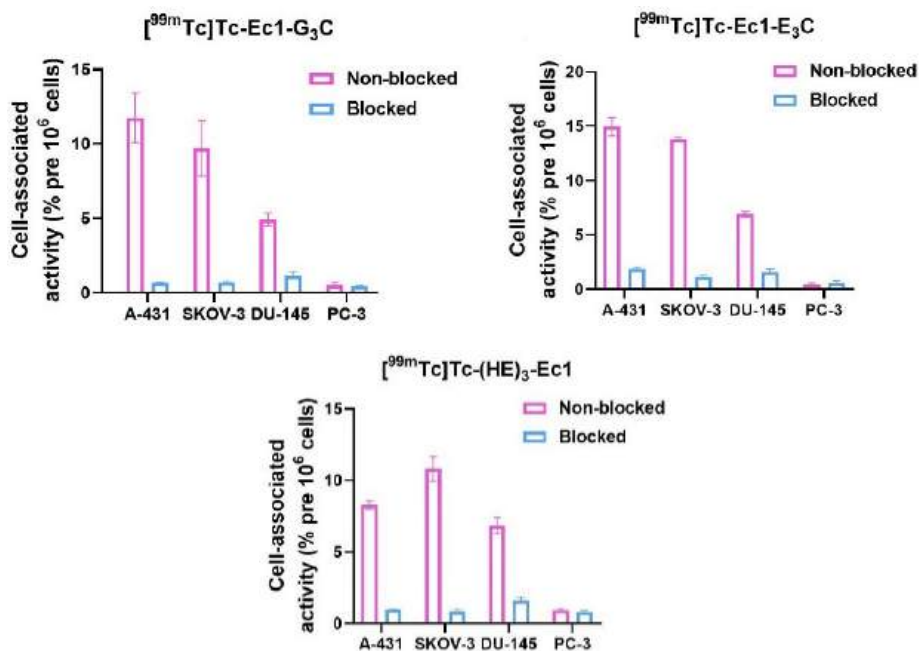


Рис. 1. Результаты оценки специфичности связывания на клеточных линиях A-431, SKOV-3, DU-145, PC-3

Список литературы

1. Vorobyeva A. et al. Feasibility of imaging EpCAM expression in ovarian cancer using radiolabeled DARPIn Ec1 // *International journal of molecular sciences*. – 2020. – V. 21. – № 9. – P. 3310.
2. Deyev S.M. et al. Influence of the position and composition of radiometals and radioiodine labels on imaging of Epcam expression in prostate cancer model using the DARPIn Ec1 // *Cancers*. – 2021. – V. 13. – № 14. – P. 3589.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА БАКТЕРИИ *Lactococcus lactis*

А. В. Шестакова, Д. С. Пухнянская, А. П. Чернова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
avs217@tpu.ru

В настоящее время в качестве нормотических средств для лечения маниакальных, гипоманиакальных состояний и аффективных психозов человека используют препараты на

основе солей лития [1–2]. Основное действие лития заключается в поддержании должной возбудимости ЦНС и сосудистого тонуса, а также регулирования потока натрия в нервных и мы-

печных клетках, что снижает риск возникновения и распространения негативного воздействия стрессовых факторов [2]. Также в литературе указано [3], что соли лития обладают цитопротекторными свойствами к прокариотическим и эукариотическим клеткам. При этом известно, что представители микробиома косвенно влияют на психоэмоциональное состояние человека [4], что приводит к активному применению психобиотиков в лечении данного заболевания. Поэтому изучение влияния солей лития на лактобактерии является актуальным и необходимым.

Целью данной работы является исследование влияния солей лития на молочнокислые бактерии *Lactococcus lactis*.

Для исследования был использован штамм В-13177 бактерий *Lactococcus lactis*, используемый для производства молочных продуктов. В качестве органических соединений были выбраны пируват, сукцинат и аскорбат лития в концентрациях, ммоль/л: 1,28; 12,77; 21,28.

В начале изучения исследовали токсичность сукцината, пирувата и аскорбата лития. Для этого предварительно подготавливали суспензию бактерий *Lactococcus lactis* и плотную питательную среду Мана-Рогоза-Шарпа с солями лития в указанных концентрациях. Культивировали в CO₂-инкубаторе N-biotek при температуре 37 °C в течение 72 ч. Контролем для оценки влияния выбранных соединений служила питательная среда без добавления солей лития. Учет результатов осуществляли визуально по измерению высоты зоны подавления роста.

Жизнеспособность культуры определяли по изменению мутности бактериальной суспензии при культивировании на жидкой питательной среде Мана-Рогоза-Шарпа в термостате при температуре 37 °C и скорости перемешивания 80 об/мин в течение 24 ч методом спектрофотометрии (УФ-вид спектрофотометр Carry 600) при длине волны 540 нм и толщине поглощающего слоя 1 см.

Согласно методике [5] было проведено исследование липолитической и протеолитической активностей лактобактерий с добавлением органических солей лития. Контролем при оценке липолитической активности служила проба с липазой с активностью не менее 3600 FIP U/г, в случае протеолитической активности – проба с протеазой с активностью не менее 25000 HUT/г, которые добавляли в питательные среды без культуры.

Выявлено, что соли лития янтарной и пировиноградной кислот не обладают токсичностью на молочнокислые бактерии *Lactococcus lactis* в диапазоне выбранных концентраций. Обнаружено, что повышение концентрации аскорбата лития (от 12,77 ммоль/л) приводит к подавлению роста лактобактерий, при этом концентрация 1,28 ммоль/л не является токсичной на бактерии *Lactococcus lactis*. Выявлено, что в концентрации 1,28 ммоль/л пируват и аскорбат лития увеличивают жизнеспособность лактобактерий. Установлено, что присутствие органических солей лития приводит к увеличению липолитической активности бактерий *Lactococcus lactis*.

Список литературы

1. Ochoa E. Lithium as a Neuroprotective Agent for Bipolar Disorder: An Overview // *Cell Mol Neurobiol.* – 2022. – Vol. 42. – № 1. – P. 85–97.
2. Alda M. Lithium in the treatment of bipolar disorder: pharmacology and pharmacogenetics // *Mol Psychiatry.* – 2015. – Vol. 20. – № 6. – P. 661–670.
3. Plotnikov E., Pukhnyarskaya D., Chernova A. Lithium and Microorganisms: Biological Effects and Mechanisms // *Curr Pharm Biotechnol.* – 2023. – Vol. 24. – № 13. – P. 1623–1629.
4. Остренко К.С., Галочкина В.П., Колоскова Е.М., Галочкин В.А. Органические соли лития - эффективные антистрессовые препараты нового поколения // *Проблемы биологии продуктивных животных.* – 2017. – № 2. С. 5–28.
5. ГОСТ Р 56139–2014. Продукты пищевые специализированные и функциональные. Методы определения и подсчета пробиотических микроорганизмов. – М. : Стандартинформ, 2015. – 22 с.

ВЛИЯНИЕ АЭРОСИЛА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ

К. Д. Шинкин

Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. А. А. Бондарев

ООО «Ифар» (Инновационные фармакологические разработки)

shinkin.kostya@mail.ru

Введение. Аэросил широко используется в фармацевтической отрасли как вспомогательное вещество, а так же применяется в пищевой промышленности, как добавка Е551. Существуют исследования, о влиянии аэросила на стабильность веществ различной природы.[1] Основным предполагаемым механизмом разрушения химических веществ аэросилом является образование перекисей и гидроксильных радикалов на поверхности кремния диоксида.[2] Однако литературные данные противоречивы, этот вопрос до конца не изучен.

Материалы и методы

Для изучения влияния аэросила на стабильность субстанции GRS были приготовлены бинарные смеси следующего состава: субстанция GRS (20 мг) + аэросил (15 мг), GRS (20 мг) + МКЦ тип 101 (145 мг), GRS + крахмал картофельный (18 мг), GRS (20 мг) + Магния стеарат (2 мг), GRS (20 мг) + МКЦ тип 200 (145 мг). Исследование проводилось при долгосрочном хранении (40 °С, 75 % относительной влажности, в защищённом от света месте) и в стрессовых условия (60 °С, 75 % относительной влажности, в защищённом от света месте).

Для изучения состава продуктов деградации, определения наличия и количества примесей использовали ВЭЖХ-УФ (Shimadzu LC-20 Prominence/SPD-M20A). Хроматографирование проводилось в градиентном и изократическом режиме: ПФ А = фосфатный буфер pH = 2,5; ПФ Б = ацетонитрил, колонка Kromasil C18, 250×4,6

мм, 5 мкм, температура колонки 40 °С, скорость потока 1,0 мл/ мин.

ТСХ. Элюент – Изопропиловый спирт : Вода (1 : 3)

Квантовохимические исследования выполнены с помощью программного пакета ORCA – 5.0.4 [3] методом DFT r2SCAN-3s [4] Определены энергетические барьеры прямых и обратных реакций, рассчитаны основные и переходные состояния, расчёт молекулярной динамики проводился методом ХТБ2 [5].

Результаты и обсуждение

Квантовохимические расчёты показали, что оксиды кремния не способны спонтанно образовывать радикалы и перекиси, из-за высоких энергетических барьеров реакций и положительных значений $\Delta G > +400$ кДж/моль. Предполагаемое образование $\text{OH}\cdot$ и дальнейшее образование H_2O_2 на поверхности возможно только при внешнем энергетическом воздействии, например, под действием света или электрического поля.

По результатам исследования бинарных смесей GRS различного состава была обнаружена новая неидентифицированная примесь, которая образуется только в бинарной смеси, содержащей в своём составе аэросил, остальные вспомогательные вещества инертны по отношению к субстанции GRS. Требуется дальнейшая идентификация примеси и изучение механизмов образования примеси методами масс спектроскопии и квантовой химии.

Список литературы

1. Yangjie Li, Kolasinski K.W., Zare R.N. // *PNAS*. – 2023. – V. 120. – № 34. – P. 1–6.
2. Bolei C., Yu Xia, Rongxiang He // *PNAS*. – 2022. – V. 119. – № 32. – P. 1–8.
3. Neese F., Wennmonhs F., Becker U., Riplinger C. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – V. 152. – № 2. – P. 224108-1–224108-18.
4. Grimme S., Hansen A., Ehlert S., Mewes J.-M. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2021. – V. 154. – № 6. – P. 064103.
5. Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S. // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2019. – V. 15. – № 3. – P. 1652–1671.

ИЗУЧЕНИЕ ЦИТОСТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКОКСИАМИНОВ

Д. Д. Эськова, Ю. А. Колесникова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ Е. В. Плотников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

dde5@tpu.ru

Принципиальным методом современной химиотерапии является применение прооксидантов, которые генерируют активные формы кислорода (АФК), а также активных алкильных радикалов. За последние несколько лет исполь-

зование радикалов возродилось на основе генерации в нужное время и в нужном месте, что позволило бы применять их для лечения заболеваний. Особый интерес представляет класс алкоксиаминов с общей структурной формулой

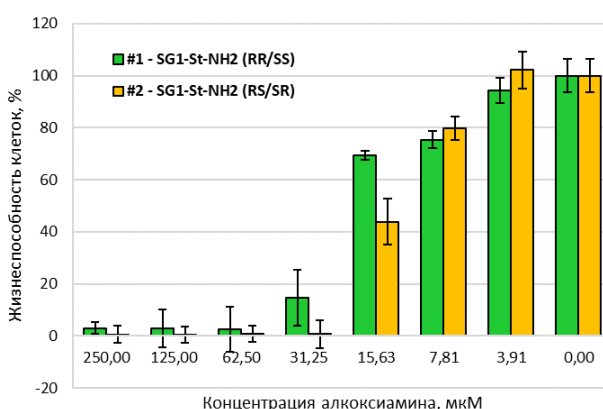
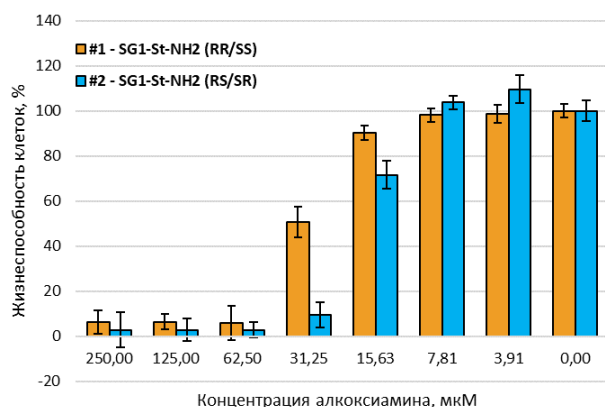


Рис. 1. Влияние алкоксиаминов № 1–2 на клетки PC-3 (слева) и A-431 (справа)

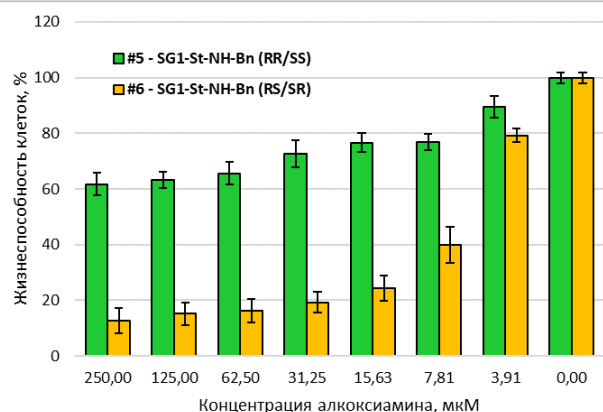
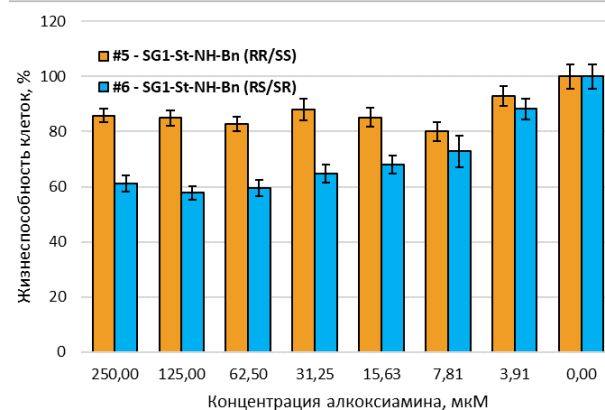
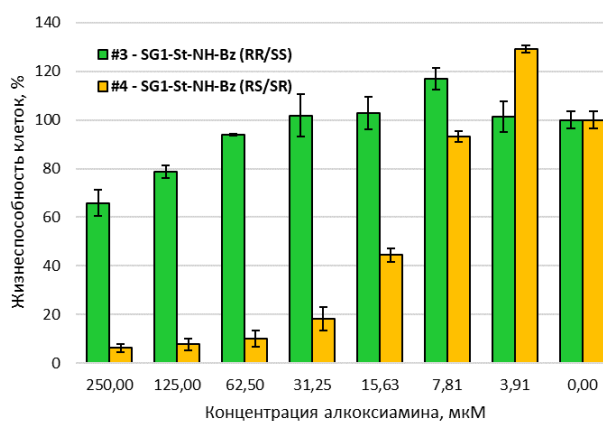
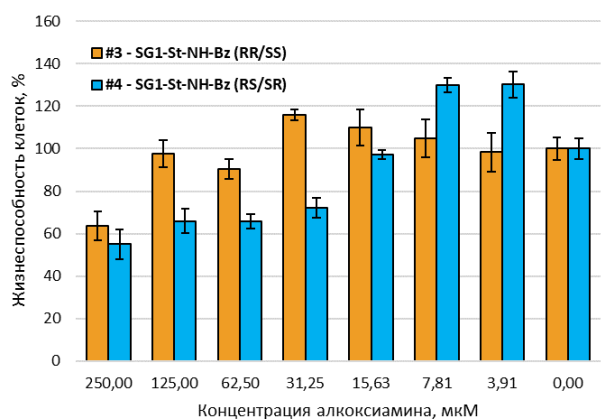


Рис. 2. Влияние алкоксиаминов № 3–6 на клетки PC-3 (слева) и A-431 (справа)

$R^1R^2ONR^3$. В силу уникальных особенностей своей структуры они способны под действием внешних стимулов генерировать стабильный нитроксильный и активный алкильный радикалы [1].

Целью работы являлось изучение цитостатических свойств производных алкоксиаминов на опухолевых культурах А-431 (рак кожи) и РС-3 (рак предстательной железы).

Биологические образцы линий клеток А-431 и РС-3 инкубировали при температуре 37 °С в атмосфере CO_2 (5 %). Клетки засеивали в 96-луночные планшеты по 5000 клеток в лунку. Объектом исследования стали растворы алкоксиаминов № 1–6 в ДМСО, которые добавлялись к клеткам после 24 часов инкубации. Оценку метаболической активности проводили с помощью МТТ-теста, результаты которого представлены на рисунках 1 и 2.

Список литературы

1. Votkina D.E., Abramov A.A., Kovalskaya E.S., Plotnikov E.V., Postnikov P.S., Stepanova E.V., & Petunin P.V. // *ChemMedChem*. – 2023. – 18. – 11. – e202300026.

В результате работы было установлено, что при концентрациях 250 мкМ, 125 мкМ и 62,5 мкМ аминов № 1, 2 жизнеспособность клеток линии РС-3 снизилась до 97 %, для клеток А-431 аналогичная концентрация алкоксиаминов оказала снижение метаболической активности до 100 %, что доказывает токсичность исследуемых веществ при данных концентрациях. Линия А-431 оказалась чувствительнее к амидам № 4 и 6, и при начальных концентрациях веществ жизнеспособность клеток составила не более 16 %, в то время как у РС-3 при тех же концентрациях аминов этот показатель выше в 3 раза. Вещества № 3 и 5 не проявили токсичных свойств: жизнеспособность обеих клеточных линий составила не менее 60 %.

Таким образом, алкоксиамины представляют значительный интерес для разработки новых противоопухолевых препаратов.

РАДИОНУКЛИДНАЯ ДИАГНОСТИКА ЭКСПРЕССИИ EGFR КАРКАСНЫМ БЕЛКОМ DARPIn $(HE)_3$ -E01, МЕЧЕННЫМ ^{99m}Tc

Г. Е. Янович¹, Р. Н. Варвашеня¹, А. А. Прач²

Научный руководитель – д.фарм.н., профессор ИШХБМТ М. С. Ларькина

¹Сибирский государственный медицинский университет
Россия, Томск

²Томский политехнический университет
Россия, Томск
sonne_gleb@mail.ru

На поверхности клеток расположены рецепторы, которые используются как мишени для визуализации опухоли и ее метастазов и таргетной терапии. Одной из таких перспективных мишеней является рецептор эпидермального фактора роста (EGFR), который сверхэкспрессируется в глиомах [1], а также в опухолях головы и шеи, груди [2], кишечника, легких [3] и мочевого пузыря [4]. Рекомбинантные белки с анкириновыми повторами, такие как DARPIn $(HE)_3$ -E01, имеют небольшой размер, нетоксичны, высокоаффинны к мишени EGFR и являются перспективной альтернативой антителам.

Целью исследования является изучить возможность диагностики экспрессии рецептора

эпидермального фактора роста адресным белком DARPIn $(HE)_3$ -E01, меченным ^{99m}Tc .

Специфичность связывания *in vitro* тестировали методом насыщения на 2 клеточных линиях А-431 и РС-3. В контрольных чашках для насыщения клеточных рецепторов клетки предварительно инкубировали с цетуксимабом (500 нМ) в течение 30 минут при температуре 37 °С. После этого, во все чашки с клетками, добавляли комплекс $[^{99m}Tc]Tc-(HE)_3$ -E01 до концентрации 5 нМ и инкубировали 1 ч при температуре 37 °С.

После инкубации клетки промывали 1 мл раствора PBS, открепляли 0,5 мл трипсина и собирали. Связанную с клетками радиоактивность измеряли с использованием гамма-счетчика

(1480 Wizard, Perkin Elmer, США) и представляли в виде процента от добавленной активности на млн клеток.

Биораспределение и таргетные свойства *in vivo* проводили с использованием иммунодефицитных мышей Nu/J с привитыми человеческими опухолями A-431 (EGFR+) и Ramos (EGFR-).

Для измерения биораспределения мышам внутривенно (в хвостовую вену) вводили раствор $[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc}-(\text{HE})_3\text{-E01}$ (60 кБк на мышь, 3 мкг на мышь) в 100 мкл 1 % BSA в PBS. Спустя 4 часа после инъекции мышей умерщвляли, кровь забирали гепаринизированным шприцем путем пункции сердца. Также были собраны образцы опухолей и органов. Образцы взвешивали и измеряли их активность с помощью гамма-счетчика. Измерения были скорректированы на фон. Рассчитывали процент введенной дозы на грамм образца органа или ткани (% ВД/г).

Для определения статистически значимых отличий ($p < 0,05$) использовали непарный двусторонний t-тест.

Результаты уровня связывания комплекса $[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc}-(\text{HE})_3\text{-E01}$ с EGFR в клеточной культуре A-431 составил $7,17 \pm 0,04$ % ВД/г. В клетках PC-3 с низкой экспрессией EGFR процент связывания комплекса значимо ниже ($p < 0,05$), чем в клетках A-431, и составил $1,4 \pm 0,2$ % ВД/г.

Радиокомплекс $[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc}-(\text{HE})_3\text{-E01}$ накапливает активность в опухолевых ксенографтах A-431 у мышей значимо выше, чем в ксенографтах Ramos ($p < 0,05$). В почках и печени накопление составило более 20 % (ВД/г), в остальных органах значения не превышали 7 % (ВД/г).

Закключение. Было установлено, что радиокомплекс DARPIn $(\text{HE})_3\text{-E01}$, меченный ^{99m}Tc , специфически связывается с EGFR-экспрессирующими раковыми клетками человека *in vitro*, а также специфически накапливается в EGFR-экспрессирующих ксенотрансплантатах у мышей. $[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc}-(\text{HE})_3\text{-E01}$ является перспективным для визуализации гиперэкспрессии рецептора эпидермального фактора роста при раке.

Список литературы

1. Collins V.P., James C.D. Gene and chromosomal alterations associated with the development of human gliomas // *Faseb J.* – 1993. – 7:926–930.
2. Earp H.S., Dawson T.L., Li X. and Yu H. Heterodimerization and functional interaction between EGF receptor family members: A new signaling paradigm with implication for breast cancer research // *Breast Cancer Res. Treat.* – 1995. – 35:115–132.
3. Kaseda S., Ueda M., Ozawa S., Ishihara T., Abe O. and Shimizu N. Expression of epidermal growth factor receptors in four histologic cell types of lung cancer. // *J. Surg. Oncol.* – 1989. – 42:16–20.
4. Neal D.E. and Mellon K. Epidermal growth factor receptor and bladder cancer: A review, 1992. – *Urol. Int.* – 48:365–371.

Секция 4

Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья

МОЛИБДЕН-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

А. С. Акимов^{1,2}, Н. Жиров², Ал. С. Акимов²

¹Институт химии нефти СО РАН
634055, г. Томск, Академический пр., 4
zerobox70@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
rector@tsu.ru

Молибден-содержащие катализаторы в различных формах (оксидной, карбидной, сульфидной) нашли широкое применение в различных процессах нефтепереработки (нефтехимии), в том числе проводящихся в присутствии водорода/водородсодержащего газа (гидрогенизационные процессы). Вышеотмеченное реализуется благодаря разнообразию реакций, которые активно протекают в присутствии молибден-содержащих катализаторов: крекинг, парциальное окисление, изомеризация, деалкилирование, дегидрирование, полимеризация, ароматизация, гидрирование, гидрокрекинг, гидродеоксигенация, гидродеазотирование, гидроdesульфирование.

Так, например, оксид молибдена, нанесенный на различные индивидуальные и смесевые носители (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и т. д.) в зависимости от условий предобработки (давление, температура, природа среды) является катализатором промышленно важных реакций метатезиса алкенов и дегидрирования алканов.

Карбид молибдена проявляет высокую каталитическую активность в процессе Фишера-Тропша, также в ряде работ отмечается, что по гидрирующей способности он практически не уступает системам на основе благородных металлов. В отличие от катализаторов, содержащих благородные металлы карбид молибдена,

обладает рядом конкурентных преимуществ: относительно низкая стоимость и устойчивость к действию гетероатомных соединений (сера-, азот- и кислородсодержащие соединения), содержания которых растет с каждым годом из-за вовлечения в процессы нефтепереработки тяжелого углеводородного сырья.

На данный момент наиболее широкое распространение молибден-содержащие катализаторы нашли в сульфидной форме в составе так называемой «CoMoS» или «NiMoS» фаз (рис.1). Помимо модели «CoMoS/NiMoS фаз» в научной периодике [1] рассматривается довольно существенное количество различных структурных моделей: монослойная модель, интеркаляционная модель, синергетическая модель, модель «поверхностных комплексов», «пограничная» модель, модель «n и p-проводимости», модель «активные центры на MoS_2 », модель «сульфидного биметаллического соединения». Такое многообразие структурных моделей показывает на не иссекающий интерес исследователей со всего мира к сульфидным молибден-содержащим катализаторам. За счет привлечения мощных физико-химических методов исследования (например, таких как EXAFS-спектроскопия, сканирующая туннельная микроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, и т. д.) удалось довести практически до совершенства

универсальную Co(Ni)Mo-содержащую композицию, однако ужесточение требований к топливам с одной стороны, и постепенное вовлечение в процессы нефтепереработки с другой стороны стимулируют создание/улучшение катализаторов на основе вышеупомянутой композиции.

В рамках данной работы были синтезированы и исследованы молибден-содержащие каталитические системы, полученные с привле-

чением перспективных полиоксометаллатных соединений – молибденовых синей. Синтезированные системы были протестированы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

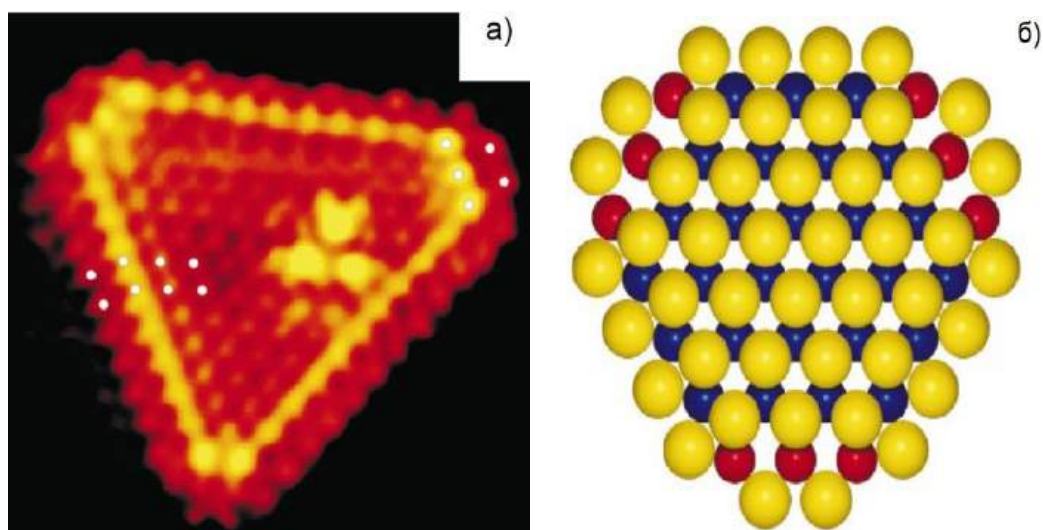


Рис. 1. Результаты сканирующей электронной микроскопии (а) и соответствующая шаровая модель «CoMoS-фазы». Адаптирована из [3]

Список литературы

1. Старцев А.Н., Захаров И.И. // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 72. – № 6. – С. 1–5.
2. Lauritsen J.V., Helveg S., Laegsgaard E., Stensgaard I., Clausen B.S., Topsoe H., Besenbacher F. // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 197. – P. 1–5.

СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОТОРНЫХ МАСЕЛ

И. А. Абашин, В. С. Борисов, А. В. Макарина
Научный руководитель – эксперт Я. П. Морозова

Национальный исследовательский Томский Политехнический университет
avm127@tpu.ru

Моторными маслами называют нефтепродукты, применяемые в смазочных системах двигателей внутреннего сгорания с целью снижения их износа за счет создания на поверхности трущихся деталей прочной масляной пленки [1]. Моторные масла широко применяются для бензиновых, дизельных, двухтактных двигателей и механических коробок передач. Без использования данных масел обойтись невозможно, так как

они обеспечивают защиту двигателя и снижают риск образования отложений.

Определение физико-химических характеристик моторных масел является весьма важной задачей, так как от них зависит стабильность работы двигателя при эксплуатации в различных условиях. Данные характеристики не только раскрывают возможности моторных масел, но и помогают потребителю с выбором наиболее

оптимального варианта масла для двигателя с учётом климатических и эксплуатационных факторов.

Следовательно, целью данной работы является определение и сравнение физико-химических характеристик образцов различных моторных масел.

В качестве объекта исследования были выбраны 8 образцов коммерческих моторных масел различных марок и маркировок. Были использованы синтетические и полусинтетические масла для холодных климатических условий с маркировками 0W-30 (M1 и M3), 0W-40 (M2), 5W-50 (M5) и 10W-40 (M6), 5W-40 (M8) соответственно; минеральное масло МОТО 2Т (M4) и трансмиссионное масло 80W-85 (M7). Данные масла отличаются по происхождению: синтетические получают путем синтеза, минеральные – при переработке нефти, полусинтетические являются минеральными маслами, улучшенными синтетическими добавками, а трансмиссионное – путем загущения маловязких масел высокополимерными присадками [1].

Были определены такие характеристики моторных масел, как температура помутнения

(Тп), температура застывания (Тз), массовая доля серы, плотность, а также кинематическая и динамическая вязкости. Полученные данные представлены в Таблице.

Исходя из Таблицы, можно видеть, что:

- самой низкой Тп обладает образец M5, а самой высокой – образец M1;
- самой низкой Тз обладают образцы M2 и M3, а самой высокой – образец M4;
- наибольшим содержанием серы характеризуются образцы M7 и M4 (трансмиссионное и минеральное масла), а наименьшим – образец M2;
- наиболее высоким показателем плотности обладает образец M7, а наименьшим – образец M1;
- наиболее высокими показателями кинематической и динамической вязкости характеризуется образец M7, а наименьшими – образец M1.

Показатели плотности всех образцов не превышают значения 890–905 кг/м³ и соответствуют требованиям, представленным в [2]. Значения Тз не превышают –25 °С и также соответствуют требованиям, представленным в [2].

Таблица 1. Результаты исследования

Параметр	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Тп	–14	–28	–28	–13	–30	–16	–19	–18
Тз	–42	–50	–50	–26	–43	–37	–31	–36
Массовая доля серы, мг/кг	1993	1966	2030	5851	2156	2104	6723	2930
Плотность при 20 °С, кг/м ³	838,3	837,9	838,9	878,6	846,1	864,4	879,2	854,3
Кинематическая вязкость при 20 °С	118,8	184,8	174,6	234,8	273,1	281,8	396,4	235,9
Динамическая вязкость при 20 °С	99,6	154,9	146,5	206,3	231,0	243,6	348,5	201,6

Список литературы

1. *Топливо и смазочные материалы: учебное пособие / сост. А.П. Сырбаков, М.А. Корчуганова; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 159 с.*
2. *ГОСТ 10541-2020. Масла моторные универсальные и для автомобильных карбюраторных двигателей. Технические условия.: дата введения 2021-07-01. – Москва : Стандартинформ, 2020. – 12 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ МАТЕРИАЛА ПЕЧНЫХ ТРУБ ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

А. В. Алина

Научный руководитель – к.т.н., доцент И. М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

ava82@tpu.ru

Пиролиз является основным процессом получения низших олефинов. Так, например, на 2022 год суммарная мощность российских производителей по этилену составила 4,77 млн т, по пропилену 2,46 млн т [1]. Однако пиролиз осложняется тем, что в ходе процесса на внутренних стенках змеевиков накапливается кокс, в следствие чего при длительной эксплуатации змеевиков могут появляться прогары.

Кроме того, при разных условиях проведения процесса материал змеевиков так же может отличаться. Состав стали трубчатых печей регламентируется соответствующей документацией, например, РД 26-02-80-2004 «Змеевики сварные для трубчатых печей. Требования к проектированию, изготовлению и поставке».

Используя расчеты, предложенные Кузеевым И. Р., Баязитовым М. И., Куликовым Д. В. [2], была составлена математическая модель, показывающая повреждаемость змеевика с течением времени и реализована на языке Python. Модель учитывает динамику отложений пироуглерода и марку стали, из которой изготовлен змеевик.

Учитывать марку стали необходимо, так как от состава сплава зависят его свойства и скорость коррозии. В большинстве используемых сталей в качестве основной защиты от коррозии

и окисления выступает хром, никель же необходим для введения аустенитной структуры. При высоких температурах углерод, находясь в атомарном состоянии, взаимодействует с хромом, образуя карбид хрома, в то время как для защиты от коррозии он должен находиться в кристаллической решетке железа, во избежание этого в сплавы добавляют титан, и тогда углерод начинает образовывать соединения с титаном в первую очередь, карбид титана. Тем не менее, при сильном избытке углерода в среде он с течением времени начинает реагировать и с хромом, тогда сталь перестает быть коррозионностойкой и окалиностойкой или становится менее окалиностойкой, так как степень окалиностойкости зависит от содержания хрома в составе.

Основное уравнение представляет собой вид:

$$\Pi = \sum_{i=1}^k \left(\frac{t_i}{T_{pi}} \right) \cdot n_i \cdot n_{\sigma} \leq 1,$$

где t_i – длительность цикла; T_{pi} – время до разрушения труб при действующих нагрузках и температуре; k – число циклов работы, n_i – коэффициент, учитывающий влияние характера и динамики отложения кокса; n_{σ} – коэффициент, учитывающий запас по пределу длительной

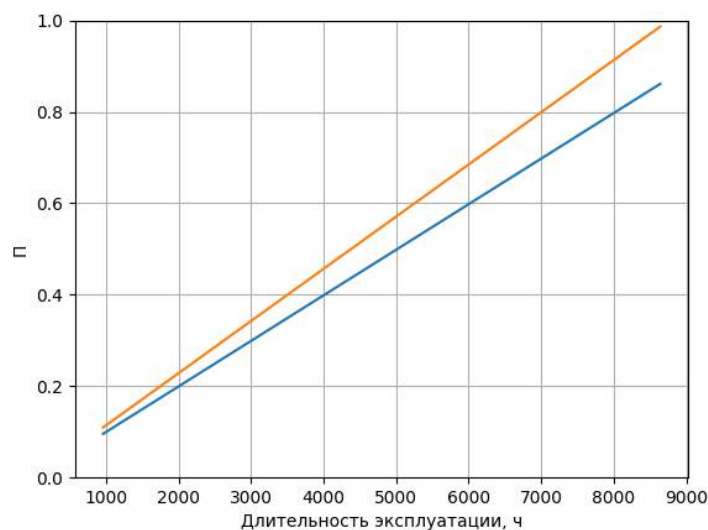


Рис. 1. Определение долговечности печных труб

прочности в рассматриваемый момент эксплуатации труб.

При составлении модели были сделаны следующие допущения: температура в ходе процесса постоянна и на момент начала каждого нового цикла работы в трубе отсутствуют углеродистые отложения.

Исследование проводилось с использованием стали ХН32Т при температуре 850 °С и временем межремонтного пробега 40 дней или 960 часов. Результаты исследования приведены на рисунке 1.

На рисунке 1 «П» характеризует поврежденность труб змеевика, соответствующая текущей наработке, и при $P = 1$ трубу стоит заменить,

так как в результате накопленных повреждений и структурных деформаций она не может быть безопасно использована дальше. Желтая кривая учитывает динамику коксоотложения, в отличие от синей.

Таким образом, в течение 10 циклов безостановочной работы, т.е. исключая время простоя и ремонта, трубы проработают максимально 8650 часов с учетом образования углеродистых отложений на внутренних стенках, без учета накопления пироуглерода число циклов может быть увеличено. Для увеличения или уменьшения длительности эксплуатации возможно изменять производительность работы печи.

Список литературы

1. Glycols.ru [Электронный ресурс] URL: <https://glycols.ru/2022/05/06/ehhtilen-v-rossii/> (Дата обращения: 12.02.2024).
2. Баязитов М.И., Кузеев И.Р., Куликов Д.В., Чиркова А.Г. *Высокотемпературные про-*

цессы и аппараты переработки углеводородного сырья / М.И. Баязитов, И.Р. Кузеев, Д.В. Куликов, А.Г. Чиркова. – Уфа : Гилем, 2000. – 325 с.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА СТЕПЕНЬ РЕГЕНЕРАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

А. В. Антонов, Г. Ю. Назарова, И. А. Самсонов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск
ava77@tpu.ru

Эффективность процесса окислительной регенерации катализаторов каталитического крекинга, в котором катализатор непрерывно циркулирует в системе «лифт-реактор–регенератор», реализуя цикл реакции и регенерации, значительно влияет на экономические показатели процесса. От условий проведения процесса регенерации катализатора зависит температура, активность каталитического потока на входе в лифт-реактор.

Поскольку процесс осуществляется в кипящем слое катализатора, при моделировании процесса окислительной регенерации требуется учитывать гидродинамический режим работы аппаратов, кинетические закономерности протекающих реакций, диффузию и массообмен.

На первом этапе построения математической модели процесса окислительной регенерации катализатора крекинга разработан алгоритм расчета гидродинамики процесса. Расчет основан на определении скоростей движения частиц катализатора и газового пузыря, а также высоты и порозности кипящего слоя [1] в зависимости от технологических параметров воздуха и характеристик катализатора, поступающих в реакционный аппарат, таких как гранулометрический состав, удельная поверхность, объем пор, плотности катализатора и др.

На основании результатов термогравиметрического анализа и расчета соотношения C/H в коксе, принято, что структура кокса соответствует брутто-формуле $C_{52}H_{40}$, который в регенераторе окисляется кислородом воздуха с образо-

ванием монооксида углерода, двуокси углерода и воды в эмульсионной фазе регенератора, в разреженной зоне катализатора происходит дожиг СО:



С применением математической модели проведено исследование влияния двух марок катализатора крекинга на основные показатели

гидродинамического режима процесса окислительной регенерации. Свойства катализаторов приведены в таблице 1.

Расчеты с применением математической модели показали, что при изменении расхода воздуха в интервале регламентных значений (не менее 22,2 м³/с) подаваемого на регенерацию для двух типов катализатора, при прочих равных условиях технологического режима установки, порозность кипящего слоя для катализатора 1 увеличивается в диапазоне с 0,58 до 0,65. Для

Таблица 1. Свойства катализаторов крекинга

Параметр	Катализатор 1	Катализатор 2
Насыпная плотность, кг/м³	908,00	772,00
Объем пор, м³/кг	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
Содержание кокса на закоксованном катализаторе, мас. %	0,59	0,56
Содержание кокса на регенерированном катализаторе, мас. %	0,05	0,12
Гранулометрический состав катализатора		
Фракция $0-2 \cdot 10^{-5}$ м, мас. %	0,06	1,10
Фракция $0-4 \cdot 10^{-5}$ м, мас. %	7,29	2,50
Фракция $0-8 \cdot 10^{-5}$ м, мас. %	48,40	43,80
Фракция $0-1 \cdot 10^{-4}$ м, мас. %	79,10	68,8
Фракция $0-1,6 \cdot 10^{-4}$ м, мас. %	98,20	94,80

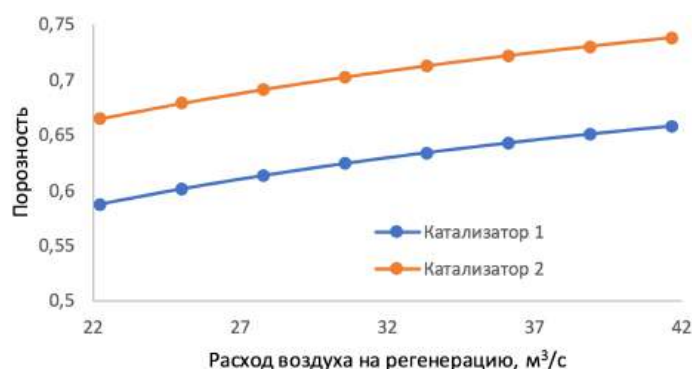


Рис. 1. Влияние расхода воздуха на порозность кипящего слоя для двух типов катализатора

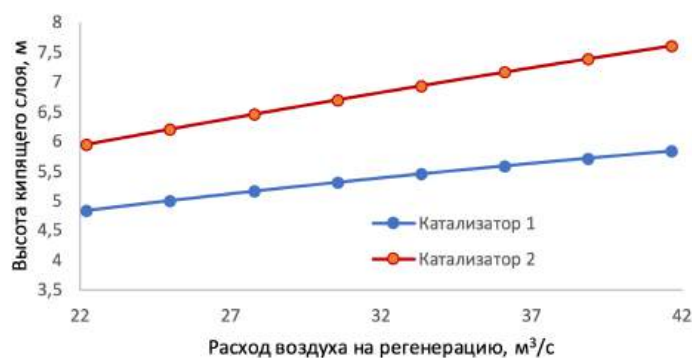


Рис. 2. Влияние расхода воздуха на высоту кипящего слоя для двух типов катализатора

катализатора 2 данный параметр характеризуется интервалом 0,66–0,74 (Рисунок 1).

В свою очередь, высота кипящего слоя для катализатора 1 изменяется с 4,8 до 5,8 м, для катализатора 2 диапазон изменения 5,9 до 7,6 м, что связано с большим содержанием фракции $1,0\text{--}2,1 \cdot 10^{-4}$ м, мас. % в данном катализаторе.

Список литературы

1. Kunii D., Levenspiel O. *Fluidized Reactor Models*. 1. For Bubbling Beds of Fine, Intermediate, and Large Particles. 2. For the Lean Phase:

Разработанный алгоритм расчета гидродинамики процесса позволил спрогнозировать характеристики кипящего слоя и степень эффективности разделения газокатализаторной смеси в регенераторе каталитического крекинга.

Freeboard and Fast Fluidization // Ind. Eng. Chem. Res. – 1990. – V. 29. – P. 1226–1234.

НОВЫЕ АЛЮМОНИКЕЛЬМОЛИБДЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

И. А. Архипова, Е. Г. Петрова, С. В. Заглядова, Е. А. Чернышева
Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией
каталитических процессов нефтепереработки В. В. Фадеев
ООО «Объединенный центр исследований и разработок»
ArkhipovaIA@rdc.rosneft.ru

Создание новых эффективных катализаторов гидроочистки (ГО) нефтяных фракций является одной из важных задач отечественной нефтепереработки. Широко известны алюмоникельмолибденовые катализаторы ГО, использующие преимущественно в очистке сложного сырья, такого как смесевые дизельные фракции (СДФ), включающие в себя компоненты вторичных процессов нефтепереработки (в частности, газойль коксования), и вакуумный газойль. Указанный состав катализатора обеспечивает максимальную эффективность в реакциях и гидробессеривания и деазотирования, а также гидрирования непредельных углеводородов [1, 2].

Современные технологии приготовления катализаторов ГО помимо подбора носителя, элементного состава и соотношения активных компонентов, способа нанесения активных компонентов предполагают также использование органических активаторов, которые по механизму действия можно разделить на хелатирующие агенты (преимущественно карбоновые кислоты), вступающие во взаимодействие с активными компонентами катализатора с образованием комплексных соединений, и добавки, не формирующие комплексные соединения и взаимодействующие с кислотными центрами носителя (преимущественно гликоли) [3].

В рамках проведенного исследования было изучено влияние природы и состава композиции органических активаторов на активность NiMo-катализатора в процессе ГО СДФ. Методом пропитки по влагоемкости синтезированы образцы одинакового элементного состава, дополнительно обработанные водными растворами органических веществ без промежуточной термообработки по следующего принципу: образец 1 – только трехосновная карбоновая кислота; образец 2 – сложный эфир одноосновной карбоновой кислоты; образец 3 – гликоль; образец 4 – совместный раствор всех перечисленных веществ в тех же концентрациях.

Активность полученных образцов оценивали по результатам лабораторных каталитических испытаний с использованием реального сырья НПЗ при следующих условиях: давление 4,0 МПа, температура 340–380 °С, соотношение водород:сырье 350 нл/л, объемная скорость подачи сырья $1,0 \text{ ч}^{-1}$, сульфидирование проводили с использованием диметилдисульфида. Влияние температуры процесса на степень обессеривания представлено на рисунке 1.

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что во всем диапазоне исследованных температур максимальную степень обессеривания обеспечивал образец № 4. Активность образцов возрастала в ряду 1–2–3–4. Также необходимо

отметить, что при температуре 380°C содержание серы в полученном гидрогенизате образца № 4 составляло менее 10 ppm. Очевидно, подобных результатов позволяет добиться только применение комбинации активаторов разной природы, воздействующих со всеми компонентами катализатора.

Сравнительные испытания разработанного лабораторного образца катализатора № 4 и промышленного катализатора, проведенные с использованием в качестве сырья смесевой дизельной фракции с содержанием компонентов вторичных процессов нефтепереработки не ме-

нее 30 % масс. в течение 30 суток при варьировании давления, температуры и объемной скорости подачи сырья показали, что разработанный катализатор не уступает аналогу. Определенное на основе полученных данных значение стартовой температуры работы установки ниже такового для промышленного образца, а расчетное значение межрегенерационного цикла дольше на более чем 2 месяца.

В настоящее время продолжаются исследования по выявлению механизма воздействия рассмотренных веществ на активность катализаторов.

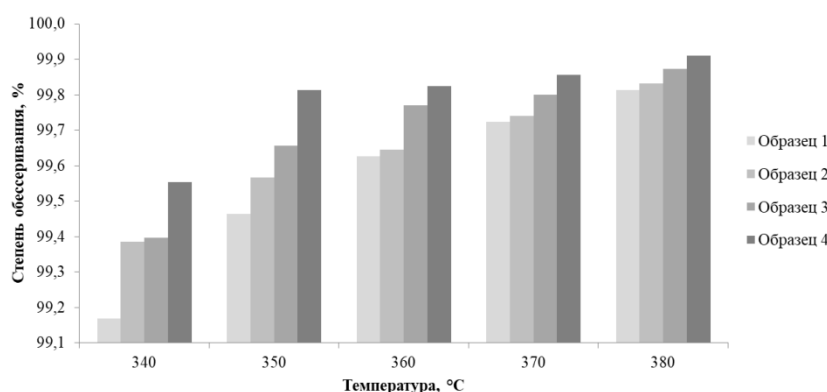


Рис. 1

Список литературы

1. Treese S.A. *Handbook of petroleum processing*. Springer International Publishing Switzerland, 2015. – 361–434.
2. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. *Гидроочистка топлив*. – Казань : Изд-во Каз. гос. технол. ун-та, 2008. – 63 с.
3. Oliviero L., Mauge F., Afanasiev P. // *Catalysis Today*, Sept. – 2021.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

С. И. Бартули, М. И. Елисеева, Я. П. Морозова
Научный руководитель – эксперт ИШХБМТ Я. П. Морозова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30
m.eliseeva@gmail.com

Дизельное топливо (ДТ) является одним из наиболее распространенных продуктов нефтяной промышленности. Основные потребители дизельного топлива – железнодорожный, грузовой, водный и автотранспорт, а также военная и сельскохозяйственная техника. В соответствии с [1] различают летнюю (Л), межсезонную (Е), зимнюю (З) и арктическую (А) марки ДТ, харак-

теристики которых меняются в зависимости от климатических условий регионов России.

Использование депрессорных присадок является наиболее простым и наименее затратным способом снижения предельной температуры фильтруемости (ПТФ) дизельного топлива, а также доведения данного свойства до требуемых в [1] значений.

Эффективность действия депрессорных присадок связана с углеводородами, которые содержатся в составе топлива, в частности, с гетерогенными соединениями серы. Содержание серы в составе топлива различное, но строго нормируется и согласно [1] не должно превышать 2000 мг/кг. Поэтому необходимо проанализировать, как будет изменяться эффективность действия присадки при различном содержании серы в образце ДТ.

В работе были использованы два образца – ДТ1 и ДТ2, а также 5 различных депрессорных присадок (ПР1, ПР2, ПР3, ПР4, ПР5). В ходе исследования были приготовлены 10 смесей ДТ с присадками.

На первом этапе работы были определены такие свойства ДТ, как содержание серы и ПТФ. Полученные данные представлены в Таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Содержание серы в исследуемых образцах ДТ

Образец	Содержание серы, мг/кг
ДТ1	2935
ДТ2	19

Таблица 2. ПТФ исследуемых образцов ДТ

Образец	ДТ1	ДТ2
ПТФ, °С	–9	–13

Согласно данным, представленным в Таблице 1, видно, что образец ДТ2 соответствует всем маркам ДТ, а образец ДТ1 не соответствует ни одной из марок.

Согласно данным, представленным в Таблице 2 видно, что оба образца ДТ по ПТФ соответствуют только марке Л.

Затем к образцам ДТ были добавлены депрессорные присадки и аналогично были определены значения ПТФ. Полученные данные представлены в Таблице 3.

Таблица 3. ПТФ смесей образцов ДТ с присадками

Присадка	ПР1	ПР2	ПР3	ПР4	ПР5
Образец	ДТ1				
ПТФ, °С	–27	–27	–30	–29	–23
Образец	ДТ2				
ПТФ, °С	–26	–33	–28	–23	–23

На основе Таблицы 3, можно видеть, что после добавления ПР5 к ДТ1 и ПР4 и ПР5 к ДТ2 образцы стали соответствовать марки Е. После добавления остальных присадок марки ДТ стали соответствовать марке З.

Изменение ПТФ смесей образцов ДТ с присадками относительно образцов ДТ без присадок представлены в Таблице 4.

На основе Таблицы 3, можно видеть, что наибольшее влияние на ДТ1 оказала присадка ПР3, а на образец ДТ2 – присадка ПР2. Также стоит отметить, что среднее значение изменения ПТФ лучше при добавлении присадок к образцу ДТ1.

Таки образом можно сделать вывод, что для исследуемых образцов ДТ существует следующая зависимость эффективности действия присадки от содержания серы: чем выше содержание серы, тем больше эффективность действия присадки.

Таблица 4. Изменение ПТФ образцов ДТ с присадками

Присадка	ПР1	ПР2	ПР3	ПР4	ПР5	Среднее ПР1–5
Образец	ДТ1					
ΔПТФ, °С	–18	–18	–21	–20	–14	–18,2
Образец	ДТ2					
ΔПТФ, °С	–13	–20	–15	–10	–10	–13,6

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2014. – 12 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЯЗЫВАНИЯ КИСЛОРОДА НА НИКЕЛЕ, НАНЕСЕННОМ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ

М. М. Бородаевский, Ю. В. Дубинина, В. А. Яковлева
Научный руководитель – к.х.н., ученый секретарь Ю. В. Дубинин

ФИЦ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
maxim.borodaevskiy@gmail.com

Проблема эффективного использования попутного нефтяного газа (ПНГ) на сегодняшний день обрела большое значение. До недавнего времени большая часть ПНГ сжигалась на специальных факельных установках [1], что приводило к выделению существенного количества парниковых и ядовитых газов, а также к потере потенциально полезных ресурсов. Потенциальным решением данной проблемы является низкотемпературная переработка ПНГ, приводящая к образованию сухого отбензиненного газа (СОГ) [2], по составу представляющего из себя метан с небольшой примесью легкокипящих компонентов (этан, азот). СОГ может быть использован в качестве альтернативы природному газу, однако на данный момент его использование затрудняется высоким и непостоянным содержанием кислорода. Содержание кислорода в транспортируемых по магистральным трубопроводам углеводородных смесях регулируется рядом нормативно-правовых документов, примером которых выступает СТО Газпром 089-2010 [3]. По этой причине важной задачей является полное удаление кислорода из СОГа. В ходе данной работы были изучены сорбционные свойства системы $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе захвата следовых количеств кислорода из углеводородных смесей. Была приготовлена серия $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сорбентов, отличающихся содержанием никеля (5–15 масс. %) и стадией термической обработки (прямое восстановление в токе водорода или прокаливание на воздухе с последующим восстановлением).

Часть предшественников сорбентов была получена методом пропитки по влагоёмкости из водного раствора нитрата никеля (II). В качестве носителя использовался формованный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sasol Germany GmbH, Германия). После пропитки образцы сушили при 150 °С в течение

3 ч. После получения и сушки, предшественники подвергались двум различным методам термической обработки. Одна часть предшественников была восстановлена в токе водорода при 500 °С [4] в течение 3 ч. После восстановления образцы остывали до комнатной температуры и пассивировались в этаноле в течение 24 часов. Вторая часть предшественников прокаливалась на воздухе при 450 °С в течение 3 ч. Непосредственно перед измерением сорбционной ёмкости по кислороду образцы дополнительно восстанавливались в водороде при 600 °С. Шесть полученных сорбентов были изучены методами РФА, БЭТ, ТПВ, импульсной хемосорбции H_2 и O_2 , а также отдельные сорбенты были изучены на стабильность к регенерации в проточной системе.

Ёмкость приготовленных сорбентов по кислороду увеличивалась при переходе от прокаленных образцов к восстановленным образцам, а также при увеличении содержания никеля в образце. Тем не менее было замечено, что на единицу массы активного компонента наибольшей ёмкостью обладали образцы с низким содержанием никеля (10 масс. % в случае восстановленных образцов и 5 масс. % в случае прокаленных образцов). В случае восстановленных образцов ёмкость, посчитанная на грамм активного компонента, коррелирует с дисперсностью активного компонента, определенной с помощью импульсной хемосорбции H_2 . Для прокаленных образцов не наблюдается зависимость между двумя характеристиками. Также было показано, что для прокаленных образцов характерно более сильное взаимодействие активного компонента с носителем, что проявляется в значительном увеличении температуры восстановления, а также образовании шпинельных структур.

Список литературы

1. Eder L.V., Provornaya I.V. et al Problems of Rational Use of Associated Petroleum Gas in Russia // *Geography and natural resources*. – 2019. – V. 40. – № 1. – P. 9–14.
2. Койшыбаев А.Д. Низкотемпературные процессы очистки сжиженного отбензиненного газа высокого качества // *Молодой ученый*. – 2014. – Т. 63. – № 3. – С. 302–304.
3. СТО Газпром 089-2010 Издание официальное Газ горючий природный, поставляемые и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия. Взамен ОСТ 51.40-93; Введен 25.10.2010. – М. : «Газпром экспо», 2011. – 19 с.
4. Bartholomew C.H., Farrauto R.J. Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts // *Journal of catalysis*. – 1976. – V. 45. – P. 41–53.

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ГИДРОКРЕКИНГ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Я. Е. Букатая, С. В. Подмазова, Г. А. Кротов, М. С. Григораш, Е. Р. Самойлов
Научный руководитель – д.т.н, профессор Е. Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томская обл., Томск, пр. Ленина, 30
svp42@tpu.ru

Гидрокрекинг – это каталитический процесс гидрооблагораживания и преобразования тяжелых нефтепродуктов в присутствии водорода при высоких температурах и давлении. Этот процесс используется для переработки тяжелых нефтяных фракций в более ценные нефтепродукты, такие как бензин, дизельное и другие виды топлива.

Современное производство требует повышения эффективности всех процессов нефтепереработки, включая гидрокрекинг. Это достигается благодаря применению математического моделирования химико-технологических процессов, которое позволяет прогнозировать работу установок и оптимизировать режим работы для улучшения качества продукции и снижения энергопотребления.

Цель работы – определение физико-химических свойств и состава сырья и продуктов для получения исходных данных для моделирования процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Сырьем процесса является вакуумный газойль дистилляции мазута (фр. 290–530 °С). Данное сырье смешивается с водородом и направляется в реактор гидрокрекинга, где происходит реакция при температуре 390–410 °С и давлении 15–17 МПа. Основными продуктами процесса являются кислые и углеводородные газы, нефть, дизельное топливо и непрореагировавший остаток.

Для моделирования гидрокрекинга необходимы следующие параметры: молекулярная

масса компонента, плотность и фракционный состав. Молекулярная масса нефтепродукта была найдена с помощью криоскопического метода, который основан на измерении депрессии температур растворителя (бензола) и нефтепродукта. Плотность и вязкость нефтепродуктов найдены с помощью вискозиметра Штабингера: для вакуумного газойля при 50 °С, для продуктов при 15 °С. Фракционный состав был определен по ГОСТ 2177-99.

Основой математической модели является кинетическая схема, которая описывает основные реакции процесса гидрокрекинга. В данной работе была использована кинетической схема (рис. 1), приведенная в статье Гильермо Феникса [1].

Данная схема отражает превращение следующих компонентов: непрореагировавшего остатка, вакуумного газойля, дистиллята, нефти и легких газов. В данном случае все реакции считаются реакциями первого порядка из-за высокого давления водорода.

Для моделирования процесса гидрокрекинга требуется составление и решение системы дифференциальных уравнений изменения концентрации компонентов в системе по времени, а также расчет констант скорости химической реакции по уравнению Аррениуса в условиях протекания химических превращений компонентов исходного сырья, что станет следующим этапом настоящих исследований.

Таблица 1. Физико-химические свойства сырья и продуктов процесса гидрокрекинга

Поток	ρ , г/см ³	М, г/моль	μ	
			ν , мм ² /с	η , Мпа • с
Вакуумный газойль	0,89	351,67	34,88	31,22
Лёгкая нефтя	0,67	86,05	0,58	0,39
Тяжёлая нефтя	0,74	98,71	0,87	0,64
Летнее дизельное топливо	0,83	235,27	9,28	7,69
Зимнее дизельное топливо	0,80	148,16	2,05	1,63

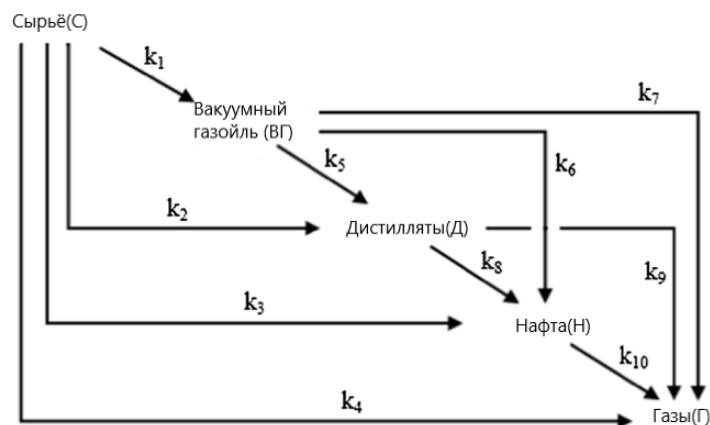


Рис. 1. Кинетическая схема процесса гидрокрекинга [1]

Список литературы

1. Félix G., Ancheyta J., Trejo F. // *Fuel*. – 2019. – V. 241. – P. 836–844.
2. Капустин В.Н., Гуреев А.А. *Технология переработки нефти. Часть 2. Физико-химические процессы*. – М.: Химия, 2015. – 400 с.

УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИГОДНЫХ МОДЕЛЕЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧКИ ИНВЕРСИИ ФАЗ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ СМОЛИСТЫХ И ВЫСОКОСМОЛИСТЫХ НЕФТЕЙ

А. С. Ващенко¹, Г. Мансур¹

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с., В. К. Миллер^{1,2}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

²ООО «РН-ЦИР»

vas706vas2002@gmail.com

Вязкость водонефтяной эмульсии (ВНЭ) и точка инверсии фаз являются важными показателями, отвечающими за ее течение в процессах добычи и транспортировки. Основным методом определения является реологический, требующий длительных лабораторных исследований, что не всегда возможно реализовать на отдаленных месторождениях. В таких случаях альтернативой служат эмпирические модели, позволяющие на основании имеющихся данных по составу и свойствам добываемых флюидов теоретически предположить вязкость получае-

мой ВНЭ и точку инверсии фаз. В большинстве случаев предлагаемые модели выведены для нефтей конкретного нефтедобывающего региона. Соответственно, для новых месторождений или располагающихся в других регионах, данные зависимости требуют проверки достоверности с последующей корректировкой.

Упомянуты [1] следующие модели расчета точки инверсии фаз, основанные на зависимости показателя от плотности и вязкости дисперсной фазы и дисперсионной среды в эмульсии:

$$\varepsilon_w^I = \frac{1}{1 + (\mu_o + \mu_w)^{0,5}} \quad (1)$$

$$\varepsilon_w^I = 0,5 - 0,1108 \log(\mu_o + \mu_w) \quad (2)$$

$$\varepsilon_w^I = [1 + (\mu_o + \mu_w)^{1/6} (\rho_o/\rho_w)^{5/6}]^{-1} \quad (3)$$

$$\varepsilon_w^I = \frac{(\rho_o/\rho_w)(\mu_o/\mu_w)^{0,4}}{1 + (\rho_o/\rho_w)(\mu_o/\mu_w)^{0,4}} \quad (4)$$

$$\varepsilon_w^I = \frac{\rho_w/(\rho_w - \rho_o)}{(\rho_w/\rho_o) + (\mu_o/\mu_w)^{0,6}} \quad (5)$$

$$\varepsilon_w^I = \frac{1}{1 + (\rho_o/\rho_w)^{-0,4} (\mu_o/\mu_w)^{0,4}} \quad (6)$$

$$\varepsilon_w^I = 0,3788 - 0,1108 \lg \frac{\mu_o}{\mu_w} - 9,6533 \left(\frac{\rho_w - \rho_o}{\rho_w} \right)^2 + 2,4841 \left(\frac{\rho_w - \rho_o}{\rho_w} \right) \quad (7)$$

Для 10 нефтей месторождений Удмуртии, относящихся к тяжелым парафинистым смолистым и высокосмолистым, определены физи-

ко-химические свойства и состав нефти и попутно-добываемой воды. Нефти характеризуются значительным содержанием смолисто-асфальтовых веществ (12,1–22,7 % масс.), что объясняет их склонность к образованию устойчивых высоковязких ВНЭ [2].

Используя приведённые модели, рассчитаны значения точки инверсии фаз прогнозируемых эмульсий, соответствующие ее критической обводненности, представленные в таблице 1.

Для нефти 10 реологическим методом установлено экспериментальное значение точки инверсии фаз равное 80 %. Среди 7 проверенных эмпирических уравнений модель 4 демонстрирует наименьшее (6,6 %) относительное отклонение от экспериментальных данных. Соответственно, данная модель является наиболее пригодной для исследуемых парафинистых смолистых и высокосмолистых нефтей месторождений Удмуртии.

Таблица 1. Результаты расчета значения точки инверсии фаз ВНЭ исследуемых нефтей

Нефть	Точка инверсии фаз, %						
	1	2	3	4	5	6	7
1	21,8	37,7	46,1	66,1	63,1	24,7	21,4
2	19,9	36,6	44,7	68,7	59,3	23,0	23,9
3	9,0	27,7	36,3	83,1	26,1	12,5	23,3
4	23,9	38,9	47,2	63,6	70,1	26,7	21,8
5	11,2	30,0	38,5	80,0	32,1	14,7	23,0
6	10,5	29,4	37,3	81,4	33,5	14,1	27,1
7	15,2	33,5	41,5	74,7	45,7	18,6	25,1
8	14,3	32,8	41,0	75,8	42,3	17,8	24,2
9	16,7	34,5	40,7	74,6	71,8	20,6	36,5
10	16,0	34,1	41,0	74,7	59,6	19,8	33,1
Средняя относительная ошибка аппроксимации, %							
10	79,9	57,4	48,8	6,6	25,5	75,2	58,6

Список литературы

1. Jiatong T., Pingya L., Sara V., Jiaqiang J., Haili H., Bin Y.; Jiyan T. *Experimental investigation on phase inversion point and flow characteristics of heavy crude oil-water flow // Applied Thermal Engineering*. – 2020. – 180. – P. 115777.
2. Миллер В.К. Комплексный подход к решению проблемы асфальтосмолопарафиновых отложений из высокообводненных нефтей (на примере нефтей месторождений Удмуртии) автореферат дис. ... кандидата химических наук / Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. – Москва, 2016.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ И СОСТАВА ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА ДО И ПОСЛЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРООЧИСТКИ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

П. В. Гладыш, Ю. В. Хомякова, С. Б. Аркенова, Г. Ю. Назарова, В. В. Мальцев, Т. А. Калиев
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30
pvg9@tpu.ru*

На сегодняшний день переработка тяжелых нефтяных фракций является одним из наиболее динамично развивающихся направлений в связи с истощением легких углеводородов. Особый интерес представляет процесс каталитического крекинга (КК). Основное целевое назначение процесса – производство компонентов высокооктанового бензина, легкого и тяжелого газойля и сжиженных газов. Сырье крекинга чаще всего подвергают предварительной гидроочистке (ГО).

Целью данной работы является определение физико-химических свойств и группового состава сырья и продуктов процессов гидроочистки и каталитического крекинга. Объектом исследования является вакуумный газойль (ВГ).

В ходе исследования были использованы следующие методы: определение массовой доли серы с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора «Спектроскан S», молекулярной массы – с помощью установки КРИОН-1, плотности и вязкости – с

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики сырья и продуктов процесса гидроочистки

Параметр	ВГ до ГО	ВГ после ГО	Дизельное топливо
Плотность при 20 °С, кг/м ³	901,6–905,7	879,5–887,2	855,3
Молекулярная масса, г/моль	219,3–312,6	210,2–348,6	–
Содержание серы, % масс.	1,750–1,885	0,103–0,108	0,018–0,024
Содержание азота*, % масс.	0,13–0,15	0,10–0,13	–
Динамическая вязкость, мПа•с	17,982–20,010	17,790–21,420	5,2932–5,7527
Кинетическая вязкость, мм ² /с	20,280–22,640	20,495–24,673	6,1886–6,7257
Показатель преломления	1,4915–1,4954	1,4834–1,4839	–

* – данные, полученные с НПЗ.

Таблица 2. Результаты группового химического состава фракций методом жидкостно-адсорбционной хроматографии до и после процесса гидроочистки

Групповой состав, % масс.	ВГ до ГО	ВГ после ГО
Содержание насыщенных УВ	59,8–60,8	66,5–69,5
Содержание ароматических УВ		
- «легкие»	11,8–13,0	11,7–15,7
- «средние»	6,1–7,6	5,3–6,0
- «тяжелые»	12,2–13,8	6,4–7,2
Содержание смолистых компонентов		
- бензольные	1,8–3,1	1,7–2,1
- спиртобензольные	4,3–5,5	2,9–4,9

Таблица 3. Основные физико-химические характеристики продуктов процесса каталитического крекинга

Параметр	Дизельная фракция	Шлам
Плотность при 20 °С, кг/м ³	963,1–988,8	1047,5–1052,4
Содержание серы, % масс.	0,262–0,277	0,537–0,562
Динамическая вязкость, мПа•с	5,3920	–
Кинетическая вязкость, мм ² /с	5,5430	–

помощью вискозиметра Штабингера SVM 3000 Anton Paar, показателя преломления – с помощью рефрактометра «Аббе» и группового химического состава фракций методом жидкостно-адсорбционной хроматографии.

В ходе процесса гидроочистки существенно снижается содержание серо-, азот- и кислородсодержащих соединений в результате их реакций с водородом при температуре 370–410 °C и давлении 4–4,5 МПа. Было установлено, что наибольшим показателем преломления при 20 °C (1,4915–1,4954) и плотностью (901,6–905,7 кг/м³) обладает негидроочищенный ВГ. Массовая доля серы находится в диапазоне 1,750–1,885 % масс. и 0,13–0,15 % масс. соответственно. Повышенное содержание серы и азота в негидроочищенном ВГ объясняется присутствием в нем высокомолекулярных серо- и азотсодержащих соединений. Содержание серы в гидроочищенном ВГ наименьшее и составило около 0,121 % масс. Динамическая и кинематическая вязкость (измерены при 50 °C) составляет 18,858 мПа•с и 20,709 мм²/с соответственно.

После гидроочистки вакуумный газойль поступает на установку каталитического крекинга с использованием цеолитсодержащего катализатора при температуре 450–525 °C и давлении 0,1–0,3 МПа.

Результаты исследования показали, что большая часть серы (0,537–0,562 % масс.) остается в шламе, плотность которого составила 1047,5–1052,4 кг/м³, что также больше по сравнению с дизельной фракцией. Далее шлам используется в качестве компонента котельного топлива, а свойства дизельной фракции, например, содержание серы определяют качество товарного продукта. Динамическая и кинематическая вязкость дизельной фракции (при 50 °C) и составили 5,3920 мПа•с и 5,5430 мм²/с соответственно.

В дальнейшем, на основе полученных данных будет спрогнозирован состав продуктов каталитического крекинга с использованием математической модели.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТСТАИВАНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Е. Д. Гончарова, К. И. Федченко, В. А. Шананина

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР Н. И. Кривцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
edg9@tpu.ru*

Обезвоживание нефти имеет большое значение для компаний, занимающихся её добычей и переработкой. Наличие воды в нефти может привести к увеличению затрат на транспортировку и хранение, так как вода увеличивает вязкость, снижает энергоэффективность транспортных систем и повышает риск коррозии оборудования. Обезвоженная нефть гораздо легче для транспортировки и обработки, что позволяет снизить эксплуатационные расходы. Также, контроль обводненности нефти имеет значение для соблюдения экологических стандартов.

В борьбе за разрушение эмульсий деэмульгаторы занимают лидирующую позицию. К сожалению, некоторые типы нефти содержат компоненты, которые могут с ними реагировать, что приведет к образованию нежелательных продуктов или изменению физико-химических свойств нефти, поэтому проведение исследований по разрушению эмульсий естественным

путем только за счет нагрева, в зависимости от типа нефти является актуальной задачей.

Целью данной работы стало исследование процесса отстаивания водонефтяных эмульсий при разных соотношениях нефти и воды.

Для исследования были взяты две пробы нефти с разными физико-химическими свойствами (Табл. 1).

Водонефтяные эмульсии готовились с помощью автоматической лопастной мешалки VEB MLV ER-10 в разных соотношениях образца нефти и пластовой воды: 90:10, 80:20, 50:50. Имитация пластовой воды готовилась из раствора хлорида натрия. Время перемешивания составляло 10 минут. Эмульсия выдерживалась при температуре 60 °C.

На графиках приведены зависимости конечной обводнённости от времени (рис. 1, 2). Процесс отстаивания проходит с большей глубиной обезвоживания для эмульсии приготовленной

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов нефтей

Параметр	Пробы					
	№ 1			№ 2		
Температура, °С	20	50	80	20	50	80
Динамическая вязкость, мПа•с	10,38	4,42	2,42	962,75	107,83	26,60
Кинематическая вязкость, мм ² /с	12,14	5,30	2,98	1029,20	117,67	29,64
Плотность, кг/м ³	854,8	833,9	813,6	935,4	916,4	897,4
Содержание асфальтенов, мас. %	3,23			1,88		
Содержание смол, мас. %	16,11			11,23		

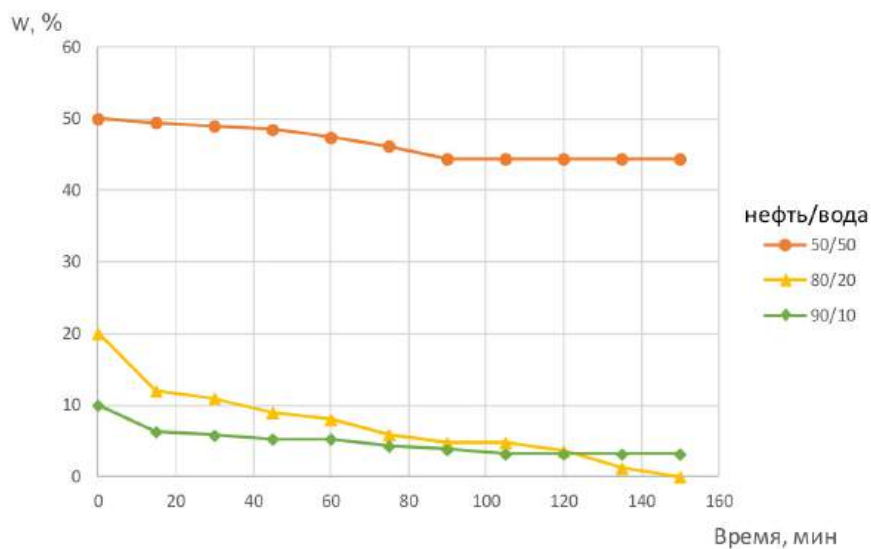


Рис. 1. Зависимость конечной обводнённости от времени (нефть № 1)

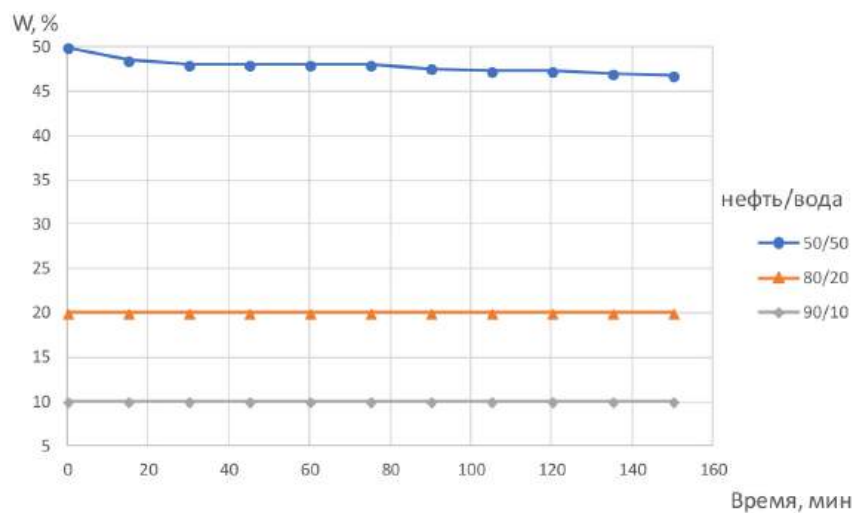


Рис. 2. Зависимость конечной обводнённости от времени (нефть № 2)

из пробы нефти № 1. Это обусловлено тем, что данная проба менее вязкая с меньшим содержанием смол и асфальтенов. По сравнению с про-

бой нефти № 2, в ней частицы воды могут легче коагулировать и оседать.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Д. В. Готфрид, А. В. Гусев, 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.ru

В последние годы в связи с ужесточением экологических требований к товарным нефтепродуктам и планом мероприятий по импортозамещению катализаторов гидрогенизационных процессов сохраняется потребность в эффективных отечественных катализаторах гидроочистки (ГО). Современный нанесенный катализатор ГО нефтяных дистиллятов представляет собой систему, состоящую из активных компонентов, модификаторов и носителя [1]. В качестве носителя используют активный оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Текстуальные свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ влияют на распределение по поверхности катализатора ГО активного компонента, процессы массопереноса и коксообразования. Таким образом, на этапе синтеза носителя катализатора ГО необходимо задавать оптимальные текстурные характеристики (удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$), удельный объем пор ($V_{\text{уд}}$), средний диаметр пор ($D_{\text{ср}}$). Метод приготовления гранулированного алюмооксидного носителя катализатора ГО заключается в обработке гидроксида алюминия пластифицирующими агентами (ПА) с последующим формованием паст экструзией и термообработкой экструдатов. Характеристики используемого гидроксида алюминия, природа и концентрация пластифицирующего агента, pH влияют на реологические свойства формовочных масс и текстуру готового носителя [2].

Целью работы является исследование влияния природы и концентрации кислоты-пептизатора на пластичность формовочных масс и текстурные свойства синтезированных алюмооксидных носителей катализаторов ГО.

Для синтеза образцов использовали термоактивированный гидроксид алюминия. В качестве ПА были выбраны азотная и уксусная кислоты; варьировали кислотный модуль (моль кислоты/моль Al_2O_3) от 0,01 до 0,3. После пептизации гидроксида алюминия формовали экструдаты, осуществляли сушку при 120 °С и прокаливание при 500 °С. Образцы обозначали как: s-As-x и s-N-x, где N – азотная кислота, As – уксусная кислота, x – кислотный модуль.

Для определения текстурных характеристик синтезированных образцов использовали метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Изотермы регистрировали в области относительных давлений адсорбата (P/P_0) от 0,01 до 0,99. Изотермы некоторых синтезированных образцов носителей приведены на рисунке 1.

Изотермы адсорбции-десорбции азота для всех синтезированных образцов соответствуют IV типу с петлей гистерезиса H2 по классификации ИЮПАК.

Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ в области P/P_0 от 0,05 до 0,33 с учетом принятой площади поверхности молекулы азота 0,162 нм². Расчет объема пор и распределения пор по размерам осуществляли по десорбционной ветви изотермы методом Долимора-Хила. Текстуальные характеристики некоторых образцов носителей приведены в таблице 1.

Текстуальные характеристики некоторых образцов носителей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Текстуальные свойства синтезированных носителей

Кислота-пептизатор	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{уд}}$, см ³ /г	$D_{\text{ср}}$, нм
Азотная	200	0,40	6,4
Уксусная	215	0,50	7,3

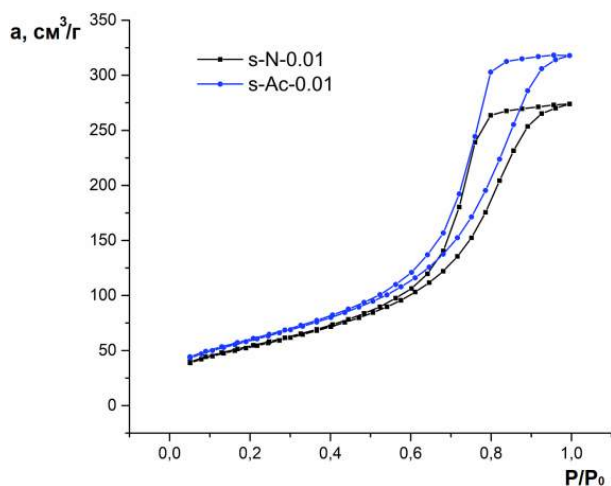


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота

Список литературы

1. de Castro R.G., Devers E., Digne M., Lam-ic-Humblot A.-N., Pirngruber G.D., Carrier X. // *Appl. Catal A, Gen.* – 2021. – V. 403. – P. 16–31.
2. Vatutina Yu. V., Nadeina K.A., Klimov O.V., Kazakov M.O., Danilova I.G., Cherepanova S.V., Khabibulin D.F., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Dik P.P., Noskov A.S. // *Catal. Today.* – 2021. – V. 375. – P. 377–392.

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА СЖИЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Д. В. Грива^{1,2}

Научный руководитель – д.т.н., профессор ИШХБМТ Л. М. Ульев

¹АО «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа»
634027, г. Томск, проспект Мира, 70а

²Национальный Исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, 30
dvg32@tpu.ru

Процесс сжижения природного газа является экономически и энергетически затратным процессом, в связи с использованием теплообменников сложных конструкций и большими нагрузками на компрессоры хладагентов. Для перспективных проектов в арктическом поясе актуальной задачей является выбор наиболее энергоэффективного решения проведения процесса сжижения природного газа с целью минимизации экономических затрат. Эта проблема является сложной и многофакторной задачей, требующей комплексного решения, которое можно получить с использованием пинч-анализа и подбора оптимальных технологических режимов, с учетом термодинамических особенностей протекания процесса.

В рамках работы для крупнотоннажного производства в арктических условиях для исследования выбраны технологии, позволяющие интегрировать климатические условия в процесс сжижения природного газа. Вследствие этого, для анализа энергоэффективности выбраны процессы C3MR (технология смешанного хладагента с предварительным пропановым охлаждением) и DMR (технология двойного смешанного хладагента). В указанных технологиях используют пластинчато-ребристые и спирально-витые теплообменники с большой площадью поверхности теплообмена и компрессоры высокой мощности для сжатия паров хладагентов [1].

Для исследования были получены промышленные данные о составе подготовленного природного газа, поступающего на сжижение,

и производительность технологической линии. После анализа свойств и состава природного газа перспективного месторождения определены термобарические условия проведения процесса сжижения с учетом поведения фазового состояния и количества, отводимого тепла при снижении температуры, по которым осуществлено технологическое моделирование выбранных процессов в ПО Hysys. На рисунке 1 представлена модель процесса DMR.

Для проведения пинч-анализа составлен цифровой образ системы теплообмена исследуемых процессов сжижения, по которым строились зависимости изменения температуры системы холодных и горячих технологических потоков при изменении их суммарной потоковой энтальпии (составные кривые). Удельная теплоемкость природного газа и смешанных хладагентов при линейном снижении температуры изменяется нелинейно в связи с изменением скрытой теплоты из-за частичной конденсации компонентов [2]. Для учета больших локальных изменений удельной теплоемкости потоков требуется идентифицировать температурные интервалы, при которых удельная теплоемкость будет изменяться не более, чем на десять процентов. В связи с этим для сегментации потоков был применен метод многомерной нелинейной регрессии.

На следующем этапе был выполнен технико-экономический анализ вариантов теплоэнергетической интеграции с целью оптимизации полученных составных кривых, которые явля-

ются основой для выбора технологических и конструкционных параметров процесса.

Уменьшение удельного энергопотребления исследуемых процессов произведено за счёт снижения потребляемой мощности компрес-

сов с газовым приводом. В результате анализа влияния расходов хладагентов получены оптимальные соотношения, при котором суммарная мощность потребляемой энергии компрессорами минимальна.

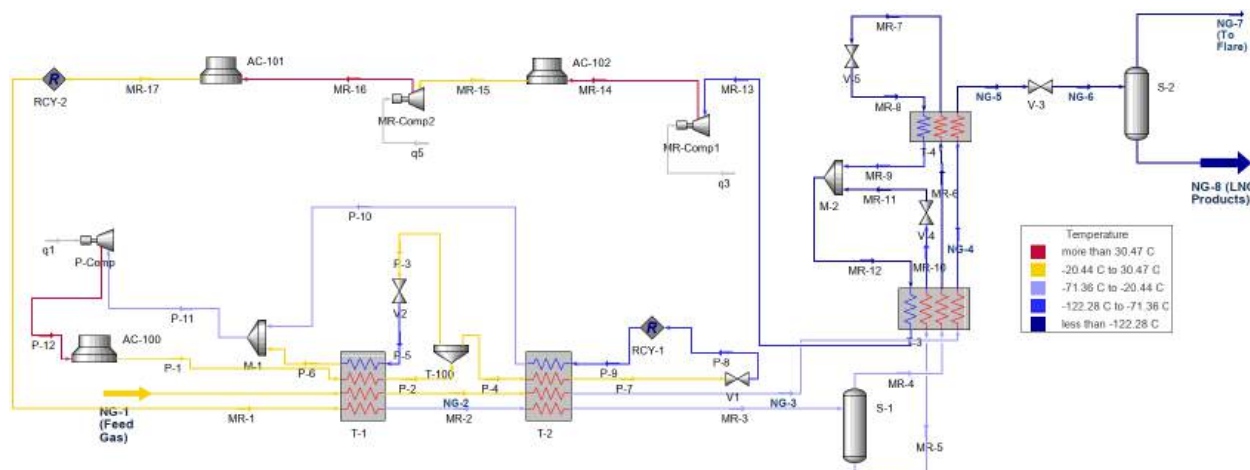


Рис. 1. Модель процесса сжижения природного газа с применением двойного смешанного хладагента в ПО Hysys

Список литературы

1. Федорова Е.Б. Современное состояние и развитие мировой индустрии сжиженного природного газа: технологии и оборудование. – М. : РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2011. – 159 с.
2. Mokhatab S. Handbook of Liquefied Natural Gas // Elsevier, 2014. – 591 p.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

М. С. Григораш, Р. А. Ваганов, Е. Р. Самойлов, А. Ю. Дементьев
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Сибирский Федеральный Университет
ООО «КИНЕФ»
msg11@tpu.ru

Создание и использование математической модели процесса гидрокрекинга является сложной комплексной задачей по оптимизации нефтеперерабатывающего производства. Решение данной задачи позволяет усовершенствовать технологию, увеличивать конверсию сырья и продлить срок жизни катализатора.

Для создания математической модели необходимы экспериментальные данные, получен-

ные как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Целью работы стало проведение экспериментальных исследований процесса гидрокрекинга вакуумного газойля на лабораторной каталитической установке с получением исходных данных для моделирования.

Эксперимент по проведению гидрокрекинга вакуумного газойля осуществлен с помощью универсальной каталитической установки фир-

мы Vinci Technologies модели Micro Catalyst Bed (рис. 1).

Установка представляет собой настольный автоматизированный прибор на основе мини-реактора объемом до 10 мл и совмещенной с ним нагревательной печью, обеспечивающих работу при температурах до 550 °С и давлении до 20 МПа [1].

Для проведения гидрокрекинга были подобраны следующие технологические параметры процесса: давление – 13 МПа; объем катализатора – 5 мл; объемная скорость подачи сырья – 1,2 ч⁻¹; кратность циркуляции водорода – 1000 м³/м³. Таким образом, расход сырья составил 5,3 см³/ч, расход водорода – 5300 см³/ч. Сырьем процесса являлся вакуумный газойль дистилляции мазута (фр. 290–530 °С).

Для экспериментов был использован промышленный катализатор гидрокрекинга. Было проведено 4 эксперимента по гидрокрекингу

вакуумного газойля при разных температурах: 390 °С, 400 °С, 410 °С, 420 °С. В результате были получены газообразные и жидкие продукты и составлен материальный баланс процесса гидрокрекинга (табл. 1, 2).

Состав газообразных продуктов были проанализированы с помощью газового хроматографа Clarus 500 GC, метод ГОСТ 52714-2018. Результаты показали, что при увеличении температуры доля легких газов (метан, этан, пропан) увеличивается с 59 % до 74 %.

Анализ жидких продуктов осуществлен с помощью двумерной газовой хроматографии для получения углеводородного состава полученных продуктов.

На основе результатов исследований уточнена схема превращений веществ в реакторе гидрокрекинга. Результаты экспериментов использованы при оценке кинетических параметров реакций и верификации модели.

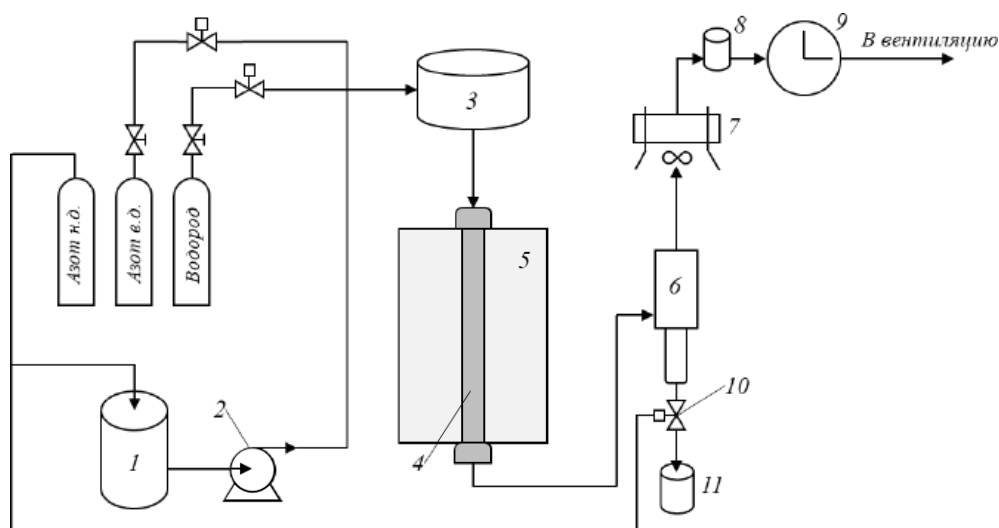


Рис. 1. Принципиальная схема установки Micro Catalyst Bed

1 – сырьевая емкость, 2 – сырьевой насос, 3 – преднагреватель, 4 – реактор, 5 – нагревательная печь, 6 – сепаратор, 7 – аппарат воздушного охлаждения, 8 – регулятор давления, 9 – газовые часы, 10 – пневматический клапан, 11 – продуктовая емкость.

Таблица 1. Материальный баланс гидрокрекинга при температуре 400 °С

Приход	г	%	Расход	г	%
Сырье	30,14	90,75	Жидкий продукт	18,854	56,76
Водород	3,07	9,25	Газообразный продукт	14,36	43,24
Итого	33,22	100	Итого	33,22	100

Таблица 2. Материальный баланс гидрокрекинга при температуре 420 °С

Приход	г	%	Расход	г	%
Сырье	36,53	90,75	Жидкий продукт	21,751	54,04
Водород	3,72	9,25	Газообразный продукт	18,50	45,96
Итого	40,25	100	Итого	40,25	100

Список литературы

1. Vaganov R.A., Kuzmicheva M.V., Shmargunova M.S. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2023. – V. 96. – № 3. – P. 372–376.

ВОЗМОЖНОСТИ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ В СОЧЕТАНИИ С МЕТОДОМ ПРОЕКЦИИ НА ЛАТЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА

А. В. Гусев, З. А. Полинцев, Т. Ю. Железнова, 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.ru

Современные бензиновые двигатели внутреннего сгорания характеризуются высокой степенью сжатия, поэтому ужесточаются требования к детонационной стойкости автомобильного бензина. Детонационную стойкость бензина оценивают по значению октанового числа (ОЧ). Экспериментальное определение ОЧ проводится на лабораторных установках двумя методами: исследовательский (ОЧИ) и моторный (ОЧМ). Однако эти способы не лишены недостатков: необходимость использования дорогих расходных материалов, длительность и трудоемкость испытания [1]. Одним из вариантов экспрессной оценки ОЧ бензина является сочетание ИК-спектроскопии с математическими методами обработки спектров [2]. Математические алгоритмы (МГК, ПЛС и другие) позволяют создать модель для предсказания ОЧ. При этом наиболее значимым недостатком такой модели является высокая чувствительность к изменчивости исходных данных. Таким образом, создание эффективной и универсальной математической модели для предсказания октанового числа бензина по его ИК-спектру продолжает оставаться актуальной аналитической задачей.

Целью работы является оценка возможностей ИК-Фурье-спектроскопии в сочетании с методом проекции на латентные структуры (ПЛС) для предсказания октанового числа товарных автомобильных бензинов.

Для регистрации спектров применяли ИК-Фурье-спектрометр «FT-801». В работе использовали 50 образцов бензинов с ОЧИ ~ 92 и ~ 95 пунктов (в качестве референтных значений приняты результаты определения ОЧ согласно ГОСТ 8226-2022). ИК-спектры регистрировали

в диапазоне 4000–400 см⁻¹ не менее трех раз для каждого образца, затем производили усреднение. Для построения моделей формировали обучающую выборку и тестовый набор. Исходные данные представляли в виде матриц зависимых переменных Y (ОЧ образцов) и независимых переменных X (абсорбционности A на n волновых числах). Варьировали объем обучающей выборки (N), число аналитических волновых чисел (n), число главных компонент (ГК).

В ходе моделирования устанавливали и анализировали связь между ОЧ бензина с абсорбционностями в выбранном спектральном диапазоне. Проверку эффективности моделей производили, рассчитывая и сравнивая значения среднеквадратичных ошибок калибровки (RMSEC) и предсказания (RMSEP).

Установлено, что при N = 40, n = 1800 (4000–500 см⁻¹), оптимальное число ГК = 8 (RMSEC < 0,9 и RMSEP < 1,0 пункта, рисунок 1). Уменьшение N до 10 образцов (ГК = 8, n = 1800) при проверке на том же тестовом привело к возрастанию RMSEP до 1,5 пунктов. Изменение числа столбцов в матрице абсорбционностей за счет подбора спектрального диапазона оказывает влияние на результат предсказания ОЧ. Так, если n = 150 (850–650 см⁻¹), RMSEC = 1,2 и RMSEP = 1,3 пункта.

Таким образом, ИК-спектроскопия в сочетании с методом ПЛС позволяет предсказывать ОЧИ автомобильных бензинов с RMSEP < 1,0 пункта. Дальнейшая оптимизация модели позволит улучшить результат предсказания ОЧ бензина по данным, полученным с помощью ИК-Фурье-спектроскопии.

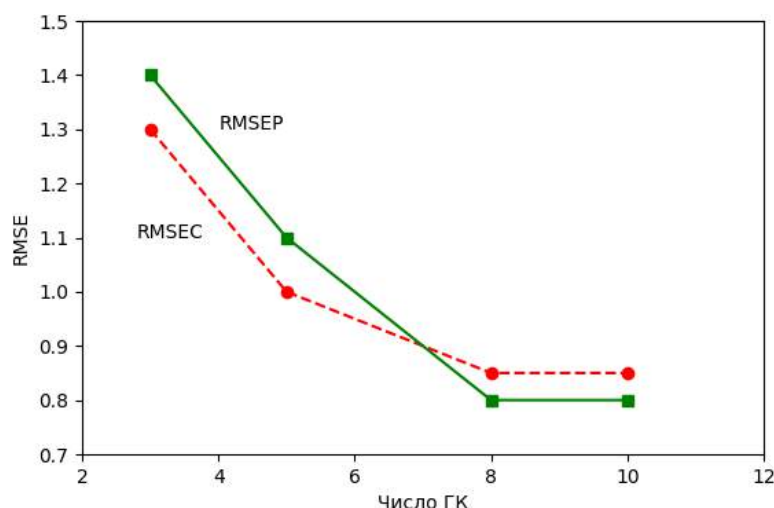


Рис. 1. Зависимости RMSEC и RMSEP от числа ГК

Список литературы

1. Luecke J. // *Fuel*. – 2021. – V. 301. – 120969.
2. Wang K. // *Chemical Engineering Science*. – 2021. – V. 242. – 116672.

ПОДБОР КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ГЕЛЯ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО МАСЛА И СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ОРТОФОСФОРНЫХ ЭФИРОВ

Ю. С. Деменчук

Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. А. Магадова

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа
(научный исследовательский университет) имени И. М. Губкина»

119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 65

demencukulia527@gmail.com

Углеводородные гели – это структурированные системы, отличающиеся высокой вязкостью и низкими потерями давления на трение. Они состоят из углеводородной основы и загущающего агента. Такие системы широко применяются в качестве жидкости-песконосителя в технологии гидроразрыва пласта (ГРП). Благодаря своей термостабильности они эффективны при работе в скважинах с высокой температурой. В качестве углеводородной основы для гелей обычно применяются дизельное топливо или нефть, а также газоконденсат. Для придания системе необходимых вязкостных характеристик используются железные и алюминиевые соли органических ортофосфорных эфиров [1].

Несмотря на то, что углеводородный гель на основе солей органических ортофосфорных эфиров разрабатывался изначально для целей нефтепромышленной химии, его применение не

ограничивается данной отраслью. При использовании в качестве углеводородной основы минерального масла можно получить систему, обладающую смазывающими свойствами. Данная работа направлена на изучение возможных концентраций реагентов и исследование реологических характеристик получаемых углеводородных гелей.

В качестве дисперсионной среды для смазывающего состава были выбраны следующие масла:

- масло веретенное АУ компании «ЛУКОЙЛ», ТУ 38.1011232-89;
- масло веретенное АУП Foxu, ТУ 19.20.29-001-28136037-2020;
- масло трансформаторное ТК, ГОСТ 982-80.

Для удобства веретенные масла были обозначены как *B1* и *B2*, а трансформаторное масло как *T* соответственно. Для загущения системы

использовался гелирующий комплекс «Химеко-Т», содержащий в качестве активатора органические соединения алюминия, а в качестве гелеобразователя – органический ортофосфорный эфир.

Были приготовлены растворы, состоящие из 100 мл масла, 1 мл гелеобразователя и различного количества активатора. На седьмой день после приготовления измерялась вязкость полученных гелей, и строились их реологические кривые (рисунок 1), представляющие собой зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в логарифмических координатах.

Было выявлено, что наибольшим коэффициентом консистенции из представленных образцов обладает гель на основе веретенного

масла *B1* с содержанием активатора 0,3 мл. Составы на трансформаторном масле также имеют высокую загущенность, кроме того они характеризуются невысоким показателем неньютоновского поведения, что говорит о высокой структурированности системы.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что подбор концентраций реагентов должен вестись индивидуально для каждого масла. Так, например, при использовании одинакового количества реагентов для загущения веретенных масел разных марок свойства полученных гелей значительно различаются. Вероятнее всего, это связано с наличием различных присадок в составе масел.

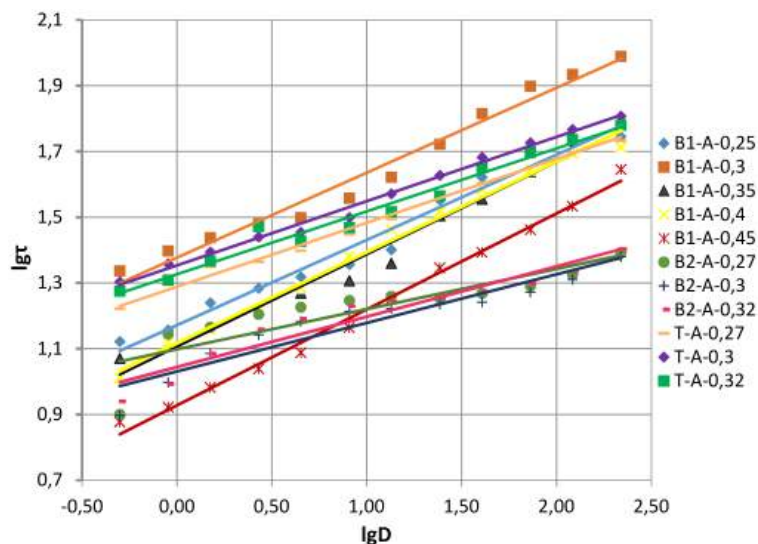


Рис. 1. Реологические кривые полученных гелей

Список литературы

1. Магадова Л.А., Силин М.А., Глуценко В.Н. Нефтепромысловая химия. Технологические аспекты и материалы для гидроразрыва

пласта: учеб. пособие для вузов. – М. : РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. – 423 с.

ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТО-СМОЛО-ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯ В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ПРИ РАЗНОЙ СИЛЕ ТОКА И ВРЕМЕНИ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАЗРЯДА

В. В. Егорова¹, П. В. Поваляев^{1,2}, Ю. Ю. Петрова¹

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е. В. Францина

¹Сургутский государственный университет
628400, г. Сургут, пр. Ленина, 1
arkachenkova_vv@surgu.ru

²Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
pvp13@tpu.ru

В условиях нового этапа экономического развития все большее внимание уделяется проблемам рационального использования природных ресурсов, в частности, в нефтяной промышленности. Традиционно отходы нефтяной промышленности используют в качестве кровельных материалов, асфальта, строительных материалов, в производстве дорожного битума, что негативно влияет на окружающую среду, увеличивая содержание углерода в атмосфере. При этом указанные направления использования нефтяных отходов не отражают весь потенциал их возможного применения. Поэтому становится все актуальнее поиск новых альтернативных способов использования тяжелых нефтяных остатков.

Целью данного исследования является разработка технологии получения углеродных материалов путем переработки отходов нефтяной промышленности.

Предметом исследования послужили асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), собранные с труб нефтяной скважины, являющиеся отходами нефтяной промышленности. Исследуемое АСПО относится к парафиновому типу отложений ($\beta = 0,418$), содержание механических примесей 0,92 масс. %.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа основным элементом в молекуле АСПО является углерод (99,5 масс. %). Также присутствуют сера, железо, хлор и другие микроэлементы, состав и содержание которых обусловлены условиями формирования АСПО.

По результатам ИК-спектроскопии, проводимой на приставке НПВО. На спектрах АСПО присутствуют полосы валентных ($3010\text{--}2750\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1490\text{--}1350\text{ см}^{-1}$) колебаний разветвленных фрагментов $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, а также деформационных колебаний угле-

род-углеродных связей ($730\text{--}710\text{ см}^{-1}$), что обусловлено высоким содержанием парафинов в молекуле АСПО [1].

Термогравиметрический анализ в инертной среде (N_2) показал, что в интервале температур $30\text{--}1040\text{ }^\circ\text{C}$ АСПО теряет 95,76 масс. %, которые представляют собой кристаллизационную воду (до $154\text{ }^\circ\text{C}$) и органическую часть ($154\text{--}505\text{ }^\circ\text{C}$) структуры АСПО. С повышением температуры более $505\text{ }^\circ\text{C}$ деструкция молекул АСПО продолжается по углерод-углеродным и углерод-гетероатомным связям, потери массы при этом составляют 4,80 масс. %.

Переработку АСПО в полезные углеродные материалы проводили на электродуговом безвакуумном реакторе [2].

При переработке в разных условиях (сила тока 50, 75, 100 и 125 А при времени инициирования 30 с; сила тока 100 А и время инициирования 5, 10, 15, 20 и 25 с) было получено девять продуктов плазменной переработки. Установили, что времени инициирования 5 с при 100 А и 30 с при 50 А для переработки АСПО недостаточно, поскольку продукт плазменной переработки содержит аморфную фракцию непереработанного АСПО. Оптимальными условиями для плазменной переработки АСПО с низкими энергетическими затратами приняли силу тока 100 А и время инициирования разряда 30 с.

По итогам исследования была подтверждена возможность получения углеродных материалов из нефтяных отходов и подобраны оптимальные условия для плазменной переработки нефтяных отходов с низкими энергетическими затратами (100 А, 30 с).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-20016) в СурГУ и ТПУ.

Список литературы

1. Socrates G. Formerly of Brunel, The University of West London, Middlesex. UK / G. Socrates // New York. – V. III. – 2004. – P. 362.
2. Petrova Yu.Yu., Frantsina E.V., Grin'ko A.A., Pak A.Ya., Arkachenkova V.V., and Povaly-aev P.V. // Materials Today Communication. – 2022. – V. 33. – P. 25.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ ДОБАВЛЕНИЕМ УТЯЖЕЛЯЮЩЕГО КОМПОНЕНТА: АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А. О. Ефанова¹, М. В. Киргина^{1,2}

Научный руководитель – к.т.н., доцент М. В. Киргина

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Томский государственный архитектурно-строительный университет
aov4@tpu.ru

Для получения необходимых низкотемпературных свойств дизельного топлива (ДТ) наиболее перспективным способом является ввод депрессорных присадок. Добавление утяжеляющих компонентов в ДТ позволяет повысить эффективность действия присадки и добиться, таким образом, соблюдения необходимых требований [1].

Целью работы является исследование результатов хромато-масс-спектрометрии для обоснования повышения эффективности действия депрессорной присадки с добавлением утяжеляющего компонента в товарное ДТ.

В качестве объекта исследования были использованы 2 образца товарного ДТ (B_1 и B_2) с автомобильных заправок г. Томска. В качестве утяжеляющих компонентов были использованы вакуумный газойль, полученный из мазута (VG_1), и фракция с высоким содержанием парафинов (P_1) в малых концентрациях. Используемая концентрация депрессорной при-

садки – 0,26 мл на 100 мл топлива, согласно рекомендациям производителя.

Для образца ДТ B_1 добавление P_1 в концентрации 5 % об. позволило повысить эффективность действия депрессорной присадки – снизить показатель ПТФ с -23 до -27 °С и получить из летней марки межсезонную марку ДТ.

Для образца ДТ B_2 добавление VG_1 в концентрации 1 % об. позволило повысить эффективность действия присадки – снизить показатель ПТФ с -24 до -28 °С и получить из летней марки межсезонную марку ДТ.

Для более детального исследования полученных данных были получены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа (Рисунок 1–2).

Исходя из результатов на Рисунке 1, можно видеть, что для образца ДТ B_1 характерно наличие большого количества н-парафиновых углеводородов средней молекулярной массы. Добавление утяжеляющего компонента позволяет компенсировать недостаток легких и тяжелых

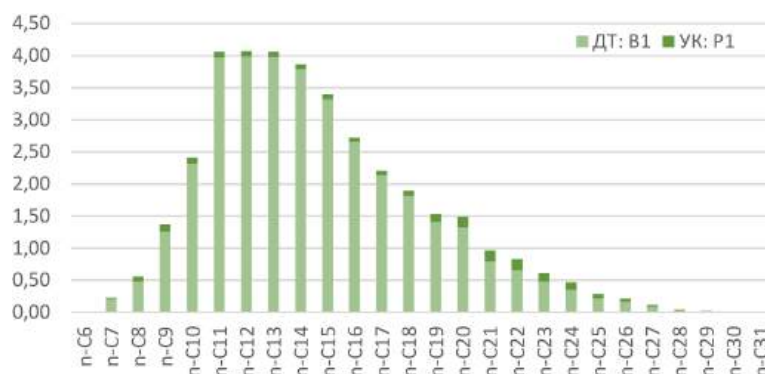


Рис. 1. Содержание н-парафиновых углеводородов в образце B_1 с добавлением 5 % об. P_1

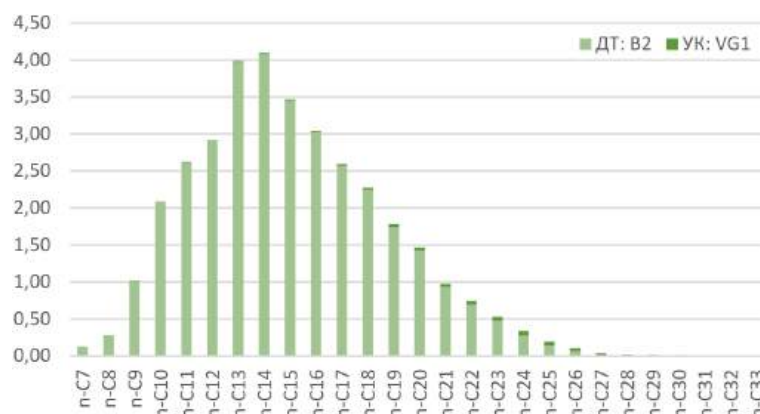


Рис. 2. Содержание *n*-парафиновых углеводородов в образце B_2 с добавлением 1 % об. VG_1

n-парафиновых углеводородов и повысить эффективность действия депрессорной присадки.

Согласно результатам на Рисунке 2, образец ДТ B_2 характеризуется недостатком тяжелых *n*-парафиновых углеводородов. Поэтому, для повышения эффективности действия депрессорной присадки потребуется более тяжелый утяжеляющий компонент, но в относительно небольшой концентрации.

Таким образом, для максимального повышения эффективности действия депрессорной присадки необходимо, чтобы соотношение легких и тяжелых *n*-парафиновых углеводородов в составе топлива было сбалансированным.

Исследование выполнено в рамках проекта Минобрнауки № FEMN-2022-0003 «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии для устойчивого развития инфраструктуры территорий Крайнего Севера и Арктики».

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2014. – 12 с.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСЕВОГО СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ В ПРОДУКТАХ И ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНА

М. В. Калинина, Г. Ю. Назарова, А. А. Орешина
Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск
mvk53@tpu.ru

Каталитический крекинг относится к базовым процессам нефтепереработки, основным назначением которого в РФ является производство компонентов моторного топлива. Содержание общей серы в бензине каталитического крекинга изменяется в широком диапазоне в зависимости от качества сырья и режимов эксплуатации оборудования, включая стадию гидроочистки вакуумного газойля, влияя на рецептуру товарного топлива.

Целью работы является прогнозирование влияния состава композиционного сырья про-

цесса каталитического крекинга на содержание общей серы в бензиновой фракции, ее выход и октановое число с использованием разработанной математической модели процесса.

Состав и свойства вакуумного газойля и гача дистиллятного, являющихся потенциальным сырьем, процесса каталитического крекинга определены методами ГОСТ 3900-85, ГОСТ Р 50442-92, криоскопическим методом для определения молекулярной массы и методом жидкостно-адсорбционной и газовой хроматографии. Резуль-

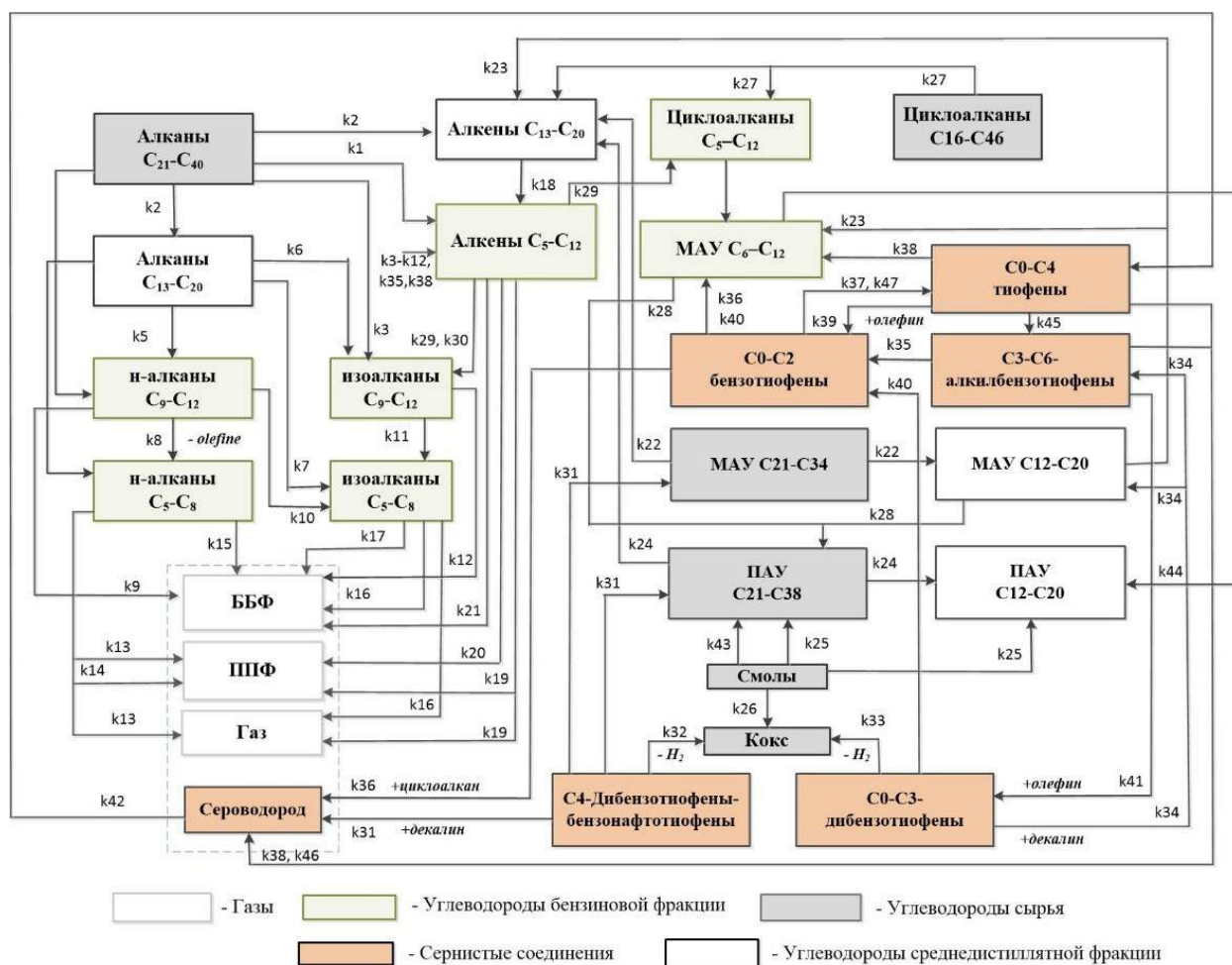


Рис. 1. Реакционная схема процесса каталитического крекинга

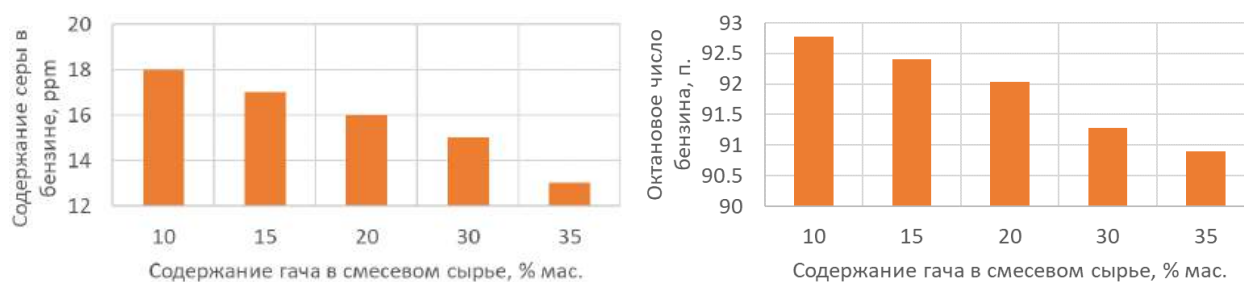


Рис. 2. Влияние содержания гача дистиллятного в смесевом сырье каталитического крекинга на содержание серы и октановое число бензина

Таблица 1. Компонентный состав и свойства потоков, входящих в состав смесового сырья

Состав/свойство	ВГ	ГД
Парафино-нафтеновые углеводороды	62,05	99,4
Ароматические углеводороды	28,5	0,4
Бензольные смолы	2,5	0,2
Спиртобензольные смолы	7,34	0
Плотность при 20 °С, кг/м ³	0,9	0,8845
Содержание серы, % мас	0,9	0,0029
Молекулярная масса, г/моль	385	766

таты анализа состава и свойств компонентов смесового сырья приведены в таблице 1.

Реакционная схема процесса каталитического крекинга, положенная в основу математического описания процесса учитывает превращения углеводородов и сернистых соединений в реакторе (см. рисунок 1).

Результаты прогнозных расчетов по модели представлены на рисунке 2.

Прогнозные расчеты показали, что вовлечении в переработку гача дистиллятного с 10 до 35 % мас. содержание серы в бензине крекинга снижается с 19 до 13 ppm, при этом наряду с увеличением выхода целевого продукта на 1,7 % мас, октановое число бензина снижается на 1,8 п. Результаты работы будут использованы для оптимизации состава смесового сырья каталитического крекинга.

ГАЗОКОНДЕНСАТЫ АСТРАХАНСКОГО ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ

А. А. Карасёва, В. В. Хачиниколаев

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей А. И. Перина

*Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
s222494@stud.spmi.ru*

Газовый конденсат является важным продуктом переработки природных ресурсов, и его состав меняется в зависимости от конкретного месторождения и условий добычи. Астраханское месторождение – одно из крупнейших газоконденсатных месторождений региона, известное своими значительными запасами и высококачественными ресурсами углеводородов и серы [1]. Понимание физико-химических свойств газового конденсата этого месторождения имеет решающее значение для оптимизации его добычи, переработки и использования. В настоящей работе представлен комплексный анализ основных физико-химических свойств стабильного газового конденсата Астраханского месторождения.

Объектом настоящего исследования является стабильный газовый конденсат Астраханского месторождения.

Целью работы является исследование и анализ ключевых физико-химических свойств стабильного газового конденсата Астраханского месторождения.

В ходе работы были решены следующие задачи:

1. Анализ стабильного газового конденсата методом газовой хроматографии;
2. Измерение относительной плотности газового конденсата и дистиллятов с помощью прецизионных приборов;
3. Определение массовой доли общей серы в сырье;

4. Изучение коррозионного воздействия дистиллятов газового конденсата на медную пластинку;

5. Определение низкотемпературных показателей;

6. Определение фракционного состава газового конденсата.

Актуальность исследований обусловлена необходимостью оптимизации производственного процесса с учетом специфики состава сырья, поступающего на газоперерабатывающий завод.

Практическая значимость работы заключается в использовании результатов проведенных исследований на лекционных и практических занятиях по дисциплинам «Коррозия и защита оборудования в химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов», «Химическая технология переработки энергоносителей», «Химия нефти и газа», «Моделирование химико-технологических процессов», а экспериментальное определение характеристик газоконденсатного сырья может быть рекомендовано к использованию в лабораторном практикуме.

Все исследования выполнены в соответствии с ГОСТ Р 56720-2015, ГОСТ 3900-85 (метод 2), ГОСТ 32139-2019, ГОСТ 6321-92, ГОСТ 20287 (метод А), ГОСТ 2177-99, ГОСТ 54282-2010.

Исследование показало, что стабильный газовый конденсат Астраханского месторождения

имеет плотность 0,744 кг/м³. Согласно результатам хроматографического анализа, Астраханский стабильный газовый конденсат состоит из линейных алканов – 43,3 % масс., ациклических изопреноидных алканов – 21,9 % масс., легких ароматических углеводородов – 18,8 % масс., легких нафтеновых углеводородов – 11,0 % масс. Кроме того, в сырье присутствуют серосодержащие соединения (2,49 % масс.). В результате фракционной перегонки получены дистилляты, а именно, бензиновая фракция газового конденсата (44,72 % об.), керосиновая фракция (15,86 % об.), фракция легких газойлей (20,6 % об.), кубовый остаток (13,88 % об.). Потери составили 3,89 % об. Содержание общей серы – 1,138 %, следовательно, согласно ОСТ 5158-79, исследуемый газоконденсат можно отнести к III классу, высокосернистому. Все дистиллятные фракции газового конденсата содержат

0,251–1,425 % масс. общей серы и оказывают коррозионное влияние на медную пластинку. Низкотемпературные показатели соответствуют заявленным требованиям к каждой из дистиллятных фракций и не требуют повышения температурной стойкости.

Таким образом, газовый конденсат Астраханского месторождения, согласно ОСТ 5158-79, имеет шифр ША2Н1Ф1, является высокосернистым. При транспортировке и переработке газоконденсата следует учитывать его высокую коррозионную активность и предпринимать соответствующий комплекс мер по защите технологического и транспортного оборудования. По содержанию парафинов во фракции 200–300 °С, газоконденсат после депарафинизации может быть рекомендован для получения реактивного и зимнего дизельного топлива, жидких n-парафинов.

Список литературы

1. Поляков Е.Е., Фёдорова Е.А., Стрекозин В.В., Никульникова Н.А., Лукьянова Е.А., Семёнова К.М., Тинакин О.В., Чашникова Л.В. //

Вести газовой науки. – 2017. – № 3 (31). – С. 141–150.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ НА БЫСТРОДЕЙСТВИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА ЭТАНА

В. В. Козлов

Научный руководитель – к. т. н., доцент И. М. Долганов

Национальный исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30
uljakopicheva@mail.ru, kozlov.vlr@yandex.ru

Для повышения эффективности современных производств пиролиза применяются усовершенствованное управление технологическим процессом с применением подходов оптимизации в реальном времени. Для применения таких инструментов требуются быстродействующие математические модели происходящих процессов.

Особенности процесса [1] приводят к необходимости выполнения значительного количества расчетных итераций для получения требуемой точности решения, причем минимальный размер шага интегрирования, обеспечивающий заданную точность решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [2] изменяется в зависимости от условий протекания процесса.

Для решения задачи в областях, характеризующихся высокими скоростями реакций, для обеспечения точности, сравнимой с менее напряженными участками реакционного змеевика обычно требуется снижать шаг интегрирования.

На модели описанной в [3] была проведена серия расчетных экспериментов, демонстрирующая различие быстродействия модели при различных условиях протекания реакций в случае использования для решения систем ОДУ метода Рунге-Кутты-Фельберга 5-го порядка [4] с адаптивным шагом интегрирования.

Выполнялись расчеты модельных змеевиков длиной 1000 м при разных температурах на входе в змеевик. Остальные параметры приняты одинаковыми для всех экспериментов и соответствуют этановому режиму работы одной из

действующих промышленных печей пиролиза. Параметры экспериментов представлены в Таблице 1.

Сравнивались скорости реакций в змеевиках, точность решения на каждой итерации (см. Рисунок 1 и Рисунок 2), а также количество итераций и время выполнения расчета (см. Таблицу 2).

Таким образом показано, что условия протекания реакций в змеевике значительно влияют

на требуемое для расчета количество итераций и, соответственно, затраченное на расчет машинное время.

Полученные результаты определяют одни из основных направлений дальнейшей работы над моделью – выбор более эффективного способа решения систем ОДУ и оптимизация кинетической модели для сокращения количества реакций при сохранении приемлемой точности.

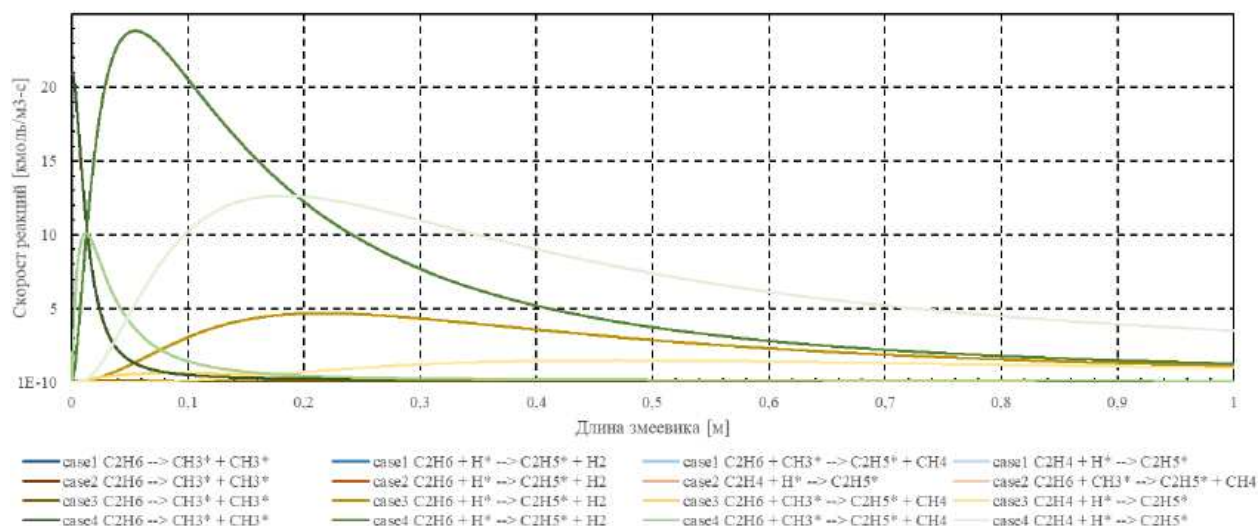


Рис. 1. Профили некоторых скоростей реакций

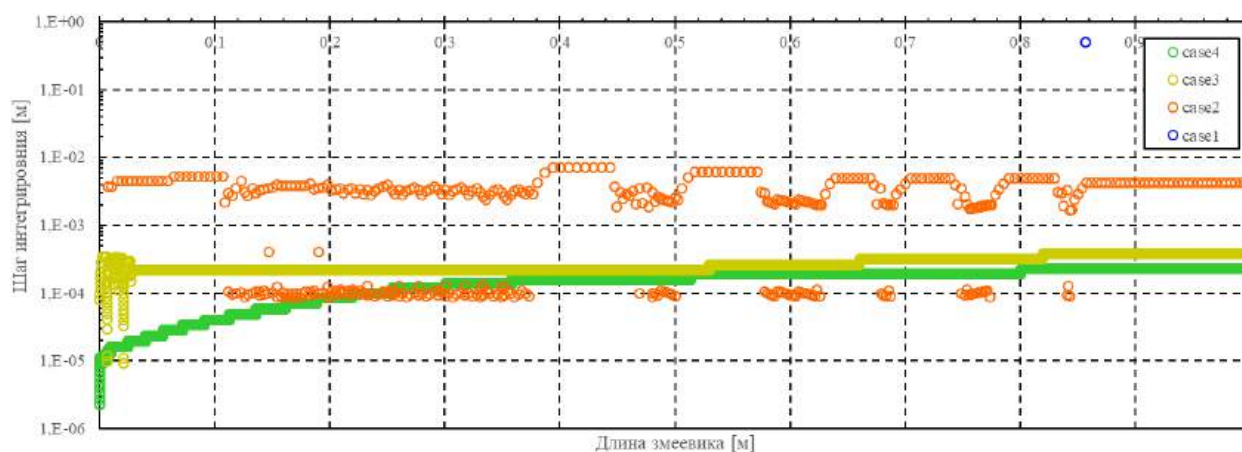


Рис. 2. Точность решения

Таблица 1. Параметры расчетных экспериментов

Номер эксперимента	Температура на входе в змеевик, К
1	800
2	1000
3	1200
4	1400

Таблица 2. Результаты расчетных экспериментов

Номер эксперимента	Средняя точность решения	Количество итераций, шт.	Время выполнения расчета, с
1	4,44E-13	3	0,4
2	2,93E-13	432	41,5
3	1,10E-12	3927	77,6
4	5,70E-13	11051	194,9

Список литературы

1. Dente M., Ranzi E., Goossens A.G. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO®) // *Computers & Chemical Engineering*. – 1979. – Vol. 3. – P. 61–75.
2. Langtangen H.P. *Truncation error analysis*. – Oslo: University of Oslo, 2013. – 41. – p. 3.
3. Козлов В.В., Долганов И.М., Слободин С.С. Выбор численных методов решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений для быстродействующей модели пиролиза углеводородного сырья // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 202–211.
4. Fehlberg E. *Classical fifth-, sixth-, seventh-, and eight-order Runge–Kutta formulas with stepsize control*. – Huntsville : Nasa Technical Report NASA TR R-287, 1968. – 82 p.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ НА КОМПЛЕКСЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ И ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5

Ю. С. Кокорина, И. А. Богданов, А. А. Алтынов, Д. В. Соснина
Научный руководитель – к.т.н., ассистент ОХИ ТПУ И. А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
ysk14@tpu.ru

В контексте сырья для производства моторных топлив, растительные масла являются возобновляемыми ресурсами, что важно для снижения зависимости от нефти. Кроме того, производство и использование топлив из растительных масел может снизить выбросы CO₂, СО и других токсичных газов в атмосферу, что способствует общей борьбе с изменением климата [1].

В данной работе реализована переработка кукурузного, подсолнечного и рапсового масел на комплексе катализаторов гидроочистки и цеолитном катализаторе типа ZSM-5.

Переработка масел осуществлялась на лабораторной каталитической установке с проточным типом реактора на неподвижном слое катализатора. Технологические параметры: давление

7 МПа, температура 375 °С, объемная скорость подачи сырья 0,08 мл/мин, расход водорода 35 мл/мин. В реактор поочередно были загружены катализаторы в равных объемах (5 + 5 см³). Катализаторы размещались так, чтобы растительное масло сначала поступало на катализатор гидроочистки, после чего на цеолитный катализатор. Катализаторы предварительно прокаливали в течение 3-х часов в токе водорода при 375 °С.

В результате переработки растительных масел были получены жидкие продукты с содержанием воды от 16–18 % масс.

Групповой углеводородный состав продуктов каталитической переработки был определен с помощью хроматомасспектрометрического анализа на приборе «Хроматэк Кристалл 5000.2» с колонкой HP-1-MS (30 м; 0,25 мм;

Таблица 1. Групповой состав продуктов каталитической переработки растительных масел

Группа	Содержание, % масс.		
	Продукт из кукурузного масла	Продукт из подсолнечного масла	Продукт из рапсового масла
Изо-парафины	17,63	18,75	3,14
Н-парафины	7,58	5,95	3,47
Нафтенy	6,86	6,37	1,81
Олефины	2,23	2,31	1,99
Алкины	0,05	0,04	0,00
Ароматические УВ	48,27	48,58	68,31
Кислородсодержащие	2,33	2,31	1,45
Не идентифицированные	15,04	15,69	19,83

0,25 мкм). Результаты определения группового состава продуктов представлены в Таблице 1.

Исходя из результатов Таблицы 1, большая доля приходится на ароматические углеводороды (УВ). Причём в продукте переработки рапсового масла ароматических УВ на 20 % масс. больше, чем в продуктах переработки кукурузного и подсолнечного масел. Для дальнейших исследований был выбран продукт каталитической переработки рапсового масла как наиболее перспективный.

Для продукта, полученного из рапсового масла, был проведен анализ фракционного состава в соответствии с методом [2]. Результаты анализа фракционного состава полученного продукта представлены в Таблице 2.

Из полученных результатов следует, что образец обладает широким фракционным составом и включает в себя бензиновую (пределы выкипания н.к.-180 °С) и дизельную (пределы выкипания 180 °С-к.к.) фракции. Причём разделение на бензиновую и дизельную фракции происходит примерно в равных соотношениях от

Таблица 2. Фракционный состав продукта, полученного каталитической переработкой рапсового масла

Доля отгона, % об.	Температура, °С
н.к.	38
10	61
20	84
30	110
40	133
50	154
60	180
70	270
80	307
90	322

общего количества исследуемого продукта, что говорит о возможности получения компонентов бензинов и дизельных топлив с помощью предлагаемого метода переработки.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-23-00101, <https://rscf.ru/project/23-23-00101/>.

Список литературы

1. Евтеев В.К. *Возможность применения топлива на основе растительного масла в Иркутской области* / В.К. Евтеев, Ф.А. Васильев // *Актуальные вопросы аграрной науки.* – 2018. – № 29. – С. 5–12.
2. ГОСТ 2177-99 *Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.* – М. : Стандартинформ, 2006. – 23 с.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

У. Н. Копычева

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30
uljakopicheva@mail.ru

Компонент бензина, произведенный на установке сернокислотного алкилирования, является наиболее экологически чистым потоком и не содержит в своём составе ароматических соединений, используемых при компаундировании товарных бензинов. Поэтому повышение эффективности и производительности данного технологического процесса, является актуальным вопросом для нефтеперерабатывающих предприятий.

Реактор сернокислотного алкилирования оснащен перемешивающим устройством для равномерного смешения углеводородного потока и катализатора – серной кислоты. Реакция алкилирования протекает на границе раздела фаз жидкость-жидкость, поэтому диспергирование компонентов сырья влияет на конверсию углеводородов и эффективность процесса жидкофазного алкилирования. На рисунке 1 изображено устройство горизонтального реактора жидко-

фазного алкилирования изобутана олефинами с использованием серной кислоты, в качестве катализатора.

Повышение температуры в реакционной секции негативно влияет на конверсию и селективность алкилирования, интенсифицируя скорость образования побочных продуктов. При этом повышении температуры обеспечивает снижение вязкости и плотности серной кислоты (рисунок 2), что позволяет более качественно перемешивать углеводородное сырье и катализатор, увеличивая поверхность контакта фаз.

Для определения оптимальной температуры процесса жидкофазного алкилирования необходимо проводить гидродинамическое модели-

рование процесса перемешивания. CFD модель позволит определить температуру, обеспечивающую высокую конверсию и селективность, а также подобрать конструктивные решения для модернизации реактора.

Расчеты показали, что подбор температурного профиля в реакционной зоне и гидродинамического режима смешения позволяет снизить операционные затраты на ведение технологического процесса на 5 %, не снижая объем производимой продукции. Также, подбор температуры позволил увеличить селективность процесса и улучшить качество получаемого товарного алкилата, повысив октановое число алкилата на 2,5 пункта.

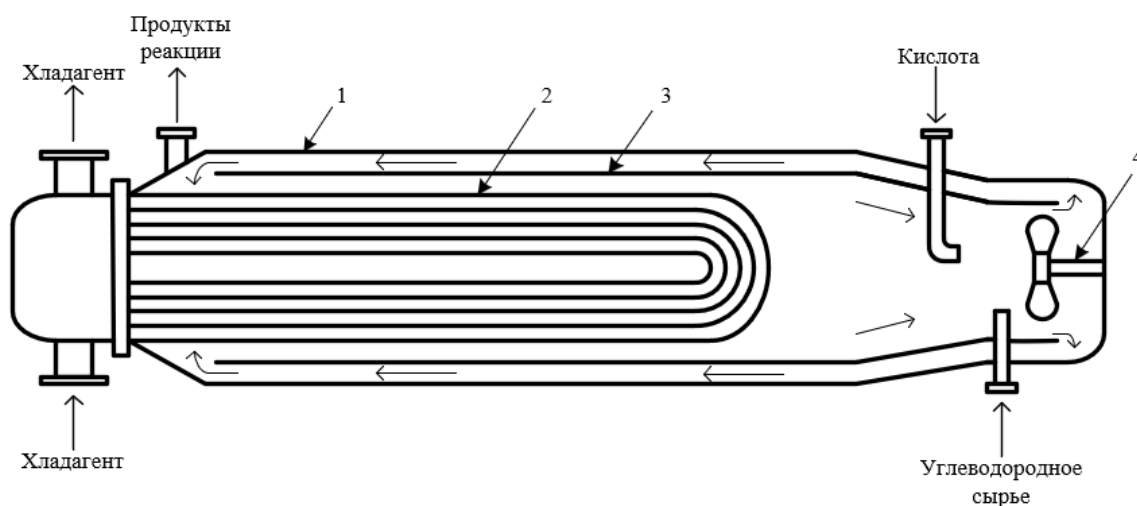


Рис. 1. Горизонтальный реактор жидкофазного алкилирования

1 – корпус контактора; 2 – трубный пучок для теплообмена; 3 – отражающие перегородки для обеспечения циркуляции; 4 – перемешивающее устройство.

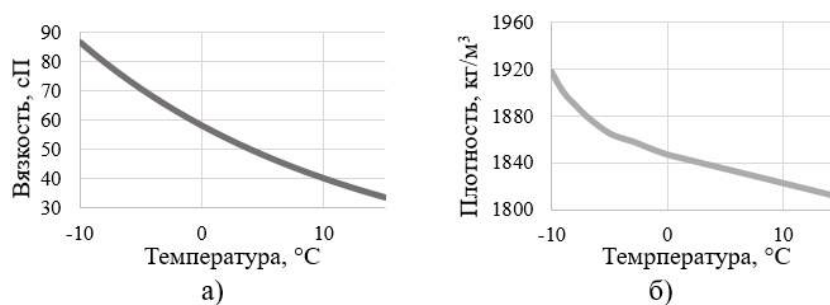


Рис. 2. Температурная зависимость: а – вязкости серной кислоты; б – плотности серной кислоты

Список литературы

1. Meyers R.A. *Handbook of petroleum refining processes (edition 3)* / R.A. Meyers. – New York: McGraw-Hill, 2003.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТУРБОДЕТАНДЕРНЫХ СИСТЕМ В СЕПАРАЦИИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

Д. С. Короткова, А. П. Черных, В. В. Челноков, Ю. М. Аверина

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. В. Челноков

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
diana.poltarabatk@yandex.ru

С увеличением добычи нефти и газа растет и объем попутных нефтяных газов (ПНГ), требующих обработки и сепарации перед дальнейшим использованием. Перспективными методами сепарации газов, которые могут значительно сократить энергопотребление и снизить вредные выбросы, являются турбодетандерные технологии [1]. В данной работе представлены результаты оценки эффективности применения турбодетандерных систем в процессах сепарации попутных нефтяных газов. Рассмотрены основные параметры работы турбодетандеров, проведен анализ их преимуществ и оценка перспектив внедрения данной технологии в нефтегазовую промышленность с целью максимизации производительности при минимальном энергопотреблении.

Турбодетандеры (ТДА) основаны на принципе использования высокоскоростного вращения турбины для создания низкотемпературной области, в которой происходит конденсация легких углеводородов [2]. Этот процесс позволяет эффективно отделить ценные компоненты от более тяжелых газов, таких как азот, диоксид углерода и других примесей. Турбодетандерные системы могут работать при различных давлениях и температурах, что делает их универсальным решением для различных условий производства [3].

Преимущества использования турбодетандерных систем включают в себя высокую эффективность сепарации, минимальное энергопотребление, компактность оборудования и возможность работы с различными составами газов. Однако существует необходимость точного контроля параметров процесса, таких как температура и давление, а также разработки специализированных материалов для повышения долговечности оборудования.

Изучение эффективности использования ТДА проводилось путем исследования работы турбодетандеров и анализа основных параметров: температуры, давления, состава газовой смеси и скорости вращения турбины [4] с целью определения оптимальных режимов работы. Оптимальные режимы работы турбодетандерных систем определяются путем анализа результатов моделирования при различных условиях эксплуатации. Исследования, проведенные в статьях [2–5], позволили определить оптимальные параметры работы турбодетандерных систем.

Оптимальная температура газовой смеси для работы турбодетандеров зависит от конкретных условий производства и состава газа. Исследования показали, что при установке температуры в определенном диапазоне 323,15–343,15 К, а также при использовании состава газовой смеси в соотношении компонентов ПНГ в диапазоне 60–70 %, можно достичь максимальной производительности системы сепарации.

Чтобы достигнуть оптимальной степени сепарации при минимальном энергопотреблении, необходимо использовать оптимальные значения давления газовой смеси в диапазоне 0,5–0,7 МПа. Оптимальная скорость вращения при этом должна находиться в интервале от 7000 до 9600 оборотов в минуту для максимизации производительности при минимальном энергопотреблении.

Путем систематического анализа параметров, подбора оптимальных характеристик функционирования турбодетандерных систем становится более доступным. Полученные результаты представляют собой ценную основу для практического применения с целью улучшения эффективности процессов сепарации попутных нефтяных газов с использованием соответствующих турбодетандерных технологий.

Список литературы

1. Иванов А.В., Стратов В.Д. // *Современные проблемы науки и образования*. – 2015. – Т. 1. – С. 347.
2. Марченко Е.М., Мальханов О.В. // *Турбодетандерные установки для рационального использования энергии перепада давления*

- природного газа // научная статья. – 2009. – С. 12–16.
3. Дзюбенко О.Л., Кокарев М.А. // Термодинамический анализ распределения затрат энергии в криогенных системах. Журнал «Современные научные исследования и инновации». – 2012. – С. 4.
4. Кутепова Е., Книжников А., Кочи К. // Проблемы и перспективы использования попутного нефтяного газа в России: ежегодный обзор. Выпуск 4. – Москва : WWF России, КПМГ, 2012. – С. 35.
5. Сарапин В.П. // Совершенствование эксплуатационных характеристик турбодетандерных установок, работающих в системах транспорта природного газа. Дисс. на соискание уч. степени канд. тех. наук. – 2016. – С. 138.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЭМУЛЬГИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

П. К. Крисанова, А. А. Филатов, Д. А. Крюков

Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. Ф. Давлетшина

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (научный исследовательский университет) имени И. М. Губкина»

119991, Россия, г. Москва, Ленинградский пр-т, д. 65

denkrukov@yandex.ru

При добыче нефти из недр происходит откачка сложного многокомпонентного флюида. Он состоит из нефти, попутного нефтяного газа, воды и твердых частиц. Во время проведения операций по добыче такой многокомпонентный флюид способен образовывать эмульсию. Причина такого явления состоит в интенсивном перемешивании потока при увеличении скорости течения в трубе, а также в дестабилизации равновесия в системе, характеризующейся разгазированием и выделением тяжелых смолисто-асфальтеновых веществ в твердую фазу, которая дополнительно стабилизирует эмульсию [1]. Наличие водонефтяной эмульсии (ВНЭ) может привести к коррозии трубопроводов. Из-за повышенной вязкости водонефтяной эмульсии, по сравнению с нефтью, на ее перекачку придется затратить большее количество энергетических ресурсов. Также ВНЭ может являться источником отложений на трубопроводе, которые снижают его свободный диаметр, что затрудняет движение потока.

Для исключения вышеперечисленных проблем при первичной подготовке нефти на промысле проводят процесс разрушения эмульсии. Наиболее эффективным методом является термохимическое деэмульгирование – комбинация воздействия повышенной температуры и специальных деэмульгирующих составов. Основным компонентом таких составов являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) неионоген-

ного типа. Однако в составе деэмульгирующих композиций встречаются, например, оксиэтилированные нафтолы и нонилфенолы [2], которые обладают низкой биоразлагаемостью и оказывают токсическое и канцерогенное воздействие на живые организмы при повторном использовании содержащих их вод в операциях промышленной добычи нефти.

Целью данного исследования является изучение деэмульгирующей способности модифицированных полимеров природного происхождения, а именно водорастворимых производных целлюлозы. В качестве объектов выбраны низковязкие марки карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), метилцеллюлоза (МЦ) и гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ). Данные полимеры обладают поверхностной активностью, необходимой для деэмульгаторов, за счет наличия целлюлозной цепочки гидрофобного характера и гидрофильных функциональных групп. Подобное строение позволяет этим веществам адсорбироваться на поверхности нескольких эмульгированных капель воды, что облегчает их дальнейшую флокуляцию в процессе разрушения эмульсии [3]. Применение более низковязких марок объясняется тем, что такие полимеры обладают наибольшей скоростью проникновения к поверхности раздела фаз [4].

Для тестирования перечисленных веществ использовалась модель нефти, полученная путем смешения прямогонного дизеля и прямогон-

ного мазута, а также модель пластовой воды. Испытания проводились с помощью боттл-теста, а также измерения эффективной вязкости на реометре Anton Paar MCR 72.

В результате выявлено, что наибольшей деэмульгирующей способностью из перечисленного ряда обладает КМЦ, что видно по лучшему

отделению водной фазы в боттл-тесте, а также большему снижению эффективной вязкости системы после воздействия исследуемого вещества. Такой результат можно объяснить более высокой поверхностной активностью этого полимера за счет наличия карбоксильных групп в составе молекул этого полимера.

Список литературы

1. Силин М.А., Магадова Л.А., Толстых Л.И. и др. *Промысловая химия: Учебное пособие.* – М. : Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016. – 350 с.
2. Pat. US 2006/0135628A1 *Environmentally friendly demulsifiers for crude oil emulsions / Newman et al.* Current Assignee: ChampionX LLC, Championx USA Inc. – Pub. Date: Jun. 22, 2006. – P. 8.
3. Hasan A.M.A. // *Journal of Molecular Liquids.* – 2018. – Vol. 271.
4. Husain A., Adewunmi A., Gbadamosi A.O., Al-Harthi M., Patil S., Kamal M. // *Scientific Reports.* – 2023. – Vol. 13.

ИССЛЕДОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ЦВИТТЕРИОННОГО И АНИОННОГО ПАВ

П. К. Крисанова, А. А. Филатов, С. А. Митюрёв
Научный руководитель – д.х.н., профессор М. А. Силин

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
119991, г. Москва, Ленинский пр-т., дом 65
savelymzh@gmail.com

На сегодняшний день тенденция применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) находит свое отражение в широком спектре процессов нефтегазодобычи. ПАВ применяются в одном из самых распространенных методов интенсификации нефтегазодобычи – гидравлическом разрыве пласта (ГРП). Помимо этого, ПАВ являются добавкой в кислотных составах и могут применяться в процессах заводнения [1]. Наиболее перспективным является использование цвиттерионного типа ПАВ, поскольку они обладают высокой устойчивостью в широком диапазоне pH и стабильностью в условиях эксплуатации. Кроме того, некоторые исследовательские работы свидетельствуют о том, что в композиции цвиттерионного и анионного ПАВ (АПАВ) наблюдаются синергетические эффекты, проявляющиеся, например, в повышении вязкостных свойств [2, 3]. Таким образом, в данной работе исследовались реологические свойства мицеллярных водных растворов цвиттерионного и анионного ПАВ.

Объектами исследования являются смешанные водные растворы оксида алкилдиметиламина (цвиттерионный ПАВ), содержащего

углеводородный радикал $C_{12}-C_{18}$, и сульфонола (один из самых доступных АПАВ). Все измерения проводились на ротационном вискозиметре M5600 Grace Instrument Rheometer с использованием системы коаксиальных цилиндров в диапазоне скоростей сдвига от 10 до 511 s^{-1} .

В первую очередь была проведена серия опытов с изменением соотношения двух типов ПАВ при сохранении постоянной общей концентрации ПАВ в водном растворе, равной 7,5 % масс. Полученные результаты представлены в виде зависимости эффективной вязкости растворов при 100 s^{-1} от содержания сульфонола в общей смеси ПАВ на рисунке 1.

Кроме того, был проведен ряд реологических опытов, но уже с изменением общей концентрации ПАВ при сохранении постоянного соотношения оксид амина : сульфонол = 62 % : 38 %. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что проявляется синергетический эффект при совместном присутствии оксида амина и сульфонола в водном растворе, наибольшая эффективная вязкость смешанного

мицеллярного раствора достигается при соотношении 62 % (оксид амина) : 38 % (сульфонол). Исходя из экспериментальных данных, представленных в таблице 1 можно заключить, что оптимальная концентрация ПАВ составляет 5 %, поскольку при меньших значениях реологические свойства раствора сильно ухудшаются.

В дальнейшем исследования будут направлены на изучение влияния таких факторов, как pH, температура и минерализация среды на реологические свойства и устойчивость мицеллярного раствора. Кроме того, планируется изучение технологических свойств смешанного водного раствора оксида амина и сульфонола как жидкости для ГРП.

Таблица 1. Экспериментальные значения эффективной вязкости исследуемых растворов η_{100} при различной общей концентрации ПАВ

Общая конц. ПАВ, % масс.	7,5	5,0	3,0	2,0
η_{100}	666,73	333,45	96,77	44,43

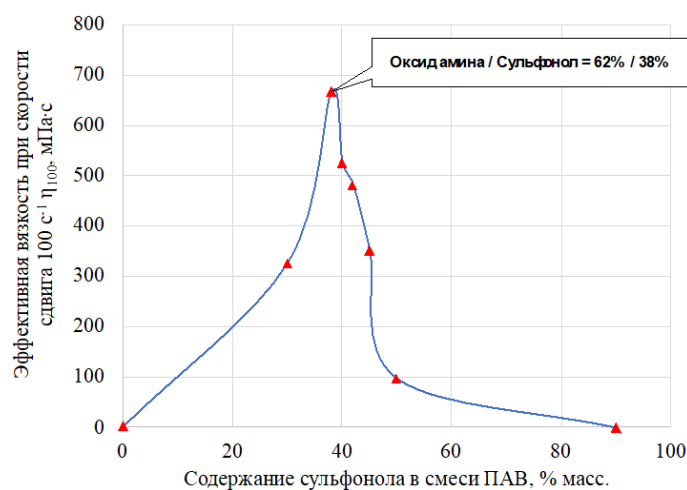


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости исследуемых растворов η_{100} от содержания сульфонола в смеси ПАВ

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. Сафонова Е.А. // Структура и реология смешанных мицеллярных растворов додецилсульфата натрия и додецилдиметиламинооксида // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 6. – С. 1046–1052.
3. Куряшов Д.А., Баширцева Н.Ю., Дияров И.Н. // Реологические свойства смешанных мицеллярных растворов цвиттерионного и анионного ПАВ // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 4. – С. 260–267.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СОСТАВЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ

В. П. Кутузова, Я. П. Морозова

Научный руководитель – к.т.н, доцент М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30

vasilina.kutuzova2000@mail.ru

Спрос на зимнюю и арктическую марки дизельного топлива (ДТ) растет с каждым годом, поэтому для увеличения объемов производства необходимо введение депрессорных присадок в состав топлива. Данные присадки препятствуют укрупнению кристаллов н-парафинов, кристаллизующихся в ДТ, за счет сорбции на поверхности их зародышей или совместной сокристаллизации. Содержание гетероатомных соединений серы (ГТС) и азота (ГТА) играет важную роль в определении качества нефтяных топлив [1]. Поэтому выявление закономерностей влияния гетероатомных соединений на низкотемпературные свойства дизельных топлив и эффективность действия депрессорных присадок является одной из значимых задач.

Цель данной работы заключается в оценке влияния содержания индивидуальных ГТС и ГТА в составе дизельного топлива на эффективность действия депрессорной присадки. Объектом исследования выступили два товарных ДТ, депрессорная присадка, гетероатомные соединения серы такие как: дибензотиофен (ДБТ), 4,6-диметилдибензотиофен (ДМДБТ) и соединения азота такие как: пара-фенилендиамин (ФД), индол (И), а также их смеси.

Температуры помутнения (Тп), застывания (Тз) и предельной фильтруемости (ПТФ) смесей были определены в соответствии с методиками, представленными в [2] Сeroорганические и азоторганические соединения были введены в образцы в концентрациях 25,0 мг/кг и 12,5 мг/кг соответственно с таким расчетом, чтобы содержание общей серы и азота соответствовало требованиям стандарта [2].

Изменение низкотемпературных свойств (НТС) смесей ДТ-1 и ДТ-2 с депрессорной присадкой при добавлении гетероатомных соедине-

ний серы и азота относительно смеси ДТ с присадкой представлены на Рисунке 1.

Исходя из Рисунка 1 видно, что для образца ДТ-1 в отношении Тп наибольший отрицательный эффект оказывает добавление ДБТ, в отношении ПТФ – ДМДБТ, в отношении Тз – ФД и И. Для образца ДТ-2 в отношении Тп наибольший отрицательный эффект оказывает добавление ДМДБТ и И, в отношении ПТФ – ФД, в отношении Тз – добавление всех гетероатомных соединений из рассмотренных.

По полученным в результате исследования данным можно сделать вывод, что добавляемые гетероатомные соединения аналогично влияют на Тз отдельных исследуемых образцов. Так, для образца ДТ-1 Тз повышается на 2 °С и 3 °С, а для образца ДТ-2 на 10 °С. Экспериментально установлено, что введение ГТС и ГТА ухудшает эффективность действия депрессоров. Стоит отметить, что наибольшее снижение эффективности действия депрессорной присадки наблюдается при введении гетероатомных соединений азота.

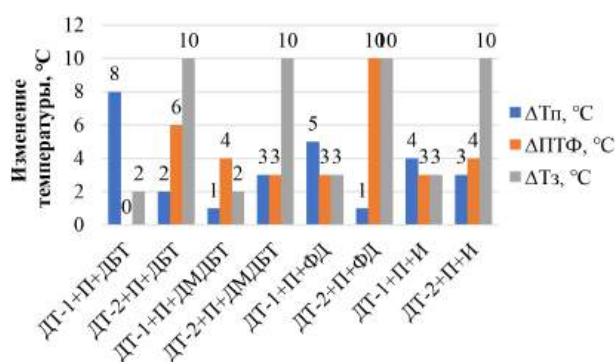


Рис. 1. Изменение НТС смесей ДТ с присадкой при добавлении ГТС и ГТА

Список литературы

1. Lei Yang, Shengqiang Wang, Ruicong Wang, Hongbing Yu, *Selective Removal of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds from Transportation Diesel Fuels with Reactive Adsorbent* // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – Vol. 21. – Issue 5. – 2013.
2. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2014. – 12 с.

СОЗДАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

В. И. Лукина, Р. Г. Житов

Научный руководитель – д.х.н., профессор С. Г. Дьячкова

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

ООО «Байкальский битумный терминал»

Lukina020895@yandex.ru

В связи с экономической и политической ситуациями в стране, все больше возрастает спрос на методы и способы переработки сырья, которые позволяют повысить рентабельность предприятий. Чтобы выявить закономерности для улучшения технико-экономических показателей предприятия используют рассмотрение нефти и ее продуктов через нефтяные дисперсные системы [1–3]. Битумы нефтяные дорожные (далее по тексту битумы) как раз являются дисперсными системами и рассматриваются в данной работе. На текущий момент времени актуальна тематика модифицирование битумов с целью получения битумных вяжущих с улучшенными эксплуатационными характеристиками [4].

Ранее нами уже было показано вовлечение в битум синтетических восков, где достигли уникальное сочетание характеристик твердости, высокой температуры плавления и низкой вязкости. Методом Уф-спектроскопии впервые доказано наличие межмолекулярных взаимодействий в нефтяных дисперсных системах [1].

Вовлечение в битум гудрона приводит к увеличению дополнительной жесткости композиции. Было доказано исследованиями, что гудроном можно частично заменить компонент полимерно-битумного вяжущего (ПБВ), а именно экстракт остаточный селективной очистки масел (ЭСОМ), что приведет к повышению маржинальности ПБВ при соответствии его характеристик нормативным показателям [5].

Исследования с гудроном продолжились варьированием различных пластификаторов и совмещением их с гудроном в получении ПБВ с иными характеристиками.

В качестве объектов исследования использовались: ПБВ приготовленное с различными пластификаторами (индустриальное масло И-40 (1), мазут-т (2), ЭСОМ (3), гудрон нефтяной (4), индустриальное масло И-40 + гудрон нефтяной (5), мазут-т + гудрон нефтяной (6), ЭСОМ + гудрон нефтяной (7)).

Приготовление ПБВ: Смесь битума марки БНД 100/130, полимера SBS, серы, пластификатора нагревали при перемешивании в течение

Таблица 1. Физико-механические характеристики ПБВ

№ образца	1	2	3	4	5	6	7
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	70	71	70	68	68	72	72
Температура хрупкости, °С	–34	–33	–37	–35	–36	–37	–38
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	94	82	80	72	76	80	85
Растяжимость при 25 °С, 0,1 мм	41	16	18	45	26	25	21
Эластичность при 25 °С, %	85	94	88	89	86	89	88
Динамическая вязкость при 135 °С, Па•с	0,90	0,92	1,01	1,25	1,00	1,06	1,04

шести часов при температуре 175 °С, далее при температуре 145 °С в течение двух часов. Охлаждали до 20–22 °С. Определяли характеристики полимерно-битумного вяжущего.

По результатам физико-механических характеристик (табл. 1) видно, что при сочетании гудрона и пластификаторов у нас незначитель-

но увеличились температура размягчения, вязкость, растяжимость и уменьшилась температура хрупкости, что свидетельствует о создании чуть более жесткой композиции, но сохраняющей свойства битумного вяжущего при этом уменьшились материальные затраты на получаемый продукт.

Список литературы

1. Лукина В.И., Житов Р.Г., Дьячкова С.Г. Трансформация нефтяных дисперсных систем при вовлечении синтетических восков // *Теоретические основы химической технологии*. – 2023. – Т. 57. – № 6. – С. 731–735.
2. Гуреев А.А. Нефтяные вяжущие материалы. – М. : Издательский дом «Недра». – 2018. – 242 с.
3. Черепанов В.Д., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Дубровский Д.А., Лукина В.И. Трансформация нефтяных дисперсных систем в процессе эксплуатации // *Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2021. – Т. 3. – С. 481–490.
4. Мусостов Ш.И., Сангариева Э.Н., Апаева М.Х. Модификация битумов полимерами. // *Вестник магистратуры*. – 2021. – № 4–1 (115). – С. 29–34.
5. Лукина В.И., Житов Р.Г., Дьячкова С.Г. Вовлечение тяжелых нефтяных остатков в битум и полимерно-битумное вяжущее // *Технические и технологические системы*. – Краснодар : Издательский Дом – Юг. – 2023. – С. 242–245.

ПРИМЕНЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ СТАБИЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ ЦЕОФОРМИНГА

Д. М. Лукьянов, А. А. Алтынов

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ТПУ М. В. Киргина

Томский политехнический университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30

dml4@tpu.ru

Проблема рационального использования нефти и газа не теряет своей актуальности вследствие роста доли трудноизвлекаемых запасов в активах нефтегазодобывающих компаний, в том числе в районах Крайнего Севера. В данных условиях экономически оправданной является технология цеоформинга, которая может применяться для малотоннажного производства автомобильных бензинов непосредственно на пунктах подготовки газа [1]. Целью такого подхода является снижение операционных затрат на доставку топлива для удаленных потребителей. Цеоформинг позволяет получить автомобильный бензин с октановым числом 85–90 пунктов (исследовательский метод) в процессе переработки стабильного газового конденсата [2].

Технология цеоформинга использует в качестве катализатора цеолит и проводится при тем-

пературах 375–450 °С и давлении 0,2–1,0 МПа. В состав установки входит реактор с неподвижным слоем катализатора, колонны ректификации для разделения продуктов реакции, аппараты воздушного охлаждения в качестве конденсаторов колонн ректификации, печи в качестве испарителей колонн ректификации, насосное и емкостное оборудование. Конкретная реализация технологии требует учета факторов, связанных с предполагаемой локацией установки.

Важным аспектом на этапе детализации аппаратурного оформления процесса цеоформинга является разработка системы управления, учитывающей будущую производительность установки, перечень получаемых продуктов и т. д.

Целью данной работы является формализация подхода к разработке системы управления процессом ректификации продуктов цеофор-

минга с использованием динамического моделирования.

Ключевой особенностью динамического моделирования является возможность оценки изменений режимных параметров процесса во времени с учетом конкретной реализации системы управления.

Задача синтеза системы управления процессом ректификации хорошо описана в литературе [3], однако традиционный подход заключается в использовании стационарных моделей процесса для выбора контрольных тарелок в колонне разделения. Значения температур на контрольных тарелках используются для поддержания режима ректификации за счет увеличения расхода греющего пара или расхода флегмы в ректификационную колонну.

Применение классических методик для выбора контрольных тарелок позволяет получить множество потенциальных вариантов схемы управления. На данном этапе сложность состоит в выборе оптимальной логики управления. Применение динамического моделирования позволяет выполнить сравнительный анализ всех вариантов и обосновать выбор конкретной конфигурации схемы управления.

В данной работе с применением динамической модели, выполненной в Aspen Plus и Aspen Plus Dynamics, была разработана конфигурация схемы управления колонной стабилизации продуктов цеоформинга. Методика синтеза системы управления включает следующие шаги:

1. Выявление потенциальных контрольных тарелок с использованием стационарной модели колонны стабилизации;

2. Расчет переходных процессов, происходящих при реализации трех стресс-сценариев: увеличение расхода реакционной массы, увеличение содержания легкого ключевого компонента в реакционной массе, увеличение содержания тяжелого ключевого компонента в реакционной массе. Расчет выполнен для каждой потенциальной конфигурации системы управления;

3. Количественное сравнение конфигураций схемы управления с учетом величины и длительности отклонений качества продуктовых потоков колонны стабилизации.

С применением описанного подхода выбрана оптимальная конфигурация системы управления колонной стабилизации продуктов цеоформинга. Выбранная система управления показала свою эффективность во всех стресс-сценариях, перечисленных в п. 2.

Список литературы

1. Токарев Ю.И., Андреев Р.В. Малотоннажное производство нефтепродуктов для отдаленных нефтегазовых регионов РФ // «Экспозиция нефть и газ». – 2014. – № 7 (39). – С. 46–47.
2. Каримова А.Р., Давлетишин А.Р., Хамзин Ю.А., Имашева М.У. Исследование влияния цеолитных катализаторов структуры

ZSM-5 и FAU на качественный выход целевых продуктов при переработке прямогонных бензинов // «Баширский химический журнал». – 2018. – Т. 25. – № 4. – С. 110–115.

3. Moore, Charlie. Application of singular value decomposition to the design, analysis, and control of industrial processes // IEEE 1986 American Control Conference. – 1986. – P. 643–650.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ СМЕСИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И РАПСОВОГО МАСЛА

В. В. Мальцев, Г. Ю. Назарова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
vvm63@tpu.ru

Целью работы является экспериментальное исследование процесса каталитического крекинга на лабораторной установке для оценки влияния состава композиционного сырья, содержащего вакуумный газойль и рапсовое масло, и температуры крекинга на выход легких фракций.

В работе использованы методы ASTM D 4463, ASTM D 3907 для подготовки катализатора и проведения процесса каталитического крекинга, а также, методы газовой (ASTM 2887) и жидкостной хроматографии для определения фракционного и группового состава сырья и жидких продуктов каталитического крекинга.

Первый этап работы состоял в подготовке катализатора, а именно в его термопаровой деактивации с использованием установки УПСК-

10 в течение 5 часов при температуре 788 °С и скорости потока пара 5 м/с [1].

Второй этап работы заключался в подготовке и определении состава сырья для проведения каталитического крекинга. В ходе эксперимента использованы гидроочищенный вакуумный газойль и рапсовое масло с индексом непредельности равным 4,7 ед (согласно обзору литературы) в соотношениях 80:20 % мас. и 90:10 % мас.

Далее выполнены экспериментальные исследования с использованием подготовленных катализатора и сырья на лабораторной установке МАК-10 [2] для определения влияния состава композиционного сырья и температуры крекинга в диапазоне 482–510 °С на выход и фракционный состав жидких продуктов каталитического крекинга.

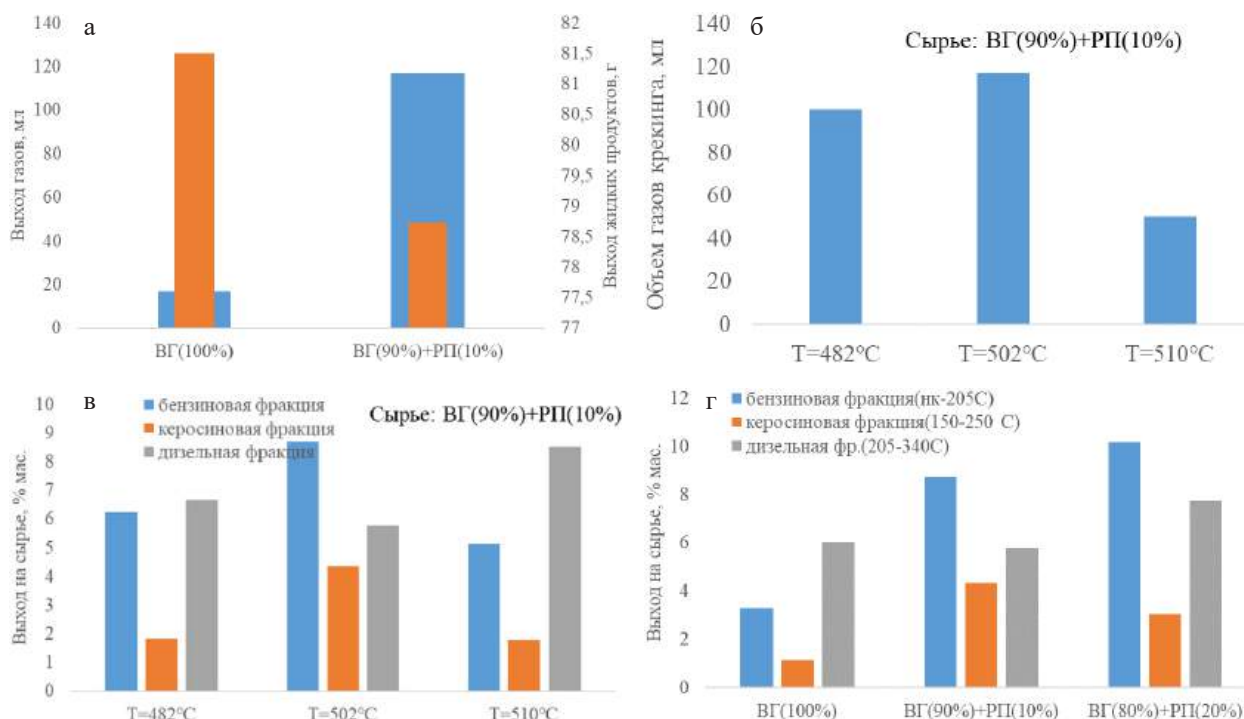


Рис. 1. влияние состава сырья (а) и температуры(б) каталитического крекинга на выход продуктов; исследование фракционного продуктов каталитического крекинга при разном составе сырья (в) и температуре (г) процесса

Методом газовой хроматографии был установлен фракционный состав жидких продуктов каталитического крекинга. Установлено, что жидкие продукты крекинга характеризуются меньшей температурой начала кипения фракции (около 100 °С вместо 303 °С), что говорит о присутствии легких фракций в продуктах крекинга.

Результаты эксперимента на лабораторной установке показали, что конверсия сырья наибольшая при каталитическом крекинге сырья, содержащего 10 % рапсового масла и 90 % ва-

куумного газойля, содержащего 67,3 % мас. насыщенных углеводородов при температуре 502 °С – 30 %. Выход бензиновой и керосиновой фракции при увеличении температуры крекинга от 482 до 510 °С имеет экстремальный характер, наибольшее количество керосиновой фракции получено при температуре 502 °С – 4,35 % мас. Следующий этап работы связан с исследованием влияния условий термопаровой стабилизации катализаторов крекинга на выход и состав продуктов каталитического крекинга.

Список литературы

1. *ASTM D 4463 Standard Guide for Metals Free Steam Deactivation of Fresh Fluid Cracking Catalysts.*
2. *ASTM D 3907 Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test.*

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЦЕОФОРМИНГА СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ВОВЛЕЧЕНИЕ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ В СМЕШЕНИЕ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ

А. В. Матвеев, А. А. Алтынов

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ТПУ М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, Томск
avm109@tpu.ru

На мировом рынке наблюдается увеличение спроса на автомобильный бензин [1], наиболее важным показателем которого является октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ). Полноценным нетривиальным способом получения автомобильного бензина является рассматриваемое в работе компаундирование продуктов переработки стабильного газового конденсата (СГК) на цеолитном катализаторе, или цеоформатов (Ц).

На основании данных детального углеводородного анализа в программных продуктах «UniChrom» и «Compounding» [2] были рассчитаны характеристики и состав Ц, полученных при варьировании технологических параметров переработки, таких как: температура, давление и расход сырья. Маркировка Ц и соответствующ-

щих наборов технологических параметров переработки представлены в Таблице.

В программном продукте «Compounding» были созданы оптимальные рецептуры компаундирования бензина марки АИ-92, при которых было достигнуто максимально возможное вовлечение Ц и минимальное вовлечение дорогостоящих толуола и МТБЭ. Характеристики и состав полученных топлив соответствуют требованиям современных стандартов. Полученные рецептуры представлены на Рисунке.

В ряду увеличения температуры переработки на цеолитном катализаторе наблюдается тенденция снижения возможности вовлечения Ц по причине увеличения содержания в составе ароматических углеводородов (УВ).

Таблица 1. Маркировка Ц и наборы технологических параметров переработки на цеолитном катализаторе

Обозначение	Ц1	Ц2	Ц3	Ц4	Ц5	Ц6	Ц7	Ц8
Температура, °С	350	375	375	375	375	375	400	425
Давление, атм.	2,5	2,5	2,5	2,5	3,5	4,5	2,5	2,5
Расход сырья, мл/мин	0,33	0,33	0,50	0,67	0,33	0,33	0,33	0,33

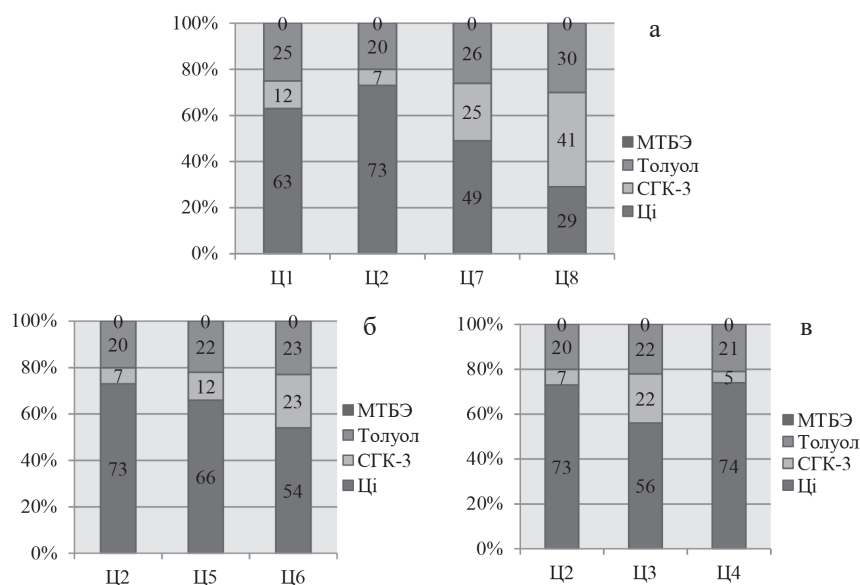


Рис. 1. Вовлечение (в мас. %) компонентов в рецептуру компаундирования бензина марки АИ-92 в зависимости от технологических параметров переработки на цеолитном катализаторе: а) температуры; б) давления; в) расхода сырья

В ряду увеличения давления переработки на цеолитном катализаторе, также наблюдается тенденция на снижение возможности вовлечения Ц по причине увеличения давления насыщенных паров (ДНП).

Зависимость от расхода сырья имеет параболический характер также в зависимости от

ДНП. Увеличение ДНП при росте расхода сырья с 0,33 мл/мин до 0,50 мл/мин объясняется увеличением содержания н-парафинов. Дальнейшее увеличение расхода сырья до 0,67 мл/мин приводит к уменьшению ДНП по причине уменьшения содержания н-парафинов, что обеспечивает повышение возможности вовлечения Ц.

Список литературы

1. Yurova N., Finskiy N. // *Modern Trends in the Development of the World Oil Products Market: Challenges and Opportunities for Belarus*, 2022 <https://eee-region.ru/article/7112/>.
2. Кургина М.В. Оптимизация рецептур смеси бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы // *Деловой журнал Neftegaz.RU*. – 2019. – № 9. – С. 70–74.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИИ В МОДЕЛИ-ИМИТАЦИИ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА

В. А. Микулов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. Ф. Давлетшина

Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина
vrlddtl@gmail.com

Для успешной эксплуатации нефтяных и газовых скважин активно применяются различные технологические жидкости. Среди них особый интерес вызывают дисперсные системы, обладающие уникальными коллоидно-химическими свойствами. К числу таких структур относятся эмульсии, нашедшие применение в качестве буровых растворов, кислотных композиций,

жидкостей для выравнивания профиля приемистости (ВПП) и др. К их недостаткам относят низкую термическую стабильность, высокие потери вязкости на трение и общую неустойчивость системы [1].

Последнее обстоятельство актуально в вопросе существования эмульсий в поровом пространстве. Изучение поведения эмульсии в

поровом пространстве с применением классических методов «в свободном объеме» и фильтрационных испытаний не позволяет в должной мере разрешить вопрос возможности существования эмульсии в поровом пространстве. Привлекательным с данной точки зрения методом исследования является микрофлюидика. Поскольку данный метод является конструкционно сложным, рассматривалась возможность применения упрощенной схемы испытания.

Целью данной работы являлось исследование стабильности и течения эмульсионной композиции в модели-имитации порового пространства.

Испытания проводились на стенде (рисунок 1) с двумя жидкостями: водой (для контроля корректности сборки ячейки) и эмульсией обратного типа, разработанной в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина на основе эмульгатора «Нефтенол-НЗ» [2].

Испытательная ячейка представляет собой систему каналов шириной 0,3–1,0 мм, нанесенную лазером на органическое стекло. В конструкции предусмотрены два небольших резервуара на входе и выходе из ячейки. Жидкость подается в ячейку за счет давления ее столба. Перепад давления составил порядка 3 кПа.

В ходе течения эмульсии не было обнаружено значительных изменений структуры жидкости. Закономерно, что течение эмульсии (рисунок 2) замедлялось с продвижением через

каналы ячейки, что свидетельствует о росте потерь давления на трение. отмечается направление движения эмульсии (стрелка) и ее положение в ячейке (линия). Эмульсия преодолела всю модель без разрушения структуры.

Таким образом, приведенная модель требует доработки в виде использования насосного оборудования. С применением таких устройств возможно проведение анализа на представленной ячейке как способ экспресс-тестирования стабильности дисперсной системы перед фильтрационными испытаниями и микрофлюидными исследованиями.

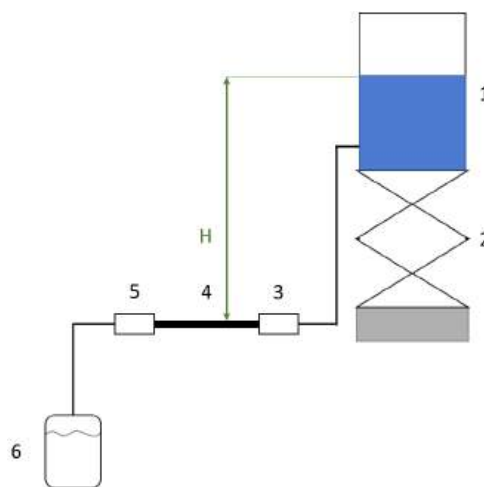


Рис. 1. Схема испытательного стенда
1 – бутылка Вульфа, 2 – подъемный столик, 3 – вход в ячейку, 4 – ячейка, 5 – выход из ячейки, 6 – сборная емкость

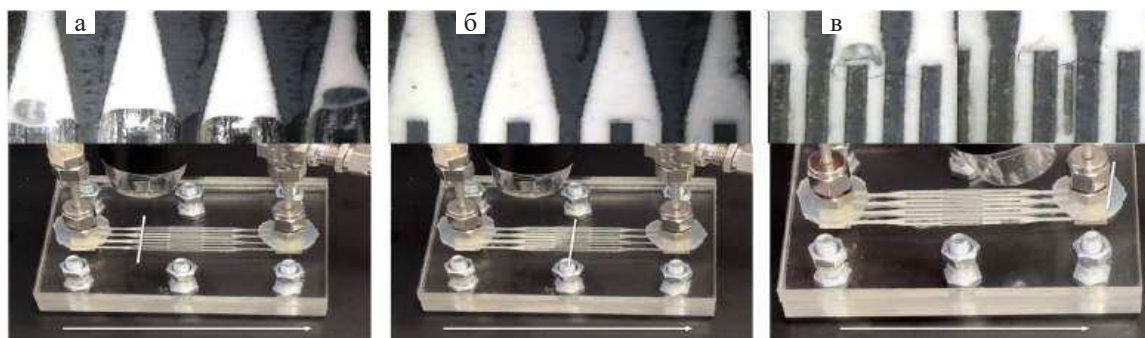


Рис. 2. влияние состава сырья (а) и температуры (б) каталитического крекинга на выход продуктов; исследование фракционного состава продуктов каталитического крекинга при разном составе сырья (в) и температуре (г) процесса

Список литературы

1. Глуценко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. – М. : Интерконтакт Наука, 2008. – 725 с.
2. Куликов А.Н., Магадова Л.А., Силин М.А. Совершенствование технологий ограниче-

ния водопритоков в нефтяных скважинах и ремонтно-изоляционных работ в нагнетательных // Вестник Ассоциации буровых подрядчиков. – 2017. – № 3. – С. 18–22.

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Н-ПАРАФИНОВ В СОСТАВЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА КАК ФАКТОР ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

Я. П. Морозова¹, М. В. Киргина^{1,2}

Научный руководитель – к.т.н., доцент М. В. Киргина

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет²Томский государственный архитектурно-строительный университет
urpm2@tpu.ru

Исследование эффективности действия депрессорных присадок в составе дизельных топлив является одной из важных задач в их производстве. Основным фактором, влияющим на действие присадки, является их взаимодействие с н-парафиновыми углеводородами, находящимися в составе топлива. Механизм действия присадки напрямую связан с количеством н-парафинов, содержащихся в топливе, так как молекулы присадки осаждаются на зарождающихся кристаллах н-парафинов и препятствуют их росту и агрегации [1].

В данной работе с помощью метода хромато-масс-спектрометрии было определено молекулярно-массовое распределение н-парафинов в составе ДТ, представленное на Рисунке.

Исходя из представленных на Рисунке данных видно, что содержание более легких н-парафинов выше в образце ДТ₁, а содержание более тяжелых н-парафинов преобладает в образце ДТ₂.

Далее к смесям исследуемых образцов ДТ с коммерческой депрессорной присадкой были введены различные индивидуальные н-парафиновые углеводороды: C₁₆H₃₄ (Ц), C₁₇H₃₆ (ГД),

C₂₁H₄₄ (ГЗ) и C₂₂H₄₆ (Д) в концентрациях 1, 3 и 5 % об. Результаты изменения эффективности действия ДП при добавлении н-парафинов в концентрации 3 % об. представлены в Таблице.

По результатам проведенных исследований было установлено:

1. В отношении Тп добавление тяжелых н-парафинов в случае наличия в составе исходного образца большого количества легких н-парафинов не изменяет эффективность действия присадки; в противном случае добавление тяже-

Таблица 1. Изменение эффективности действия присадки при введении индивидуальных н-парафинов к смеси ДТ с ДП

Образец	Δ Тп	Δ ПТФ	Δ Тз
ДТ ₁ + Ц + ДП	1	–1	0
ДТ ₁ + ГД + ДП	0	–6	–16
ДТ ₁ + ГЗ + ДП	–1	–5	4
ДТ ₁ + Д + ДП	1	–2	4
ДТ ₂ + Ц + ДП	–1	–4	7
ДТ ₂ + ГД + ДП	0	–3	10
ДТ ₂ + ГЗ + ДП	3	–1	29
ДТ ₂ + Д + ДП	8	5	34

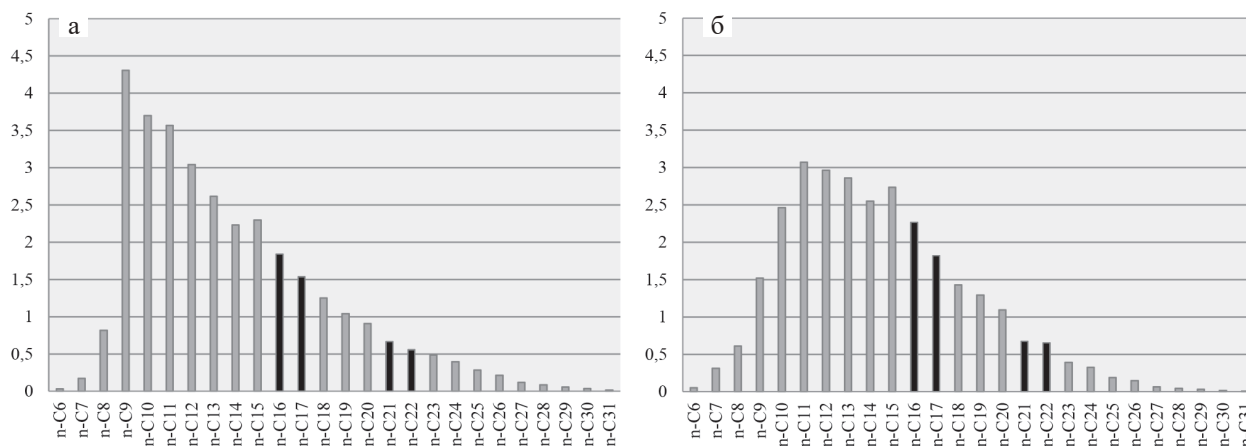


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение н-парафиновых углеводородов в составе образцов: а) ДТ₁, б) ДТ₂

лых н-парафинов ухудшает эффективность действия присадки.

2. Для улучшения действия присадки в отношении ПТФ целесообразно добавление тех н-парафинов, содержание которых в исходном образце наименьшее.

3. В отношении Тз существует «оптимальный» н-парафин, добавление которого наиболее сильно влияет на эффективность действия присадки. В случае ДТ₁ данным н-парафином является ГД. В случае ДТ₂ ни один из введен-

ных н-парафинов не является «оптимальным». Предположительно, исходя из молекулярно-массового распределения образцов, «оптимальный» н-парафин находится в интервале длины цепи от C₁₈ до C₂₀.

Исследование выполнено в рамках проекта Минобрнауки № FEMN-2022-0003 «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии для устойчивого развития инфраструктуры территорий Крайнего Севера и Арктики».

Список литературы

1. Chen J., Cui L., Xu B., Lin H., Han S. Influence of polymers with surfactant properties as pour point depressants on the cold flow properties of

diesel fuels // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – P. 667.

ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ОСТАТКА В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Н. А. Набоков, Н. С. Коваленко

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ О. Е. Митянина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
nan20@tpu.ru

В связи с ростом потребности в моторных топливах и сокращением запасов традиционной нефти возрастает необходимость использования тяжелого нефтяного сырья (ТНС). Высокая вязкость, повышенное содержание серы и металлов, а также асфальтово-смолистых компонентов с характерным для них высоким содержанием серы осложняют работу с ТНС как на этапе добычи, так и на стадиях транспортировки и дальнейшей переработки [1]. Стоимость только добычи тяжелой нефти в 3–4 раза выше, чем легкой и средней нефти [2].

Одним из методов облагораживания тяжелого нефтяного сырья является акватермолиз – воздействие воды и водяного пара и температуры на тяжёлое сырьё, при котором крупные молекулы расщепляются на более мелкие. При

этом удаляются гетероатомы в составе нежелательных соединений.

Цель работы – исследование влияния водяного пара на содержание серы в тяжелом нефтяном остатке при различных сочетаниях температур и времени контакта в отсутствие катализатора.

Таблица 1. Матрица опытов в кодированных значениях

N	x ₁ (T)	x ₂ (τ)
1	0,500	0,289
2	–0,500	0,289
3	0,000	–0,578
4	0,000	1,156
5	1,000	1,156

Таблица 2. Матрица опытов в натуральных единицах и результаты определения серы

N	T, °C	τ, мин	Содержание серы, % масс.	Точки симплекса	Худшая точка
1	300	81	0,79825	1, 2, 3	3
2	200	81	1,71325		
3	250	33	2,09825		
4	250	129	0,922	1,2,4	2
5	350	129		1,4,5	

Методика эксперимента следующая: в зависимости от исходного содержания серы, определяется соотношение количества ТНС и воды. Должно быть не менее 2 молей воды на 1 моль серы. Образец вместе с водой помещается в реактор – автоклав, а затем в муфельную печь, предварительно разогретую до требуемой температуры. По прошествии определенного времени, автоклав извлекают из печи, остужают, извлекают пробу и анализируют ТНС на содержание серы.

Содержание серы в исходном образце составило 2,257 % масс., также учитывая размеры автоклава, было выбрано соотношение 4 мл воды на 4 мл ТНС. Для планирования эксперимента был использован симплекс метод. Интервал для температуры был выбран от 150 °С до 350 °С, для времени пребывания от 10 минут до 120 минут.

Матрица опытов в кодированных значениях представлена в таблице 1. Матрица опытов в натуральных единицах и результаты определения серы представлены в таблице 2. Схема движения к оптимуму приведена на рисунке 1.

Список литературы

1. Суханов А.А., Петрова Ю.Э. Ресурсная база попутных компонентов тяжёлых нефтей России // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. – 2008. – Т. 3. – С. 1–11.
2. Данилова Е. Тяжёлые нефти России // *The Chemical Journal*. – 2008. – Т. 12. – С. 34–37.

ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ КОКСОПОДОБНЫХ ПРОДУКТОВ

Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов
 Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. М. А. Копытов
 ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
 634055, г. Томск, пр. Академический, 4
 nalgieva.1997@gmail.com

Изучение состава, свойств и закономерностей преобразования высокомолекулярных компонентов в СКВ имеет большое значение для выяснения механизма превращения и разработки катализаторов, подавляющих образование побочных продуктов [1, 2].

Цель данной работы: исследование твердых продуктов крекинга смол тяжелого углеводородного сырья в среде сверхкритической воды.

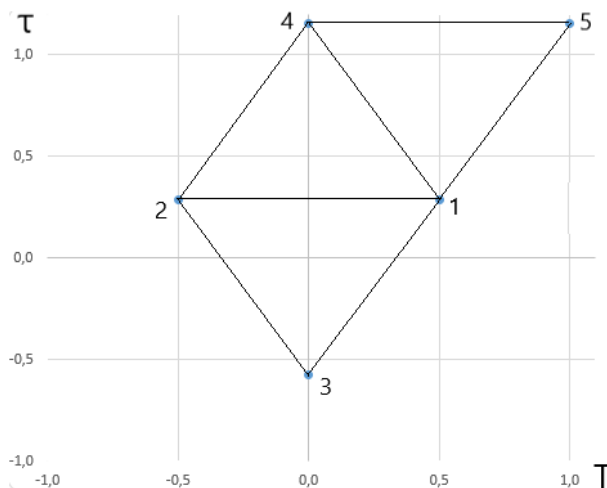


Рис. 1. Схема движения к оптимуму

Из полученных результатов видно, что эксперимент движется в сторону оптимума, но даже сейчас наблюдается уменьшение содержания серы в ТНС. В будущем планируется проведение опыта с условиями в точке 5. Также планируется ряд экспериментов с применением катализатора.

Объектом исследования являются смолы Усинского мазута (республика Коми). Методика получения и физико-химические характеристики представлены в статье [3]. Эксперименты проводились в автоклаве из коррозионно-стойкого сплава ХН65МВУ. Продолжительность крекингов составляла 60 мин, температура 450 °С, соотношение смолы:вода составляло 3:75 по массе.

В таблице 1 представлен состав продуктов, полученных при крекинге смол в СКВ и без

воды. В процессе крекинга в среде СКВ происходит деструкция смол с образованием мальтенов, асфальтенов, твердых и газообразных продуктов. При крекинге смол в среде сверхкритической воды (ССВ) замедляется коксообразование, а выход газообразных продуктов незначительно уменьшился с 4,5 до 3,7 % мас., по сравнению с крекингом без воды (СБВ). За счет воды происходит блокировка образующихся радикалов, что приводит к подавлению реакций рекомбинации высокомолекулярных радикалов. Выход мальтенов составляет 82,5 % мас., что на 19,0 % мас. больше чем в продуктах крекинга без воды.

Морфология твердых продуктов была изучена с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 1.а наблюдаем частицы неправильной формы, плотной структуры, поверхность без пор. После термоллиза в среде СКВ твердые продукты приобрели пористую поверхность, схожую с поверхностью

губчатого кокса, который обладает высокой химической реакционной способностью. Диаметр пор варьируется от 20–50 μm .

В таблице 2 представлены параметры макроструктуры твердых продуктов крекинга смол, рассчитанных по данным РФА. При крекинге в СКВ наблюдаем уменьшение среднего количества слоев в пачке (M) и фактора ароматичности (f_a^{XRD}). Расстояние между насыщенными фрагментами молекул (dr) увеличивается это связано с тем, что в полученных структурах меньше насыщенных фрагментов по сравнению с крекингом без воды. Средняя толщина пачки (Lc) в среде СКВ уменьшается.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

Таблица 1. Состав продуктов крекинга

	Газ	Мальтены	Асфальтены	Твердые продукты
СБВ	4,5	63,5	3,5	28,6
ССВ	3,7	82,5	6,2	7,6

Таблица 2. Параметры макроструктуры твердых продуктов крекинга

Образец	$dm, \text{\AA}$	$dr, \text{\AA}$	$Lc, \text{\AA}$	M	$La, \text{\AA}$	Na	f_a^{XRD}
СБВ	3,50	5,37	26,42	8,54	11,75	4,41	0,54
ССВ	3,50	5,94	23,42	7,70	16,45	6,17	0,39

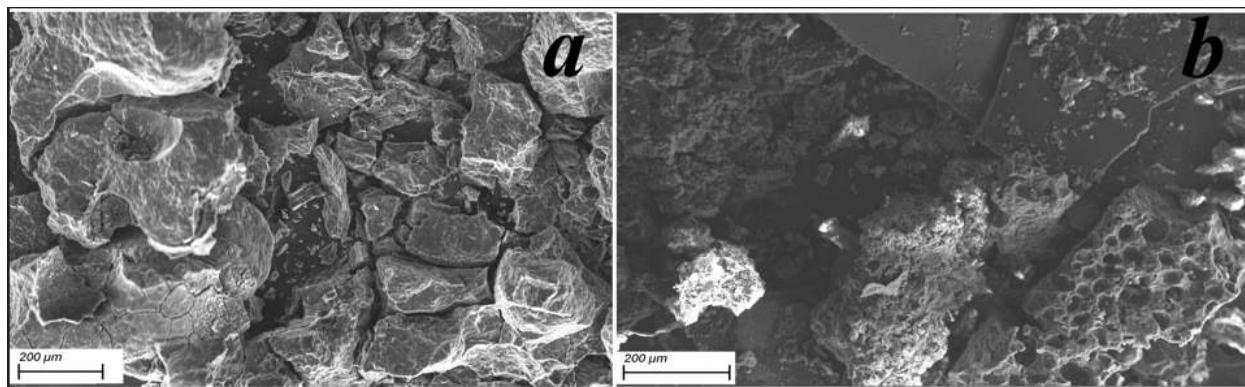


Рис. 1. Электронные микрофотографии твердых продуктов крекинга смол: а – СБВ; б – ССВ

Список литературы

1. Sviridenko N.N., Akimov A.S. // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2023. – V. 192. – P. 105784.
2. Caniaz R.O. et al. // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2019. – V. 152. – P. 104569.
3. Kopytov M.A., Golovko A.K. // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – V. 57. – P. 39–47.

МЕТОДЫ РАЗРАБОТКИ СУРРОГАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

И. В. Никитин, Е. Д. Нелюбова, П. Ю. Поклонов

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ИШПР М. А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ivn14@tpu.ru

Такие сложные по своему составу топлива как дизельное, реактивное или бензин могут состоять из нескольких сотен разных компонентов. Для того чтобы провести исследование физико-химических или эксплуатационных свойств таких топлив требуется большое количество времени. Также подобные исследования экономически затратные. Именно поэтому важна разработка новых методик для определения ключевых характеристик реальных топлив. Решением этой задачи может стать разработка модельных смесей для моторных топлив.

Важно, чтобы разработанная суррогатная композиция (модельная смесь) имитировала выбранные для оценки целевые свойства реального топлива, для которого разрабатывалась данная модельная смесь. Основной плюс такой модельной смеси в том, что она является стабильной во времени. Это позволяет достигать высокой точности моделирования.

Помимо этого, разработка методик создания суррогатов важна для исследования биотоплива, состав которого, как правило, крайне сложен для моделирования.

Целью данного исследования была разработка методики формирования суррогатных композиций для моторных топлив.

Суррогатная или модельная смесь, которая состоит из гораздо меньшего количества компонентов, составляется таким образом, чтобы соответствовать выбранным целевым свойствам

(физическим или химическим) реального топлива. Уже существует целый ряд подходов к методологии формирования суррогатов, которые зависят от целей исследования.

На начальном этапе осуществлялись обоснование и выбор целевых свойств топлива, определялся его качественный состав, после чего строилась целевая функция. Минимизация целевой функции позволила определить количественный состав суррогата.

Пример такой целевой функции (для суррогата дизельного топлива):

$$\sum_{i=1}^n \frac{(P_{ic} - P_{id})^2}{P_{id}^2} \rightarrow \min$$

где P_{ic} , P_{id} – выбранное свойство суррогата и топлива, соответственно.

Найденный состав суррогата приведен в таблице 1, сравнение свойств суррогата и топлива в таблице 2.

Далее выполнялось обоснования количественного и качественного содержания сернистых соединения для изучения процессов облагораживания топлива. В качестве представительных соединений выбраны сульфиды и тиофены.

Предложенный подход позволяет моделировать свойства топливных фракций, исследовать и моделировать процессы их переработки.

Таблица 1. Состав суррогатной смеси дизельного топлива

Компонент	Мольные доли	Массовые доли
Цетан	0,4512	0,588
Циклогексан	0,2211	0,137
1-метилнафталин	0,3227	0,275

Таблица 2. Целевые свойства образца дизеля и его суррогатной композиции

Образец	Свойство		
	ЦЧ (цетановое число)	ММ (молекулярная масса), г/моль	Плотность, кг/м ³
Дизель	49	0,137	825
Суррогат	49	0,275	824

Список литературы

1. Нелюбова Д.М. Моделирование свойств моторных топлив: магистерская диссертация / Д.М. Нелюбова; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Инженерная школа природных

ресурсов (ИШПР), Отделение химической инженерии (ОХИ); науч. рук. М.А. Самборская. – Томск, 2022. – [Электронный ресурс] // earchive.tpu.ru. Режим доступа: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/70910>.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ КОММЕРЧЕСКОЙ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ

А. О. Новопашин¹, Я. П. Морозова¹, М. В. Киргина^{1,2}

Научный руководитель – к.т.н., доцент М. В. Киргина

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Томский государственный архитектурно-строительный университет
aonb@tpu.ru

Дизельное топливо (ДТ) широко распространено на территории Российской Федерации и используется как топливо для различных видов транспорта и техники. В регионах страны с более суровым климатом для стабильной работы двигателя требуется ДТ, с низкотемпературными характеристиками, соответствующими данным, представленным в [1]. Самым оптимальным и экономически выгодным способом достижения данных характеристик является добавление депрессорных присадок в состав топлива. Однако различные присадки проявляют разную эффективность в отношении низкотемпературных характеристик ДТ, что связано с составом топлива или присадки и специфическим механизмом взаимодействия компонентов, входящих в них. Вследствие чего необходимо подбирать оптимальную депрессорную присадку для определенного образца ДТ.

Целью данной работы является выбор оптимальной коммерческой депрессорной присадки для исследуемого образца ДТ.

В ходе данной работы были приготовлены смеси образца ДТ с добавлением различных коммерческих присадок. Концентрация добавляемых присадок соответствовала рекомендациям производителя (Таблица).

Далее была определена предельная температура фильтруемости (ПТФ) исходного образца

ДТ и полученных смесей. ПТФ была определена согласно методике, описанной в [2]. Полученные данные представлены на Рисунке.

Исходя из Рисунка, видно, что ПТФ образца ДТ соответствует марке Л (летнее) товарного ДТ согласно [1]. При добавлении присадки R1 марка ДТ не изменилась. При добавлении присадок B1, C1, M1 и X в образец ДТ наблюдается улучшение ПТФ, что повысило марку ДТ до Е (межсезонное). При добавлении присадок D1, T1 и V в образец ДТ наблюдается значительное улучшение ПТФ, что позволяет повысить марку ДТ до З (зимнее).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наибольшей эффективностью в отношении ПТФ отличается присадка D1, так как изменение

Таблица 1. Рекомендуемые концентрации присадок

Маркировка присадки	Концентрация присадки, мл (на 100 мл топлива)
B1	0,46
C1	0,20
D1	0,62
M1	0,34
R1	0,10
T1	0,38
V	0,20
X	0,54

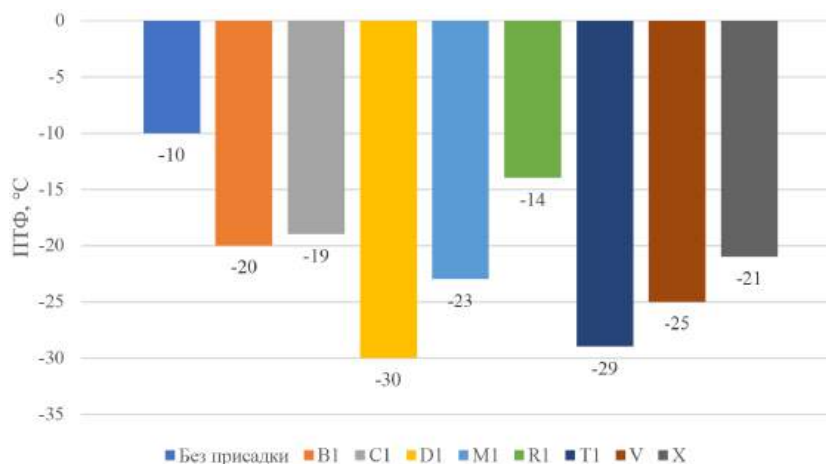


Рис. 1. ПТФ образца ДТ и его смесей с присадками

ПТФ относительно образца ДТ без присадок составило 20 °С. А наименьшей эффективностью – присадка R1 (изменение ПТФ – 4 °С).

Исследование выполнено в рамках проекта Минобрнауки № FEMN-2022-0003 «Ресурсосбе-

регающие и энергоэффективные технологии для устойчивого развития инфраструктуры территорий Крайнего Севера и Арктики».

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. [Электронный ресурс] – URL: <https://internet-law.ru/gosts/gost/56269/> – Дата обращения 12.02.2024.
2. ГОСТ EN 116-2013. Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости. [Электронный ресурс] – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200107899> – Дата обращения 12.02.2024.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИК И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

К. Х. Паппел^{1,2}, А. Р. Ракитин¹

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина²

¹АО «ТомскНИПИнефть»
634027, г. Томск, пр. Мира, д. 72
nipineft@tomsknpi.ru

²Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30
tpu@tpu.ru

В настоящее время для поддержания пластового давления на большинстве нефтяных месторождений осуществляется закачка воды. Скважинный флюид представляет собой стабильную водонефтяную эмульсию, образующуюся под воздействием природных поверхностно-активных веществ, содержащихся в сырой нефти. Затраты на отделение воды составляют значительную часть эксплуатационных расходов по доведению добываемой жидкости до экспортного качества. Разрушение устойчивых эмульсий достигается за счет сочетания физических, таких как отстаивание и нагрев, и химических методов с использованием обезвоживающих реагентов – деэмульгаторов (ДЭ).

Анализ состава ДЭ на нефтедобывающих предприятиях не входит в перечень обязательных лабораторных исследований химических реагентов данного типа, что приводит к выполнению обширных и трудоемких испытаний при выборе из продукции множества поставщиков. Информация о природе действующих компонентов позволит сократить количество необходимых экспериментов и исключить из рассмотрения неэффективные и дублирующие марки реагентов.

Не менее актуальна разработка аналитических подходов к оперативному контролю качества промышленных партий ДЭ на месторождении.

В рамках данной работы были применены методы инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹³C для изучения химического состава и структуры 50 химических реагентов из продуктовой линейки основных поставщиков на отечественном рынке нефтепромысловой химии. Товарная форма ДЭ для непосредственного применения в полевых условиях включает в себя активную основу (АО), отвечающей за качество разделения фаз, и растворителя, обеспечивающего необходимые характеристики конечного пользователя (температура замерзания, прокачиваемость, коррозионная стойкость и т. д.).

Инфракрасные спектры поглощения были получены в диапазоне 4000–650 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ путем усреднения более 4/64 сканирований на Thermo Nicolet iS5, оснащенном приставкой НПВО (ZnSe). Спектры ЯМР ¹³C были получены в CDCl₃ на 400 МГц Bruker Avance III, положения резонанса были измерены относительно остаточного пика хлороформа.

Активные основы деэмульгатора были приготовлены путем сушки на воздухе при 105 °С в течение 2–4 часов. Было обнаружено, что смеси метанола с водой и/или толуолом действуют в качестве растворителя в 90 % исследованных образцов; в нескольких химических веществах использовались практически чистые метанол, толуол или о-ксилол.

Согласно ИК-спектрам, что основным компонентом АО выступают сополимеры оксида этилена и пропилена (ЕО-РО). Звенья оксида олефина образуют полимерные цепи, содержащие гидрофильные (ЕО)_n и гидрофобные (РО)_n блоки, соотношение которых определяет растворимость полимера в водной и масляной фазах, а также межфазное натяжение.

Для выделения вкладов ЕО и РО была деconvолуционирована область валентных колебаний С–Н метильных и метиленовых групп 3000–2800 см⁻¹ с помощью пяти функций Лоренца [1]. Сумме СН₂-групп в обоих типах звеньев

соответствует пик при 2865 см⁻¹, СН₃-группам РО – 2969 см⁻¹. Доля окиси этилена в сополимере пропорциональна отношению амплитуд пиков A₂₈₆₅(CH₂)/A₂₉₆₉(CH₃). Для перехода от относительных к абсолютным значениям были измерены спектры ¹³С ЯМР нескольких образцов АО. Рассчитанное содержание ЕО линейно коррелирует с A₂₈₆₅(CH₂)/A₂₉₆₉(CH₃) из спектров ИК НПВО. Массовая доля окиси этилена в активной основе исследованных деэмульгаторов составляет от 3 до 46 % при среднем значении 23 %.

К преимуществам метода ИК НПВО относятся экспрессность и простота выполнения измерений. Помимо соотношения звеньев ЕО и РО инфракрасные спектры предоставляют сведения о содержании концевых гидроксильных групп, присутствии вспомогательных ПАВ и природе растворителя, оказывающих влияние на эффективность и технологические свойства деэмульгатора.

Список литературы

1. Стеванович Е., Ракитин А.Р., Стоянович К. Связь валентных колебаний алифатических групп со структурно-геохимическими характеристиками нефтей единого генети-

ческого типа на примере месторождения Турия-север (Паннонский бассейн, Сербия) // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61. – № 5. – С. 620–631.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА

М. Ю. Патрихин¹, А. Ю. Дементьев²

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ И. М. Долганов¹

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30

myr11@tpu.ru

²ООО «КИНЕФ»

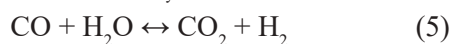
Процесс получения водорода методом парового риформинга природного газа является наиболее часто используемым процессом при необходимости получения водорода и водородсодержащего газа на химических и нефтеперерабатывающих производствах. Процесс парового риформинга метана занимает до 50 % мирового объема выработки водорода [1].

Получаемый на установках парового риформинга водород после адсорбции имеет чистоту свыше 99,9 % и используется в процессах гидрооблагораживания сырья на нефтеперерабатывающих предприятиях, при получении аммиака и

метанола и в качестве перспективного топлива для выработки электроэнергии в концепции декарбонизации.

Типовая установка парового риформинга метана состоит из следующих блоков – блок компримирования и гидроочистки природного газа от серосодержащих соединений, блок парового риформинга метана на кобальт-никелевом катализаторе в смеси с водяным паром в трубчатой печи, блок конверсии СО в СО₂, установка короткоциклового адсорбции (КЦА) для выделения чистого водорода, блок подготовки воды и водяного пара [2].

Основные реакции процесса парового риформинга компонентов природного газа:



Реакция является эндотермической, процесс протекает при температуре 820–850 °С при давлении 2,5 МПа, мольное соотношение водяного пара к сырью составляет (3,5–4):1 для обеспечения эксплуатации катализатора без коксообразования.

В данной работе используется метод искусственного интеллекта (ИИ) при анализе исходных данных и подборе конверсии по компонентам с использованием встроенного инструмента в отраслевой моделирующий программный комплекс. Расчетная схема приведена на рисунке 1.

С использованием ИИ, используя данные с установки, удалось рассчитать конверсию метана по реакциям (1) и (2), равную 71 и 31 %, соответственно.

В дальнейших работах планируется использовать больший массив данных с установки, более строгое задание реакций, подбор констант скорости реакций с использованием ИИ и переход от импортных программных продуктов к самостоятельно созданной нейросети.

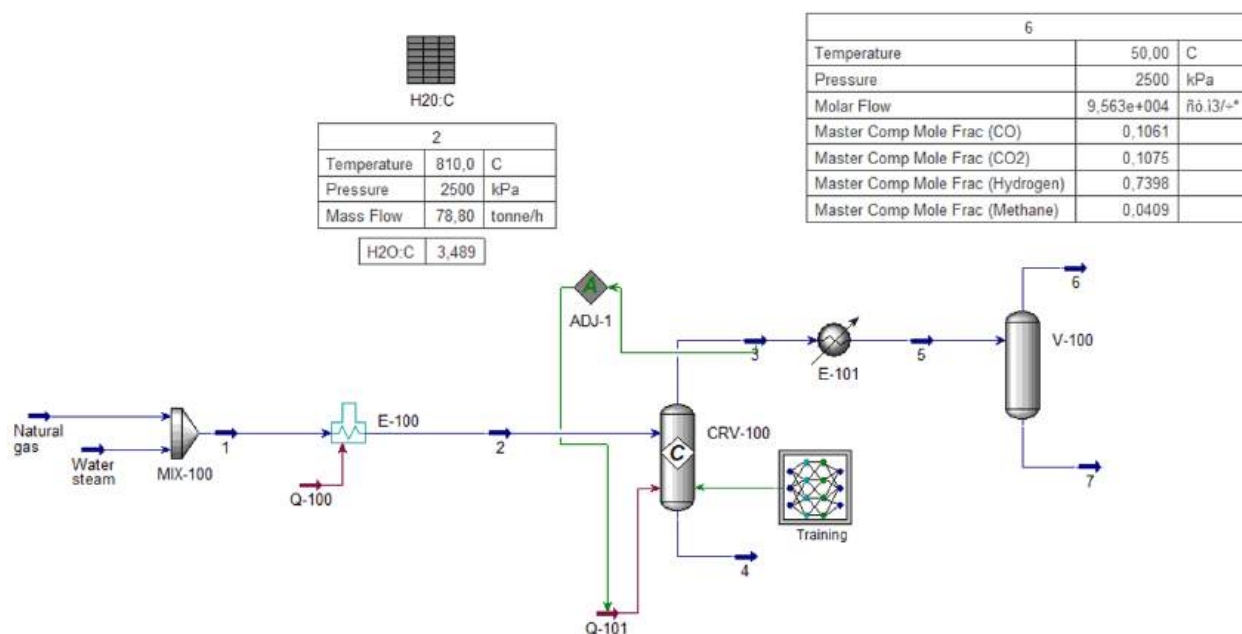


Рис. 1. Расчетная схема процесса парового риформинга с использованием ИИ

Список литературы

1. Staffell I., Scamman D. // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – V. 12. – P. 463–491.
2. Арутюнов В.С. *Технология переработки углеводородных газов*. – М.: Юрайт, 2023. – 723 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИЧИН ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ НА РОТОРАХ И В НАГНЕТАТЕЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДАХ ГАЗОДУВНЫХ МАШИН ЦЕХОВ УЛАВЛИВАНИЯ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

К. В. Покрышкин

Научный руководитель – к.т.н., заведующий кафедрой ХТТИПЭ УрФУ С. Г. Стахеев

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
pkv@vuhin.ru

Совершенствование технологических схем очистки коксового газа от аммиака требует более глубокой подготовки коксового газа в отделениях первичного охлаждения.

Аппаратурное оформление и специфика процессов очистки коксового газа от аммиака фосфатными и водными растворами требует организации более глубокой очистки коксового газа от смолистых веществ.

Глубокая очистка коксового газа от смолистых веществ может быть реализована только с помощью электрофильтров. Традиционно на коксохимических производствах электрофильтры устанавливались на газопроводах перед газодувными машинами, однако на некоторых производствах были выявлены проблемы с образованием отложений на роторах газодувных машин.

Отложения негативно влияют на эксплуатацию газодувных машин, и могут приводить к их остановке, забиванию газопроводов коксового газа, что может привести к аварийным ситуациям.

Ранее в статье [1] был выполнен обзор сведений, касающихся образования плотных углеродистых осадков в арматуре, газопроводах и компрессорах коксового газа.

Однако в ранее проведенных исследованиях не были установлены состав и причины осаждения веществ на роторах газодувных машин.

Для определения состава отложений был выполнен ряд различных анализов отложений из газопроводов прямого коксового газа после газодувных машин [2].

Следует отметить, что образующиеся отложения имеют в своем составе как неорганическую, так и органическую часть. Неорганическая часть частично растворима в воде. Органическая часть в большинстве своём схожа по составу с каменноугольным пеком.

Благодаря выполненным анализам можно предположить механизм образования отложений.

При глубоком охлаждении коксового газа в первичных газовых холодильниках, с использованием захолаженной воды, либо воды обратного цикла водоснабжения в холодное время года, до температуры 20–25 °С происходит конденсация влаги. В случае если после первичных газовых холодильников установлены электрофильтры перед газодувными машинами, то в них происходит выделение из коксового газа капель смолы в электростатическом поле. Также помимо капель смолы из коксового газа выделяются и капли воды. Таким образом, в газодувную машину поступает коксовый газ с меньшим содержанием капель воды. В ходе компримирования газа в газодувной машине происходит его нагрев, в результате чего нагреваются оставшиеся в газе капли воды с растворенными в них солями. Вследствие того, что газ перегревается до температур, превышающих соленасыщение, то происходит выпадения кристаллов солей из влаги коксового газа. В дальнейшем происходит налипание смолистых веществ на кристаллы солей и происходит образование отложений.

Для предотвращения образования отложений наиболее целесообразно устанавливать электрофильтры после газодувных машин, чтобы исключить значительное осушение и перегрев газа.

Для производств с работающими электрофильтрами целесообразно производить увлажнение коксового газа перед газодувными машинами с помощью подачи в нагнетающий газопровод распыленной воды.

Также следует отметить, что для снижения вероятности отложений в нагнетательных газопроводах следует после газодувных машин осуществлять подачу распыленной воды с целью смыва образующихся отложений непосредственно после их образования.

Список литературы

1. Экгауз В.И., Покрышкин К.В., Дементьева Н. В. Отложения в оборудовании и коммуникациях коксового газа коксохимического производства (обзор) // *Кокс и химия*. – 2023. – № 6. – С. 22–31.
2. Покрышкин К.В., Экгауз В.И. и др. Анализ состава отложений из газопроводов коксового газа // *Кокс и химия*. – 2024. – № 1. – С. 12–30.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБЪЕКТОВ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Н. Е. Полошков

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е. А. Кузьменко

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

Эффективное функционирование нефтегазодобывающей отрасли является основным условием развития экономик многих стран мира. Эффективность разработки и добычи нефти определяет необходимость поиска новых решений для повышения производительности нефтегазодобывающего оборудования.

Повышение эффективности использования оборудования подготовки нефти является актуальной задачей нефтедобычи, которую можно решить с помощью автоматизированных систем, основанных на математических моделях. Для расчета процессов подготовки нефти в месте её добычи используются различные моделирующие системы. HYSYS, UniSim Design являются универсальными системами и применяются при проведении проектных расчетов. По результатам моделирования выбираются оптимальные геометрические размеры и состав оборудования, которое будет использоваться для получения товарной нефти.

В системах математического моделирования используется модульный подход к созданию моделей установок технологической схемы, который включает в себя расчет основных процессов. В каждой модели установки рассчитываются определенные процессы подготовки нефти: отделение газа от нефти, обезвоживание нефтеводяной эмульсии и так далее.

Также при разработке алгоритмов для оптимизации и контроля процессов добычи нефти, можно использовать как аналитические модели, так и эмпирические методы. Они дополняют аналитические модели параметрами, которые определяются на основе экспериментальных данных с места добычи.

Таким образом, использование аналитических моделей для описания процессов добычи нефти позволяют минимизировать разницу между теоретическими и практическими данными. Это позволяет прогнозировать работу существующих добывающих установок на основе их точных математических моделей.

На основе системы уравнений для расчета сепарации многокомпонентных смесей [1], с использованием метода последовательных приближений, определяются состав газовой и жидкостной фаз, а также материальный баланс [2, 3]. В результате расчета процесса образования капель (максимальный диаметр капель d_{max}), становится возможным расчет процесса их оседания с определением диаметра капель и их линейной скорости. Используя уравнение относительной обводненности эмульсии после оседания и метода половинного деления, рассчитывается состав газовой и жидкостной фаз [4].

Сравнительный анализ материального баланса при конечной обводненности нефтяной эмульсии на действующей установке предварительного сброса воды (УРПСВ) представлен в таблице 1. Результаты были получены с использованием специальной моделирующей программы HYSYS и уравнений, которые описывают основные процессы подготовки нефти.

Результаты полученные с помощью моделирования в HYSYS и данные действующей установки имеют различие менее 5 %. Данная сходимость результатов достигается благодаря настройке модели с учётом качества входящих данных и определению технических параметров. Отклонение экспериментальными результатами и теоретическими данными, полученных с

использованием уравнений, не превышает 10 %, что является удовлетворительным. Недостатком использования аналитических уравнений явля-

ется трудность проведения вычислений при изменении технологических параметров.

Таблица 1. Сравнительный анализ потоков на УПРСВ с расчетными данными и данными моделирующей системы

Наименование	Экспериментальные данные измерения		Расчетные данные по уравнениям		Расчетные данные моделирующей системы	
	% масс.	т/год	Ед.изм., т/год	Относит. погрешн., %	Ед.изм., т/год	Относит. погрешн., %
Газ (состав)	12,73	179645,76	197574,4068	9,98	185124,9557	3,05
Нефть с 10 % обводн.	54,71	772067,52	708695,6365	8,21	756249,8731	2,05
Подтоварная вода на ППД	32,56	459486,72	504929,9566	9,89	469825,1712	2,25
Всего с установки	100	1411200	1411200		1411200	

Список литературы

1. Тронов В.П. Разрушение эмульсий при добыче нефти. – Казань : ФЭН. – 2000. – 416 с.
2. Логинов В.И., Лапина Е.Я., Дунюшкин И.И. Расчет процесса обезвоживания нефтей // Нефть. хозяйство. – 1991. – № 7. – С. 30–32.
3. Эмирджанов Р.Т., Лемберанский Р.А. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии. – М. : Химия. – 1989. – 192 с.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМЫ «РЕАКТОР-РЕГЕНЕРАТОР» В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

И. А. Самсонов, А. В. Антонов, Г. Ю. Назарова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск
ias78@tpu.ru

На сегодняшний день наблюдается необходимость расширения сырьевой базы процесса каталитического крекинга, которая, в свою очередь, требует реорганизации режимов работы установок каталитического крекинга с непрерывной регенерацией катализаторов.

С целью оптимизации технологических режимов работы реактора и регенератора в условиях изменения состава сырья, разработана модель сопряженной системы «реактор-регенератор» процесса каталитического крекинга [1]. Выполнены прогнозные расчеты по влиянию состава сырья (Таблица 1) на режимы работы аппаратов в технологии каталитического крекинга с использованием разработанной модели процесса.

Прогнозные расчеты показали, что степень превращения кокса составила 72,46 %, 88 % и

59,8 % соответственно сырью 1, 2 и 3 при поддержании расхода воздуха на уровне 88325 нм³/ч, температура плотной фазы катализатора составила 673 °С при переработке высокопарафинистого сырья и 684 °С при переработке высокосмолистого потока (Рисунки 1, 2). В большей степени оптимизация режима требуется при переработке сырья 3, поскольку химический состав сырья 3 характеризуется высоким содержанием смол, что является причиной образования высокого количества кокса. Поскольку при переработке сырья 1 и 3 наблюдается низкая степень регенерации (не более 59,8–72,46 %), с применением математической модели установлено, что рекомендуется увеличение расхода воздуха на регенерацию до 150 тыс. нм³/ч для снижения

содержания кокса на регенерированном катализаторе (Рисунок 3).

Установлено, что для увеличения выхода целевого продукта – бензиновой фракции (Рисунок 4), необходимо поддерживать кратность циркуляции катализатора на уровне $6 \text{ тн}_{\text{кат}}/\text{тн}_{\text{сырья}}$, $7,5 \text{ тн}_{\text{кат}}/\text{тн}_{\text{сырья}}$ и $5,5 \text{ тн}_{\text{кат}}/\text{тн}_{\text{сырья}}$ с учетом результа-

тов оптимизации процесса регенерации (646–680 °С). Максимальный выход бензиновой фракции (48,98 % мас., 57,74 % мас., 49,57 % мас.) при переработке сырья 1–3 достигается при температурах крекинга 522 °С для сырья 1, 3 и 514 °С для сырья 2, с содержанием насыщенных углеводородов 78 % мас.

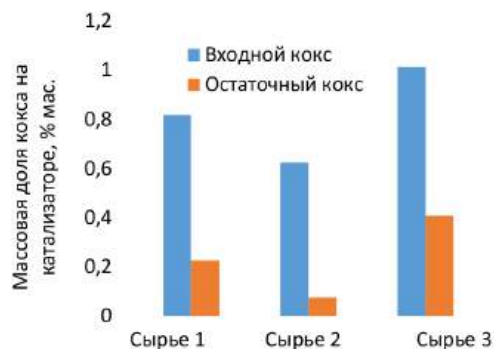


Рис. 1. Массовая доля кокса до и после регенерации при переработке сырья различного состава

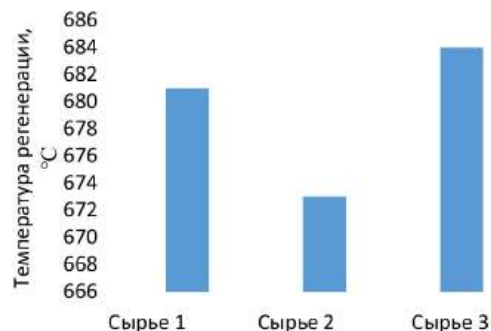


Рис. 2. Температура регенерации при различном сырье

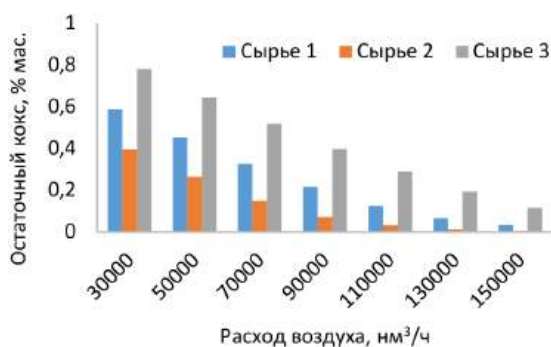


Рис. 3. Изменение содержания кокса на регенерированном катализаторе с увеличением расхода воздуха

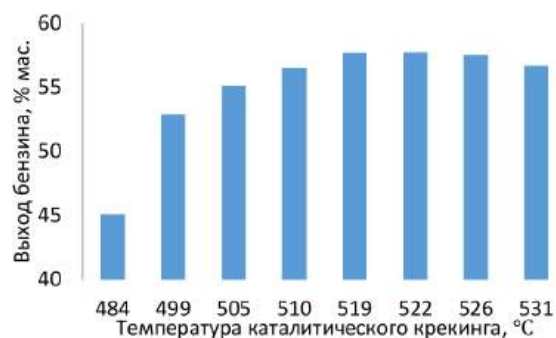


Рис. 4. Зависимость выхода бензина от температуры крекинга при температуре регенерации 680 °С и температуре сырья 306,16 °С при переработке сырья 3

Таблица 1. Состав используемых видов сырья для расчетов по модели

Состав и физико-химические свойства сырья	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Насыщенные углеводороды, % мас.	57,7	78	61,4
Легкая ароматика, % мас.	13	8	16,7
Би- и полиароматика, % мас.	23,4	10	14,8
Смолы, % мас.	5,5	4	7,1
Плотность при 20 °С, $\text{г}/\text{см}^3$	0,89	0,887	0,9

Список литературы

1. Ali H., Rohani S., Corriou J.P. Modelling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit // Chem. Eng. Res. Des. – 1997. – V. 75. – P. 401.

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА СОЛЯМИ НИКЕЛЯ И ЦИНКА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

А. В. Сапрыгина, А. А. Алтынов

Научный руководитель – ассистент ОХИ ТПУ И. А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30
avs303@tpu.ru

В современном мире, на фоне новых экологических стандартов, на первый план выходит нефтепереработка с минимальными энергозатратами и выбросами в атмосферу. Цеолиты обладают высокой активностью, поэтому их применяют в качестве катализаторов, при этом путем модифицирования цеолитов можно менять их свойства для получения требуемых продуктов.

В данной работе описан процесс модификации цеолитных катализаторов солями никеля и цинка, используемых для переработки стабильных газовых конденсатов с целью получения компонентов автомобильных бензинов.

Для модификации в работе был использован цеолитный катализатор, который предварительно был измельчен до размера частиц 0,5–1,0 мм.

1. Модификация цеолитного катализатора солью никеля $Ni(NO_3)_2$

Используемое в работе соотношение цеолитного катализатора и раствора составило: на 100 г катализатора 170 мл раствора соли согласно [1], концентрация раствора соли 1 % мас. Для обработки раствором цеолит был поставлен на перемешивающее устройство на 5 ч., после чего отфильтрован, промыт горячей дистиллированной водой и оставлен на ночь. На следующий день цеолит был просушен в течении 2 ч. при температуре 80 °С, прокален при 350 °С в течение 4 ч.

Катализатор, обработанный солью никеля, наиболее активен в реакциях гидрирования непредельных, ароматических и карбонильных соединений. Никель, входящий в пропитку, обеспечивает повышение активности катализатора в реакциях депарафинизации.

2. Модификация цеолитного катализатора солью цинка ZnF_2

Используемое в работе соотношение цеолитного катализатора и раствора составило: 100 г катализатора на 500 мл раствора, согласно [2].

На первом этапе цеолит был обработан в течение 1 ч. водным раствором соли $Zn(NO_3)_2$ с концентрацией 0,1 М при температуре 80 °С. На этом этапе проходит ионный обмен, в ходе которого в кристаллическую решетку цеолита встраивается катион Zn^{2+} . После ионного обмена цеолит был промыт и декантирован.

На втором этапе цинковая форма цеолита была пропитана раствором соли NH_4F , в концентрации 1,0 М, пропитка осуществлялась при температуре 80 °С в течение 1 ч. Ионы фтора способствуют удержанию ионов цинка, образуя на поверхности цеолита нерастворимое соединения ZnF_2 .

На третьем этапе цеолитный катализатор был декантирован и промыт. Высушен при 120 °С в течение 6 ч., после чего прокален при температуре 600 °С в течение 6 ч.

Цеолитный катализатор, обработанный солью ZnF_2 , не требует обработки водородом для процесса депарафинизации, что значительно снижает опасность и затраты производства. Устойчивость катализатора зависит в первую очередь от состояния внешней поверхности, кристаллов цеолита, наличие на поверхности нерастворимого соединения снижает скорость коксообразования.

Таким образом, в работе была произведена модификация цеолитного катализатора солями $Ni(NO_3)_2$ и ZnF_2 для переработки стабильных газовых конденсатов с целью получения компонентов автомобильных бензинов.

Список литературы

1. Дорошенко А.А., Утемов А.В., Семикин К.В. Цеолитосодержащие катализаторы, модифицированные Ni, для алкилирования изоб-

утана олефинами // Санкт-Петербургский государственный технологический институт. – 28 с.

2. Пат. 2017107255 РФ МПК В01J 29/40 C10G 11/05. Цеолитный катализатор и способ безводородной депарафинизации углеводородного сырья с его использованием / Пономарев А.Б.; Владелец патента: Федеральное

государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН); заявл. 2017.03.06; опубл. 2018.03.22.

РАСЧЕТ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОКРЕКИНГА

Д. Ю. Сладков, М. С. Григораш

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
sdu76@tpu.ru

В моделировании большинства нефтегазо-химических процессов немаловажная роль отводится воспроизведению физико-химических свойств сырьевых и продуктовых флюидов. Молекулярная масса, плотность, температура кипения являются основными параметрами для всех последующих расчетов свойств смесей с достоверно неизвестным покомпонентным составом, что в свою очередь влияет на термодинамику фазового равновесия, кинетику реакционных процессов и другие области моделирования. В научном сообществе нет единого мнения какая из известных методик расчета или корреляций наилучшим образом подходит для описания тех или иных флюидов [1].

В данной работе рассматривается применимость различных методик расчета молекулярной массы, плотности, вязкости на основании лабораторных измерений физико-химических свойств сырьевых и продуктовых потоков установки гидрокрекинга.

В качестве исходных данных для расчета выступали результаты лабораторных измерений фракционного состава, плотности, вязкости, средней молекулярной массы 19 проб 6 различных потоков установки гидрокрекинга: тяжелый вакуумный газойль (300–550, 310–530 °C), лег-

кая (нк-85 °C) и тяжелая нефтя (85–155 °C), дизельная фракция (200–360 °C).

По результатам расчета средней молекулярной массы рассматриваемой выборки проб, все методы показали схожую среднюю относительную погрешность в 12–13 %, однако стоит отметить, что корреляция Goosen дала наиболее близкий результат к лабораторным измерениям сырьевых проб.

Расчеты значений плотности по методу Katz-Firoozobadi показали отклонение плотности не более 7,4 % относительно лабораторных данных, среднее отклонение составило 3,1 и 3,2 % для исходной и модифицированной корреляции соответственно.

Расчеты вязкости осуществлялись по методу API-TBP, однако он не позволяет определить значение вязкости для любой температуры, для этого полученные значения вязкости пересчитываются по методу TWU. Сравнение рассчитанных значений вязкости показало, что эти методы более применимы к тяжелым фракциям чем к легким, однако отклонение существенно в обоих случаях: среднее отклонение для сырьевых потоков – 14,7 %, для продуктовых – 24,2 %.

В результате проведенного исследования выявлено, что известные методы расчета моле-

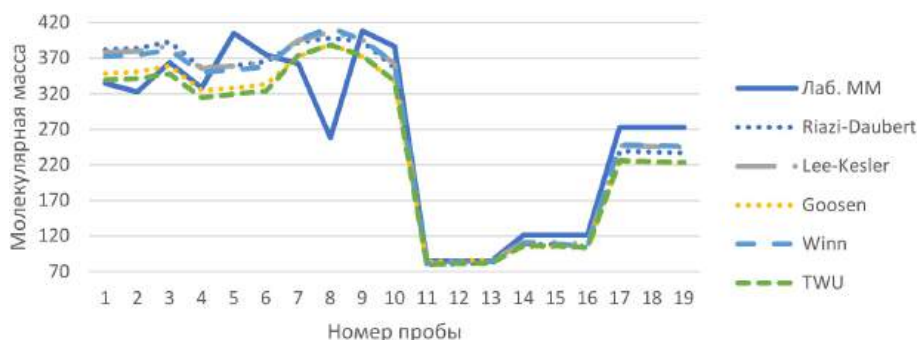


Рис. 1. Сравнение корреляций расчета молекулярных масс

Таблица 1. Методы и корреляции расчета свойств флюидов [2]

Метод/корреляция	Расчетный параметр	Требуемые параметры	Границы применимости
Lee-Kesler	Мол. масса	Сред. темп. кип. (МеАВР), отн. плотность по воде при 15,6 °C (SG)	МеАВР < 750 К
Riazi-Daubert	Мол. масса	(МеАВР), SG	70 < MW < 700
Goosen	Мол. масса	(МеАВР), SG	306 К < МеАВР < 1012 К
Winn	Мол. масса	(МеАВР), SG	–
TWU	Мол. масса	(МеАВР), SG	–
Abbott (API-TBP)	Кин. вязкость при 38 °C и 99 °C	Коэффициент Уотсона (Kw), плотность в API	10 < Kw < 12,5 0 < API < 80
TWU	Кин. вязкость при любой температуре	Кин. вязкость при двух температурах	–
Katz-Firoozbadi	SG	МеАВР	MW < 1382
Katz-Firoozbadi (модификация)	SG	МеАВР	–

кулярной массы и вязкости обладают существенной погрешностью. Для более достоверного воспроизведения данных свойств стоит приме-

нять псевдокомпонентный подход и рассчитывать свойства более узких фракций и с учетом их содержания определять средние свойства.

Список литературы

1. *Stratiev D, Sotirov S, Sotirova E, Nenov S, Dinkov R, Shishkova I, Kolev IV, Yordanov D, Vasilev S, Atanasov K. // Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fluids by Empirical Correlations and Artificial Neuron Networks // Processes. – 2023. – Vol. 11. – № 426. – P. 1–16.*
2. *Riazi M.R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. Philadelphia: ASTM International, 2005. – 401 p.*

ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕМ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Д. В. Соснина, И. А. Богданов, А. А. Алтынов
Научный руководитель – ассистент ОХИ ТПУ И. А. Богданов

Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
dariasosna@mail.ru

В настоящее время наблюдается значительный рост и непрерывное развитие транспортной системы, что, в свою очередь, обуславливает, большой спрос на товарные моторные топлива и их компоненты.

Увеличение объемов потребления моторных топлив влечет за собой сокращение запасов нефти, которая является сырьем для их производства. Наблюдается снижение качества добываемого нефтяного сырья, а также рост капитальных и эксплуатационных затрат на его добычу и переработку.

Кроме того, активная добыча природных полезных ископаемых негативно сказывается на состоянии экологии.

В связи с этим актуальными становятся исследования, направленные на создании технологий получения различных видов топлива из возобновляемого сырья [1].

Одним из таких направлений исследований является получение углеводородов топливного ряда из растительных масел [2].

В данной работе показана принципиальная возможность получения нефтяных углеводоро-

дов переработкой растительных масел, таких как подсолнечное (ПМ), кукурузное (КМ) и рапсовое (РМ), на катализаторе гидроочистки при следующих технологических параметрах: температура 375 °С, давление 7 МПа, объёмная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹, расход водорода 30 мл/мин.

Возможность получения из растительных масел топливных углеводородов находит свое подтверждение при определении состава продуктов каталитической переработки методом хроматомасспектрометрии (таблица).

Как можно видеть, большая доля в составе продуктов переработки приходится на н-парафины, а также непрореагировавшие и частично прореагировавшие жирные кислоты, которые входят в состав растительных масел. Кроме того, в продуктах переработки обнаружено небольшое содержание изо-парафинов и олефинов.

Полученные результаты согласуются с механизмом превращения растительных масел на катализаторах гидроочистки (рисунок).

Жирные кислоты, входящие в состав растительных масел, в процессе гидроочистки в первую очередь гидрируются, а затем подвергаются реакциям термического разложения с образованием преимущественно одноосновных жирных

кислот. Образовавшиеся одноосновные кислоты, в свою очередь подвергаются реакциям декарбонизации, декарбоксилирования и гидродеоксигенации, в результате которых образуются длинноцепочечные н-парафины. Длинноцепочечные н-парафины вступают в реакции крекинга, в результате которых образуются н-парафины с меньшей длиной углеводородной цепи.

Таким образом, в работе показана возможность получения из растительных масел углеводородов топливного ряда, в частности, длинноцепочечных н-парафинов, которые могут найти свое применение в качестве сырья для получения товарных топлив.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-23-00101, <https://rscf.ru/project/23-23-00101/>.

Таблица 1. Компонентный состав продукта каталитической переработки

Группа	Содержание в продукте, % масс.		
	П _{РМ}	П _{ПМ}	П _{КМ}
Н-парафины	43,33	40,47	40,40
Изо-парафины	3,18	5,47	4,08
Олефины	5,38	1,55	1,36
Органические кислоты	32,37	36,58	42,17

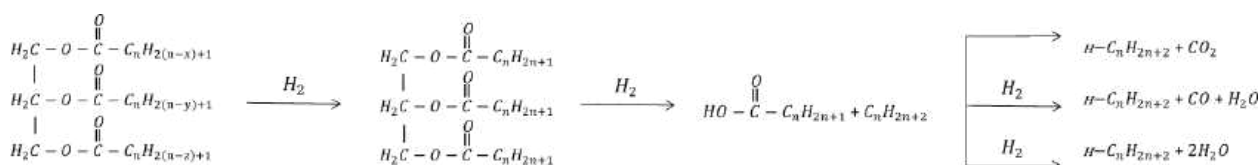


Рис. 1. Механизм превращения растительных масел на катализаторе гидроочистки

Список литературы

1. Вертакова Ю.В. Альтернативная энергетика. Развитие зеленой экономики в энергетике // Энергетическая безопасность: сб. науч. статей II Междунар. молодеж. конгр. (г. Курск, 28–29 ноября 2017 г.). – Курск : Университетская книга, 2017. – С. 24–26.
2. Беренблум А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. Каталитическая химия получения углеводородных топлив из растительных масел и жиров // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С. 84–91.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО ГАЗА

Е. А. Степанова, А. Н. Петухов, Д. Н. Шаблыкин, М. С. Кудрявцева

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. Н. Петухов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»
stepanova.k1999@mail.ru

Одним из главных этапов при использовании природного газа является выделение из него ценных компонентов. Помимо повышения calorificity газа для выработки энергии, важно извлекать и использовать этан, пропан, диоксид углерода и другие составляющие природного газа, содержащиеся в нём в меньших количествах.

Основным методом для переработки природного и попутного газа сейчас является низкотемпературное разделение (конденсация и ректификация). Эти технологии имеют обширное применение, но всё же сопровождаются рядом недостатков, среди которых высокие энергетические затраты, а также низкая степень извлечения таких компонентов, как этан и пропан.

Для решения подобных проблем нашей командой был предложен метод газогидратно-мембранной кристаллизации. В основе технологии лежат принципы газогидратной кристаллизации и мембранного газоразделения. Первый метод активно находит применение в сфере переработки газов, потому что позволяет концентрировать в газогидратной фазе одни компоненты, и обеднять газовую фазу другими компонентами. Это связано с разной энергией адсорбции, необходимой компонентам для образования газовых гидратов. Газовые гидраты – твердые структуры, в которых молекула газа заключается в полый кристаллический каркас, состоящий из молекул воды. Условия образования этих структур, как правило, не ниже 2,5 МПа и температурах 270,15–283,15 К (в зависимости от газовой смеси).

Мембранное газоразделение позволило повысить эффективность газогидратной кристаллизации за счет разной проницаемости газов. Например, диоксид углерода и сероводород активно диффундируют через мембраны, используемые в нашем исследовании (половолоконные мембраны из полиэфиримида + полиимида), в отличие от метана.

Экспериментальное исследование состояло в следующем: при температуре 280,15 К и давлении 4,25 МПа газовая смесь, приближенная к природному газу (CH_4 (75,68 мол. %) – C_2H_6 (7,41 мол. %) – C_3H_8 (4,53 мол. %) – $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (2,47 мол. %) – CO_2 (5,40 мол. %) – H_2S (1,39 мол. %) – N_2 (3,01 мол. %) – Xe (0,11 мол. %)) непрерывно подавалась в модуль объемом 651 мл, который был оснащен мембранным блоком в верхней части; часть газовых компонентов переходит в газогидратную фазу, другая часть диффундирует через мембрану, а третья часть (компоненты с низкой проницаемостью и с высокой энергией адсорбции в газовые гидраты) выходила из модуля в газовой фазе. При этом, мы поддерживали разные соотношения потока через мембрану и в газогидратную фазу.

На графиках представлена зависимость мольной доли пропана в газогидратной фазе от доли отбора при использовании мембранных модулей с 20 и 40 волокнами, а также добавлены

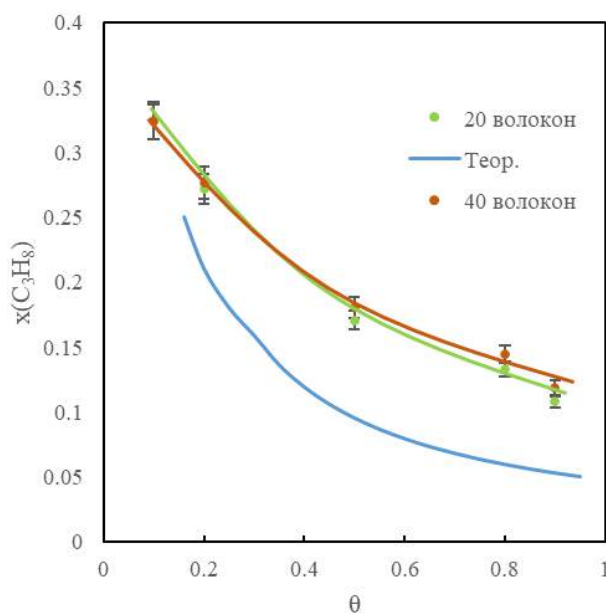


Рис. 1. Мольная доля пропана в газогидратной фазе в зависимости от доли отбора

результаты, смоделированные математически в программе Aspen.

При использовании доли отбора 0,1 содержание пропана в газогидратной фазе увеличилось в 7 раз по сравнению с исходной газовой смесью и в 2,7 раз при доле отбора 0,9, что является отличным результатом. При этом количество волокон в мембранном модуле почти не повлияло. Стоит также отметить, что экспери-

ментальные данные до 3 раз выше, чем математически смоделированные. Модель не отражает эффективность самого аппарата, а основывается только на распределении компонентов между фазами, поэтому нашей целью является её дальнейшая модификация.

Выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-79-10222.

NiCu- И CoCu-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОКОНВЕРСИИ ФУРФУРОЛА В ПАРО- И ЖИДКОФАЗНОМ РЕЖИМАХ

А. А. Сумина, С. А. Селищева, В. А. Яковлев
Научный руководитель – к.х.н., н.с. С. А. Селищева

*Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН
Россия, Новосибирск*

*Новосибирский государственный университет
Россия, Новосибирск
sumina@catalysis.ru*

В настоящее время в связи с истощением ископаемых ресурсов, используемых для производства сырья, остро встаёт вопрос о поиске возобновляемых альтернативных источников. Одними из таких источников являются отходы пищевой промышленности, богатые гемицеллюлозами, при кислотном гидролизе которой получают фурфурол – вещество, являющееся платформой для получения ряда соединений с высокой добавленной стоимостью.

В течение последнего десятилетия набирает все большее распространение производство высокоценных химических веществ и топливных добавок из фурфурола, в частности, фурфурилового спирта и 2-метилфурана [1–3]. Технология получения фурфурилового спирта из фурфурола на данный момент является достаточно развитой, построено множество заводов, занимающихся процессом переработки фурфурола, полученного из растительной биомассы, в фурфуриловый спирт. Тем не менее, несмотря на эффективность данного процесса, он пагубно сказывается на экологии в силу использования Cr-содержащих катализаторов, которые практически не поддаются утилизации после использования. Для 2-метилфурана как продукта, требующего относительно более глубокого гидрооблагораживания фурфурола по сравнению

с получением фурфурилового спирта, часто требуется присутствие катализаторов с более высокой гофрирующей способностью в сравнительно мягких условиях (150–250 °С, 1–5 МПа H₂). Такие каталитические системы должны обеспечивать гидропревращение альдегидной группы до метильной с сохранением структуры ароматического кольца [4–6]. На данный момент нет отработанной технологии получения 2-метилфурана, в перспективе используемого в качестве топливной высокооктановой добавки к традиционным видам топлива.

В данной работе рассмотрены NiCu- и CoCu-содержащие катализаторы гидроконверсии фурфурола до фурфурилового спирта и 2-метилфурана. Данные системы в перспективе могут стать альтернативой существующим, обеспечивая эффективную гидроконверсию фурфурола в целевые продукты и снижая вредоносное влияние на экологию. Полученные катализаторы были протестированы в процессе гидроконверсии фурфурола до фурфурилового спирта и 2-метилфурана в реакторе периодического действия и на установке проточного типа, а также проведена корреляция между активностью катализаторов в целевом процессе и их физико-химическими свойствами.

Список литературы

1. Xian M. *Sustainable production of bulk chemicals*. – Springer Netherlands, 2016.
2. Dietrich K., Dumont M.J., Del Rio L.F., Orsat V. *Producing PHAs in the bioeconomy-Towards a sustainable bioplastic // Sustainable production and consumption*. – 2017. – № 9. – P. 58–70.
3. Pat. 7198695 USA. *Method for separating hemicelluloses from a biomass containing hemicelluloses and biomass and hemicelluloses obtained by said method / Kettenbach, G., Stein, A.* – 2007, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
4. Fu Z., Wang Z., Lin W., Song W., Li S. *High efficient conversion of furfural to 2-methylfuran over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst with formic acid as a hydrogen donor // Applied Catalysis A: General*. – 2017. – V. 547. – P. 248–255.
5. Zhang J., Wu D. *Aqueous phase catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over in-situ synthesized Cu-Zn/SiO₂ catalysts // Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – V. 260. – P. 124152.
6. Jiménez-Gómez C.P., Cecilia J.A., Franco-Duro F.I., Pozo M., Moreno-Tost R., Maireles-Torres P. *Promotion effect of Ce or Zn oxides for improving furfuryl alcohol yield in the furfural hydrogenation using inexpensive Cu-based catalysts // Molecular Catalysis*. – 2018. – V. 455. – P. 121–131.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА ПОЛУРЕГЕНЕРАТИВНОГО ТИПА С УЧЕТОМ ВОВЛЕЧЕНИЯ УТЯЖЕЛЕННОГО СЫРЬЯ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Д. Б. Тажмуликов¹, И. В. Пчелинцева²

Научные руководители – к.т.н., доцент Е. С. Чернякова; д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
dbt11@tpu.ru

²ООО «Исследовательский центр ГазИнформПласт»
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 8/8
PchelincevaIV@tomsk.oilteam.ru

Каталитический риформинг бензинов был и остается одним из ключевых процессов по получению топлив с улучшенными октановыми характеристиками. Согласно прогнозам [1], спрос на высокооктановые топлива будет расти вплоть до 2045 года, тогда как в развитых странах движущей силой развития и модернизации процесса будет служить повышение качества моторных топлив.

Наиболее распространенным сырьем риформинга является прямогонная нефть 85–180 °С, но возможно вовлечение дополнительных потоков вторичного происхождения. В связи с расширением сырьевой базы риформинга на предприятиях с технологией глубокой переработки нефти, возникает необходимость прогнозирования работы промышленных установок при переработке разного типа сырья. Подобную задачу возможно решить с использованием строгой математической модели процесса, которая учи-

тывает реакции с участием широкого спектра углеводородов.

Существует несколько математических моделей каталитического риформинга для исследования и прогнозирования показателей процесса, разработанных разными учеными [2–5]. Одна из успешно применяемых моделей разработана в Томском политехническом университете в рамках научной школы профессоров А. В. Кравцова и Э. Д. Иванчиной [5]. Вовлечение в процесс риформинга сырья вторичного происхождения обуславливает необходимость совершенствования существующей модели. Таким образом, целью данного исследования стала разработка усовершенствованной реакционной схемы процесса каталитического риформинга бензиновых фракций различного происхождения и создание на ее основе кинетической модели.

На первом этапе были определены составы сырьевых потоков, которые могут быть направлены на установку риформинга. В качестве

исследуемых образцов были выбраны гидроочищенная прямогонная нефтя, нефтя гидрокрекинга и дегазированный конденсат. Исследование состава проводилось методом газовой хроматографии с использованием современного оборудования. Согласно полученным результатам, в нефтя гидрокрекинга доля олефиновых углеводородов достигает до 1,74 % масс., что выше, чем в образцах прямогонной нефтя. Повышенное содержание непредельных углеводородов, а также тяжелых углеводородов C_{9+} , которые не содержатся в таких количествах в прямогонной нефтя риформинга, служат основанием для расширения существующей схемы превращений.

Опираясь на полученные результаты хроматографических исследований состава бензиновой фракции различного происхождения, был составлен список химических реакций с уча-

стием компонентов C_1-C_{12} , который включает в себя 200 обратимых и необратимых реакций с участием 51 компонента. Усовершенствованная схема учитывает участие олефинов в реакциях полимеризации и конденсации, приводящих к образованию кокса на платиновом катализаторе.

Следующим этапом стал расчет термодинамических параметров реакций и компонентов, участвующих в схеме. Для расчетов были использованы справочные данные [6]. По полученным расчетам были составлены кинетические уравнения реакций, формирование матрицы реакций, а также составление уравнения модели реактора. Для реализации использована интерпретируемая среда программирования Python.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-71-10015-п.

Список литературы

1. *World Oil Outlook 2023 Organization of the Petroleum Exporting Countries*. URL: <https://www.opec.org/pdf-download/>.
2. Zagoruiko A.N., Belyi A.S., Smolikov M.D., Noskov A.S. // *Catal. Today*. – 2014. – 220–227. – P. 168–177.
3. Дюсембаева А.А., Вершинин В.И. // *Кинетика и катализ*. – 2019. – Т. 60. – № 1. – С. 129–135.
4. Ancheyta J., Villafuerte E., Garcna L., Gonzalez E. // *Energy Fuels*. – 2001. – 15. – P. 887–893.
5. Ivanchina E., Chernyakova E., Pchelintseva I., Poluboyartsev D. // *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, Institut Français du Pétrole (IFP)*. – 2021. – 76. – P. 64.
6. Сталл Д. *Химическая термодинамика органических соединений: пер. с англ.* – Москва, 1971. – 809 с.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДУЛЯ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

А. К. Теркина

Научный руководитель – к.т.н., доцент И. М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
angterkina@gmail.com

Газовые гидраты – это кристаллические соединения, состоящие из газовых молекул, включенных в кристаллическую решетку воды. Эти структуры образуются при низких температурах и высоких давлениях.

Образование газовых гидратов в трубопроводе может привести к значительным проблемам на производстве, таким как закупорка трубопровода, повышение давления потока, уменьшение срока службы оборудования и рост риска аварий. Поэтому необходимо предпринимать меры для их предотвращения. В связи с этим возникает необходимость в создании математическо-

го модуля для расчета температуры и давления образования газовых гидратов.

Большинство методик расчета параметров гидратообразования основано на универсальных эмпирических формулах, полученных при обработке большого числа экспериментальных данных. В связи с недоступностью специализированного ПО, а также высокой погрешностью большинства известных методов, ставится задача в нахождении оптимальной методики расчета и возможной ее модификации.

В данной работе рассматривается метод расчета температур Макагона-Скалахо и его мо-

дификации, представленные в работе О. В. Калашникова [1]. Также проводится расчет относительной плотности газовой смеси с учетом образования гидратов двух структур. Основная зависимость, по которой ведется расчет температуры имеет следующий вид:

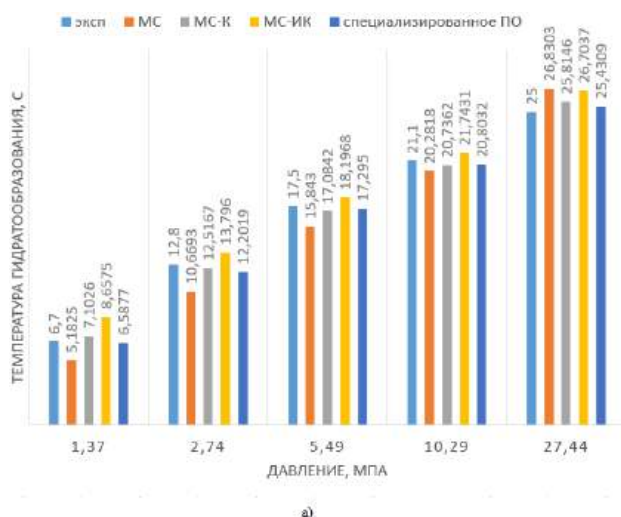
$$\lg P = \beta + \alpha(t_r + kt_r^2),$$

где P – давление, бар; t_r – температура образования гидратов, С; α – коэффициент, принятый постоянной величиной; β, k – коэффициенты, которые рассчитываются относительно значений относительной плотности смеси.

Была разработана математическая модель для расчета температуры гидратообразования на основе указанных уравнений с использованием языка программирования Python. Также было проведено исследование модели на собственных данных (Таблица 1, состав 2) и сравнение результатов с данными, полученными с использованием специализированного программного обеспечения.

Таблица 1. Составы газовых смесей

Составы	CO2	N2	CH4	C2	C3	i-C4	n-C4	C5+	H2S
	Содержание, % мол.								
1	0	0,0064	0,8641	0,0647	0,0357	0,0099	0,0114	0,0078	0
2	0,002	0,0128	0,8642	0,0488	0,0276	0,0171	0,0082	0,0193	0



Первый опыт проводился при давлениях: 1,37, 2,74, 5,49, 10,29 и 27,44 МПа. Сравнение полученных результатов показало, что наибольшей точностью обладает модификация исследуемого метода – MC-K (Рисунок 1, а), результаты которой наиболее приближены к экспериментальным и данным, полученным с помощью коммерческого продукта. Наибольшие отклонения наблюдаются при низких давлениях.

При исследовании состава 2 (Рисунок 1, б) при давлениях 2–12 МПа, сравнение результатов проводилось относительно данных коммерческого продукта, показавших близкие к истинным значения в первом опыте. Наименьшие отклонения рассчитанных температур наблюдаются при использовании корреляции MC-K.

В ходе дальнейшей работы планируется провести исследования на других составах, сравнить полученные результаты с другими методиками, а также разработать программный код для расчета давления образования гидратов и подачи ингибитора гидратообразования.

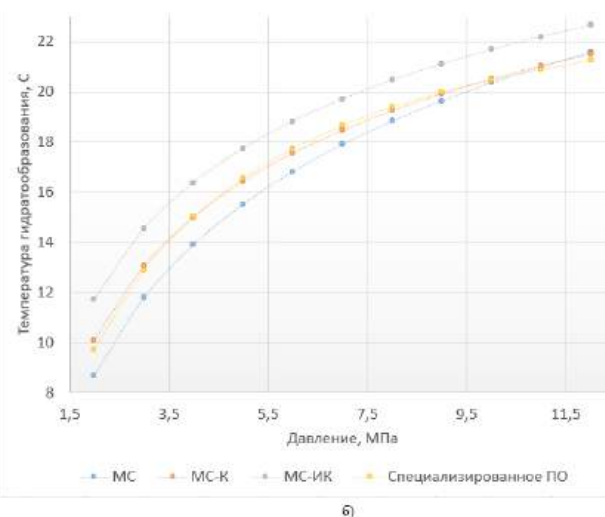


Рис. 1. Исследование методик для смесей: а) исходного состава 1; б) исследуемого состава 2

Список литературы

1. Калашников О.В. К определению температуры гидратообразования во влажном природном газе // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 3. – С. 8.

ТЕМПЕРАТУРА ВВОДА КАК ФАКТОР ДЕПРЕССОРНОГО ЭФФЕКТА НЕФТЯНЫХ СМОЛ

А. М. Титаева, К. М. Титаев

Научный руководитель – к.т.н, доцент ОХИ ИШПР М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
kmt5@tpu.ru

Добавление нефтяных смол в дизельное топливо (ДТ) улучшает его низкотемпературные свойства ввиду изменения структуры и химических свойств при смешении. Наблюдаемый эффект зависит от состава топлива, состава и типа нефтяных смол, а также температуры ввода нефтяных смол в ДТ.

В качестве объекта исследования в данной работе выступают: образец прямогонного ДТ, бензолные смолы (БС), а также смеси образца прямогонного ДТ и БС, при температурах ввода БС 55 и 80 °С.

Методика приготовления смеси ДТ + БС заключается в нагревании образцов ДТ в водяном термостате до температуры 55 и 80 °С с последующим введением БС в концентрациях 0,0025; 0,0050; 0,0100; 0,0250 и 0,0500 % масс. соответственно. Полученную смесь перемешивали и термостатировали дополнительно для устранения температурных потерь, после чего охлаждали до температуры 15 °С и оставляли на 24 часа для стабилизации смеси.

Температуру помутнения (T_n), предельную температуру фильтруемости (ПТФ) и температуру застывания (T_z) определяли согласно соответствующим методикам [1–3].

На Рисунке представлены низкотемпературные свойства исследуемого образца ДТ.

Согласно требованиям стандарта [4], по низкотемпературным свойствам образец ДТ не соответствует ни одной марке ДТ.

В Таблице показано влияние температуры ввода БС в ДТ на его низкотемпературные свойства.

Результаты исследования, представленные в Таблице, показали, что введение БС при температуре 55 °С негативно влияет на T_n , в то время как введение при температуре 80 °С улучшает T_n ($\Delta T_n = 1$ °С).

Введение БС при температуре 55 и 80 °С улучшает T_z ($\Delta T_z = 1-5$ °С). Введение БС при температуре 55 °С не оказывает эффект на ПТФ образца ($\Delta \text{ПТФ} = 0$ °С), в то время как при температуре 80 °С ПТФ образца ДТ улучшается ($\Delta \text{ПТФ} = 4$ °С).

Выявленный эффект можно объяснить следующим образом: при повышении температуры ввода улучшается растворимость нефтяных смол, что приводит к образованию большего количества мицелл, которые окружают и модифицируют кристаллы н-парафина. Мицеллы, образованные нефтяными смолами, действуют как стабилизаторы, диспергируя кристаллы н-парафина в топливе. Температура ввода влияет на размер и стабильность мицелл. Более высокие температуры могут привести к образованию более мелких и стабильных мицелл, улучшая дис-



Рис. 1. Низкотемпературные свойства образца ДТ, °С

Таблица 1. Результаты исследования низкотемпературных свойств смесей ДТ с БС при температуре ввода 55 и 80 °С

Свойство	ДТ + БС ввод при 55 °С					ДТ + БС ввод при 80 °С				
	Концентрация, % мас									
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
T_n	2	1	0	1	2	−1	−1	−2	−1	−1
ПТФ	0	0	0	0	0	−3	−4	−4	−4	−4
T_3	−9	−14	−13	−13	−9	−13	−13	−14	−13	−13

пергирование. Кроме того, температура ввода влияет на скорость и степень адсорбции. Более высокие температуры способствуют более быстрой и полной адсорбции нефтяных смол на кристаллах н-парафинов.

Список литературы

1. ГОСТ 5066-2018. Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации. – Москва : Стандартинформ, 2006. – 14 с.
2. ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. – Москва : Стандартинформ, 2006. – 9 с.
3. ГОСТ 22254-92. Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. – Москва : Стандартинформ, 1992. – 16 с.
4. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия: межгосударственный стандарт. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 23 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СОЛЯМИ НИКЕЛЯ ЦЕОЛИТЕ

О. М. Торчакова, А. А. Алтынов, И. А. Богданов

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ТПУ М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
torchakova05@gmail.com

Стремительное увеличение автопарка во всем мире требует пропорционального увеличения выпуска моторного топлива. Одним из способов решения данной проблемы является использование стабильного газового конденсата (СГК) как смесового компонента товарного бензина. Но использование СГК без предварительной каталитической переработки ограничено ввиду его эксплуатационных характеристик, поэтому использование и совершенствование имеющихся катализаторов переработки СГК является актуальной задачей.

Цель данной работы заключалась в переработке СГК на модифицированном солями никеля цеолитном катализаторе типа ZSM-5 в условиях варьирования температуры процесса.

Для модифицирования использовался промышленный катализатор типа ZSM-5 марки КН-30. Исходный катализатор представляет собой гранулы, которые были измельчены и отсортированы по размеру частиц с использованием двух сит с размерами отверстий 0,5 мм и 1,0 мм. В качестве модифицирующего компонента выступил раствор соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Концентрация

Исследование выполнено при поддержке программы развития ТПУ «Приоритет 2030» (Приоритет-2030-НИП/ЭБ-116-375-2023).

раствора составила 1 % мас. Катализатор подвергался модификации раствором соли в течение 5 часов при постоянном перемешивании. Затем катализатор высушивался в течение 2 ч при температуре 80 °С, после чего прокаливался в течение 4 ч при температуре 350 °С.

В качестве исходного сырья для переработки использовался образец СГК, полученный с нефтегазоконденсатного месторождения Западной Сибири. Переработка СГК осуществлялась на каталитической установке проточного типа при постоянном давлении 0,25 МПа и объемной скорости подачи сырья 0,33 мл/мин, температура процесса варьировалась в пределах от 375 до 425 °С с шагом 25 °С. Исходный СГК и продукты его переработки были проанализированы методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000». Результаты определения углеводородного группового состава сырья и продуктов переработки в условиях варьирования температуры процесса представлены в Таблице.

Влияние температуры процесса на состав продуктов переработки СГК носит не линейный

характер. В работе [1] было установлено, что увеличение температуры процесса переработки СГК на исходном катализаторе типа ZSM-5 марки КН-30 приводит к снижению содержания парафинов нормального и изостроения, увеличению содержания олефиновых и ароматических углеводородов. Влияние модифицирующего компонента приводит к снижению содержания н-парафинов (на 18,468 % об.) в наилучшей степени при температуре процесса 400 °С, наименьшее снижение содержания изопарафинов достигается при температуре 400 и 425 °С (на 6,686 и 6,662 % об. соответственно). По сравнению с исходным сырьем содержание нафтенов снижается, но дальнейшее увеличение температуры оказывает незначительное влияние. Наименьшее увеличение содержания олефинов наблюдается при температуре 400 °С. Модифицирование цеолитного катализатора способствует увеличению содержания ароматических углеводородов. Наибольшее увеличение содержания (на 35,490 % об.) наблюдается при температуре процесса 400 °С. Таким образом, состав продуктов переработки на модифицированном солями никеля цеолитном катализаторе зависит от температуры процесса. Наилучшие результаты достигаются при температуре процесса 400 °С, поскольку образуются наиболее ценные компоненты бензина. Данные закономерности могут быть объяснены тем, что никельсодержащие центры интенсифицируют реакции гидрирования-дегидрирования, а повышение температуры ускоряет протекание реакций, но при более высокой температуре равновесие нарушается и происходит дезактивация катализатора в результате закоксовывания.

литного катализатора способствует увеличению содержания ароматических углеводородов. Наибольшее увеличение содержания (на 35,490 % об.) наблюдается при температуре процесса 400 °С. Таким образом, состав продуктов переработки на модифицированном солями никеля цеолитном катализаторе зависит от температуры процесса. Наилучшие результаты достигаются при температуре процесса 400 °С, поскольку образуются наиболее ценные компоненты бензина. Данные закономерности могут быть объяснены тем, что никельсодержащие центры интенсифицируют реакции гидрирования-дегидрирования, а повышение температуры ускоряет протекание реакций, но при более высокой температуре равновесие нарушается и происходит дезактивация катализатора в результате закоксовывания.

Таблица 1. Углеводородный состав СГК и продуктов его переработки на модифицированном солями никеля цеолитном катализаторе

Класс углеводородов	Исходное сырье	Температура процесса, °С		
		375	400	425
		% об.		
Н-парафины	40,960	28,818	22,492	24,293
Изопарафины	37,736	22,639	31,050	31,074
Ароматические углеводороды	1,073	25,307	36,563	28,623
<i>в т.ч бензол</i>	<i>0,137</i>	<i>0,063</i>	<i>3,263</i>	<i>0,000</i>
Нафтены	19,551	16,559	7,724	6,448
Олефины	0,681	6,679	2,170	9,563

Список литературы

1. Богданов И.А., Алтынов А.А., Марданов К.Э., Киргина М.В. // Ползуновский вестник. – 2020. – № 3. – С. 60–65.

ВЛИЯНИЕ ТИПА АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ НА УДАЛЕНИЕ ДИБЕНЗОТИОФЕНОВ И БЕНЗОНАФТОТИОФЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

К. Н. Туралин, Д. О. Судаков, Н. И. Кривцова
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Н. И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
dos12@tpu.ru

Гидроочистка – распространенный процесс переработки нефтяного сырья, который используется для удаления гетероатомных соединений.

При этом важно учитывать состав и содержание азотсодержащих соединений, поскольку их при-

сутствие может влиять на степень гидрообессеривания в конечном продукте.

Объектами исследования являлись вакуумный газойль, выделенный в процессе переработки парафинистой казахстанской и западносибирской нефти и гидроочищенный вакуумный газойль, полученный после установки глубокой переработки нефти.

Процесс осуществлялся в реакторе со стационарным слоем с использованием кобальт-молибденового катализатора. Основные параметры процесса: температура 380 °С, давление 5,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹, соотношение $H_2/\text{сырье} = 400 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

В результате гидрооблагораживания степень удаления серы составила 82,80 отн. %, азота – 6,56 отн. %.

Для построения математической модели процесса были взяты данные, полученные в ходе промышленной работы установки.

Наблюдаемую скорость превращения индивидуальных серосодержащих веществ, с учётом влияния сероводорода, описывали уравнением типа Ленгмюра-Хиншелвуда [1].

Разработанная математическая модель процесса гидроочистки вакуумного газойля позво-

лила оценить влияние температуры и состава сырья на содержание сернистых соединений в получаемом продукте.

Модель можно считать адекватной, т.к. относительная погрешность расчета содержания гетероатомов не превысила 6,5 и 8,9 % по общему содержанию серы и азота в гидрогенизате.

Наиболее простым сероароматическим компонентом исходного образца вакуумного газойля является бензотиофен. Количественное определение обнаруженных сероароматических соединений показало, что на долю дибензотиофена и его алкильных гомологов приходится 53 отн. %, из них около 43 отн. % представлено химически малоактивными C_2 -производными. Неидентифицированные сероароматические соединения относятся к изомерам бензонафтотиофена.

Исследована зависимость содержания дибензотиофенов и бензонафтотиофенов от содержания основных и нейтральных азотистых соединений (C_{AO} и C_{HAC}) (рис. 1, 2).

Согласно полученным результатам при увеличении содержания нейтрального азота в исходном вакуумном газойле происходит незначительное ингибирование реакций гидродеазотирования. Таким образом, большим ингиби-

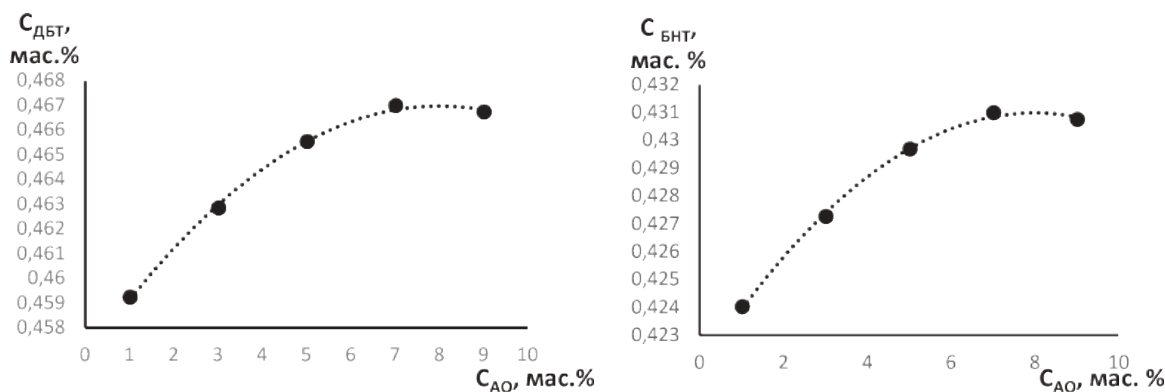


Рис. 1. Зависимость содержания сернистых соединений от концентрации основного азота

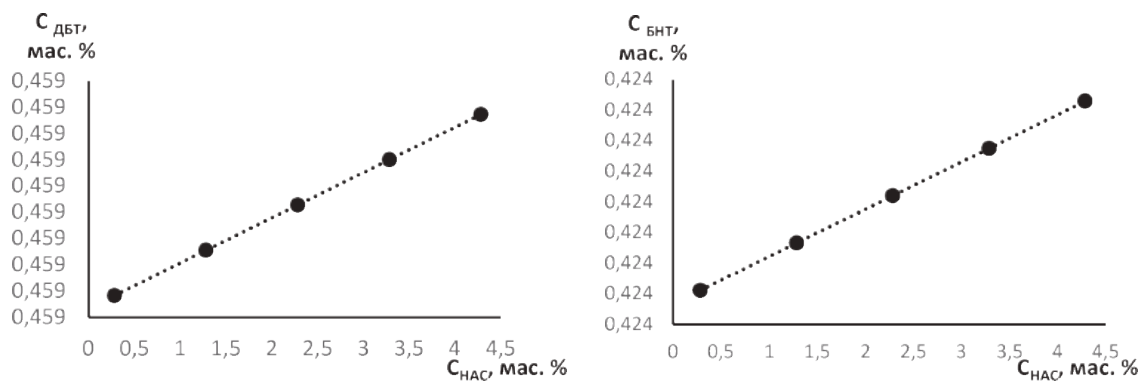


Рис. 2. Зависимость содержания сернистых соединений от концентрации нейтрального азота

рующим эффектом обладают азотсодержащие соединения основного характера. Кривая зависимости остаточного содержания серы в гидрогенизате от концентрации основного азота

носит нелинейный характер с максимумом при концентрации азотистых оснований 7 мас. %.

Список литературы

1. Mederos F.S., Rodriguez M.A., Ancheyta J., Arce E. *Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors // Energy Fuels*. – 2006. – V. 20. – № 3. – P. 936.

ПРЕД-РЕФОРМИНГ ПРОПАНА НА Rh СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАН-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

А. С. Урлуков¹, С. И. Усков¹, И. А. Гаркуль², Д. И. Потемкин¹, Е. Ю. Филатов², П. В. Снытников¹
Научный руководитель – к.х.н., н.с. С. И. Усков

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
aurlukov@mail.ru

²ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

Реакция низкотемпературной (200–400 °С) паровой конверсии пропана приводит к образованию водорода, диоксида углерода и метана. Образование метана выгодно, например, при утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ): возможно получать смеси, обогащенные метаном, для их дальнейшего использования в качестве топлива непосредственно на месторождении [1]. Также пропан является оптимальным источником для получения водорода, так как легко сжижается при нормальной температуре и относительно невысоком давлении, что облегчает его хранение и транспортировку [2]. В данной работе были исследованы свойства родий-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии модельного ПНГ, содержащего пропан в избытке метана, для получения топливных смесей, обогащенных метаном, а также были исследованы биметаллические родий-медные и родий-цинковые катализаторы в реакции паровой конверсии пропана при низких температурах (300–500 °С) для получения смесей с высоким содержанием водорода.

Ряд Rh-катализаторов был приготовлен методом сорбционно-гидролитического осаждения [3]. В качестве носителей использовали смешанные оксиды церия-циркония разного состава $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_2$. Свойства полученных катализаторов исследовали в паровой конверсии пропан-метановой

смеси при температурах 200–400 °С и скорости потока 2500 ч⁻¹. Катализаторы были стабильны и обеспечивали полную конверсию пропана при T = 320–350 °С. Было показано, что одним из продуктов паровой конверсии пропана является этан, наличие которого в топливной смеси положительно влияет на ее характеристики (метановое число, теплотворная способность, число Воббе и пр.)

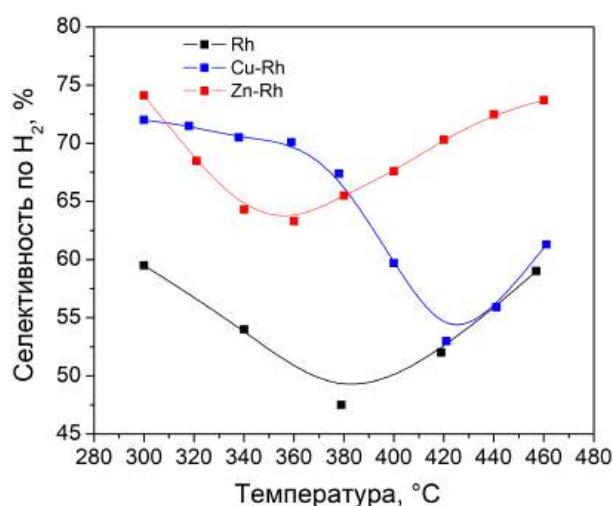


Рис. 1. Зависимость селективности по водороду в реакции паровой конверсии пропана от температуры на биметаллических Cu–Rh и Zn–Rh катализаторах и монометаллическом Rh катализаторе. Условия: 1 атм, GHSV = 40000 ч⁻¹

Биметаллические Cu–Rh и Zn–Rh катализаторы были получены нанесением оксалатных комплексов $[M(H_2O)_2\{\mu-Ox\}Rh(H_2O)_2Ox] \cdot 6H_2O$ ($M = Cu, Zn$) на оксид $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ с последующим термолизом в атмосфере водорода. Свойства полученных биметаллических катализаторов исследовали в паровой конверсии модельного пропан-арго-

новой смеси при температурах 300–500 °C и скоростях потока 10000–40000 ч^{–1}. Катализаторы обеспечивали полную конверсию пропана при $T = 400–420$ °C. Кроме того, использование биметаллических катализаторов позволило увеличить селективность реакции по водороду (рис. 1).

Список литературы

1. Uskov S.I., Potemkin D.I., Shigarov A.B., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V. 368. – P. 533–540.
2. Aliko Kokka, Athanasia Katsoni, Ioannis V. Yentekakis, Paraskevi Panagiotopoulou // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45. – P. 14849–14866.
3. Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyenin V.A. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 237. – P. 237–244.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ХРАНЕНИИ

Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8
gul.fazilzyanova@yandex.ru

В мире стоит серьезная экологическая проблема борьбы с загрязнителями окружающей среды. Одним из результатов антропогенной деятельности человека является образование пластмассовых отходов, доля которых из-за высокой устойчивости к деградиационным процессам неуклонно растет [1]. Вместе с тем пластмассовые отходы являются дополнительным источником сырьевых ресурсов. Эффективно применение вторичных полиэтиленов в битумной промышленности, как модификаторов битумных вяжущих. Полимерно-битумные вяжущие (ПБВ) имеют большую эластичность, более длительный срок службы, пониженную температуру хрупкости и повышенную температуру размягчения, т. е. сопротивление к усталостному разрушению и колееобразованию. Таким образом, использование вторичных полиэтиленов не только улучшит термо-механические характеристики материалов, но также решит проблему утилизации полимерных отходов. Основным недостатком ПБВ – плохая стабильность при длительном высокотемпературном (> 150 °C) хра-

нении. В литературе имеются данные о том, что изменяя условия приготовления можно получить стабильные ПБВ [2]. Целью данной работы являлось изучение влияния скорости и времени перемешивания на стабильность полученных ПБВ.

В ходе работы были получены ПБВ на основе битума БНК 45/190 и трех вторичных полиэтиленов различной структуры: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). ПБВ готовились при следующих условиях при температуре 180 °C: 1) скорость перемешивания 350 об/мин и время перемешивания 600 мин, 2) скорость перемешивания 1200 об/мин и время перемешивания 600 мин, 3) скорость перемешивания 1200 об/мин и время перемешивания 90 мин.

Стабильность ПБВ определялась по равномерности распределения в нем полимеробогащенной фазы (ПОФ) и асфальтенобогащенной фазы (АОФ). Степень сегрегации (R_d) оценивали по формуле:

$$R_d = \left| \frac{\text{Верх} - \text{Низ}}{\text{среднее значение верха и низа}} \right| \cdot 100 \%,$$

где *Верх* и *Низ* – содержание полимера и асфальтенов в верхнем и нижнем слоях ПБВ. Для оценки стабильности по ГОСТ EN 13399-2013, ПБВ выдерживались в печи при 180 °С в вертикальном положении, содержание полимера измерялось в верхнем и нижнем слое весовым методом и методом калориметрии. Полученные результаты показали, что вышеуказанные условия приготовления ПБВ, модифицированных ПЭВП и ЛПЭНП не влияют на стабильность вяжущих при высокотемпературном хранении: происходит полное расслаивание полимерной фазы ($R_d \text{ ПОФ} = 200 \%$) и сильное осаждение асфальтеновой фазы ($R_d \text{ АОФ} > 130 \%$). Однако, при приготовлении ПБВ на основе ПЭНП при скорости 1200 об/мин и времени перемешивания 600 минут были получены стабильные системы: в данном случае степень сегрегации ПОФ составляла не более 60 %, степень сегрегации АОФ 31 %.

Ранее нами было показано [3], что механизмы совмещения полиэтиленов разных типов

с битумом отличаются. ПЭВП действует как инертный наполнитель и полностью сохраняет свою кристаллическую структуру, ЛПНЭ в ПБВ частично аморфизуется и формирует объемную полимерную сетку, а ПЭНП полностью аморфизуется, загущая дисперсионную среду.

Таким образом, в ходе проведенного исследования показано, что механизм совмещения определяет возможность регулирования стабильности ПБВ за счет изменения условий его приготовления, а именно увеличение данного показателя возможно в случае полной аморфизации полимера в смеси, что достигается при введении ПЭНП и использования жестких условий приготовления (скорость 1200 об/мин и время перемешивания 600 мин).

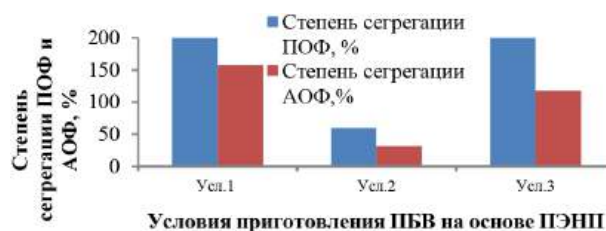


Рис. 1

Список литературы

1. Kazemi M., Kabir Sk.F., Fini E. // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2021. – V. 174.
2. Perez-Lepe A., Martinez-Boza F.J., Gallegos C., Gonzalez O., Munoz M.E., Santamaria A. // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – I. 11. – P. 1339–1348.
3. Фазылзянова Г.Р., Охотникова Е.С., Ганеева Ю.М., и др. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2022. – Серия А. – Т. 64. – № 6. – С. 433–440.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Е. С. Чебанова, А. О. Ефанова, М. В. Киргина

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ТПУ М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
пр. Ленина, 43а
esc14@tpu.ru

Переработка на цеолитном катализаторе позволяет улучшить основные физико-химические свойства нефтепродуктов до показателей, соответствующих стандартам. Например, в работе [1] был исследован образец дизельного топлива (ДТ) и продукт его облагораживания на цеолитном катализаторе типа ZSM-5. Показано, что в ходе переработки на цеолитном катализаторе основные физико-химические свойства ДТ можно

улучшить и получить арктическую марку ДТ [2]. Более того, в ходе каталитической переработки был изменен групповой состав образца: содержание ароматических углеводородов и нафтенов возросло, в то время как концентрация н-парафинов уменьшилась. Данные модификации связаны с изменением строения углеводородов и образованием других классов органических веществ.

Целью работы является анализ состава атмосферных фракций нефти при переработке на цеолитном катализаторе.

В качестве исследуемых образцов была использована атмосферная фракция нефти (АФ), полученная в результате простой перегонки нефти с месторождения Томской области и продукт ее переработки (ПАФ) на цеолитном катализаторе на установке «САТАСОН» под давлением 0,35 МПа, при температуре 375 °С и расходе сырья 3 ч⁻¹. Оба образца были подвергнуты хромато-масс-спектрометрическому анализу на газовом хроматографе. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа представлены в Таблице.

Исходя из данных, представленных в Таблице, можно заметить, что концентрация н-алканов уменьшилась в 8 раз, с 24,93 до 3,46 % мас., но при этом содержание изо-алканов увеличилось в результате каталитической переработки с 14,73 до 16,3 % мас. Количество циклоалканов снизилось с 20,85 до 15,59 % мас. Количество алкенов увеличилось в 20,75 раз, с 0,04 до 0,83 % мас., а алкинов в 3 раза – с 0,03 до 0,09 % мас. Содержание кислородсодержащих углеводородов снизилось примерно в 2 раза, с 0,83 до 0,42 % мас. Значительно возросло содержание ароматических углеводородов, в частности наиболее значительный рост наблюдается для моно-ароматических углеводородов – с 9,58 до 37,51 % мас.

Снижение содержания н-алканов в составе ПАФ связано с реакциями, протекающими на активных центрах катализатора. В ходе крекинга н-алканов образуются более короткоцепочечные углеводороды данного класса и алкены, также протекает изомеризация н-алканов. В результате

перераспределения водорода в алкенах образуются арены и в небольшом количестве н-алканы. При алкилировании алканов алкенами можно получить длинноцепочечные изо-алканы.

Помимо перераспределения водорода арены образуются в результате реакций переалкилирования. Часть из них может вступить в реакцию алкилирования с алкенами. Циклоалкановые углеводороды образовались по механизму диенового синтеза из алкенов, после перераспределения водорода образовались арены [6].

Таким образом, переработка на цеолитном катализаторе АФ меняет групповой состав смеси, благодаря чему возможно улучшению физико-химических свойств продукта.

Исследование выполнено при поддержке программы развития ТПУ «Приоритет 2030» (Приоритет-2030-НИП/ЭБ-116-375-2023).

Таблица 1. Содержание классов углеводородов в составе АФ и ПАФ

№ п/п	Класс углеводородов	Относительная концентрация, % мас.	
		АФ	ПАФ
1	Н-алканы	24,93	3,46
2	Изо-алканы	14,73	16,30
3	Циклоалканы	20,85	15,59
4	Алкены	0,04	0,83
5	Алкины	0,03	0,09
6	Моно-ароматические	9,58	37,51
7	Моно-арома-нафтенy	0,72	2,33
8	Би-ароматические	1,68	3,65
9	Кислородсодержащие	0,83	0,42
10	Неидентифицированные	26,62	19,82

Список литературы

1. Получение низкозастывающих дизельных топлив на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 / И.А. Богданов, А.А. Алтынов, Е.И. Мартыанова [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23. – № 9. – С. 68–74. – EDN HBXXPD.
2. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2014. – 12 с.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА С УЧЕТОМ ДЕТАЛЬНОГО СОСТАВА СЫРЬЯ

М. Н. Чернышов, Н. С. Белинская

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н. С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
mnc4@tpu.ru

Нефтяная промышленность, как наиболее важная отрасль, должна быть динамически развивающейся, легко адаптироваться под новые условия рынка и постоянно внедрять новые научные достижения. Гидрокрекинг является отражением развития, так как данный процесс легко адаптировать под любое сырье, которое становится всё более тяжелым по составу, что обуславливает сложности его переработки в ценные нефтепродукты [1]. Кинетика гидрокрекинга лимитирует протекание всего процесса. Для корректного прогнозирования показателей процесса необходимо учитывать детальный состав и скорости протекания реакций компонентов, входящий в детальный состав сырья [2, 3].

Целью данной работы является разработка математической модели процесса гидрокрекинга с учетом детального состава сырья.

Математическая модель реализовывалась на основе схемы превращений компонентов, входящих в детальный состав сырья, представленной на рисунке 1.

Как можно видеть из рисунка 1 в составе сырья детально учтены н-парафины и и-парафины C_5-C_{40} . Для компонентов, представленных на рисунке 1, были определены такие термодина-

мические параметры, как энтальпия и энтропия, что в свою очередь позволило определить изменение энергии Гиббса (ΔG) в ходе протекания реакций с их участием, которая рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Точность расчетов на модели обусловлена учетом термодинамики и кинетики процесса.

Таблица 1. Кинетические параметры математической модели

Номер реакции	Энергия активации, кДж/моль	Пред экспоненциальный множитель, 1/с
1	62,4	$1,28 \cdot 10^{20}$
2	51,2	$3,45 \cdot 10^{19}$
3	9,6	$7,41 \cdot 10^3$
4	37,7	$6,51 \cdot 10^2$
5	35,5	$5,33 \cdot 10^3$
6	66,6	$4,28 \cdot 10^{19}$
7	207,5	$4,17 \cdot 10^{18}$
8	80,8	$9,14 \cdot 10^{18}$
9	290,2	$1,66 \cdot 10^{14}$
10	258,4	$1,91 \cdot 10^{11}$

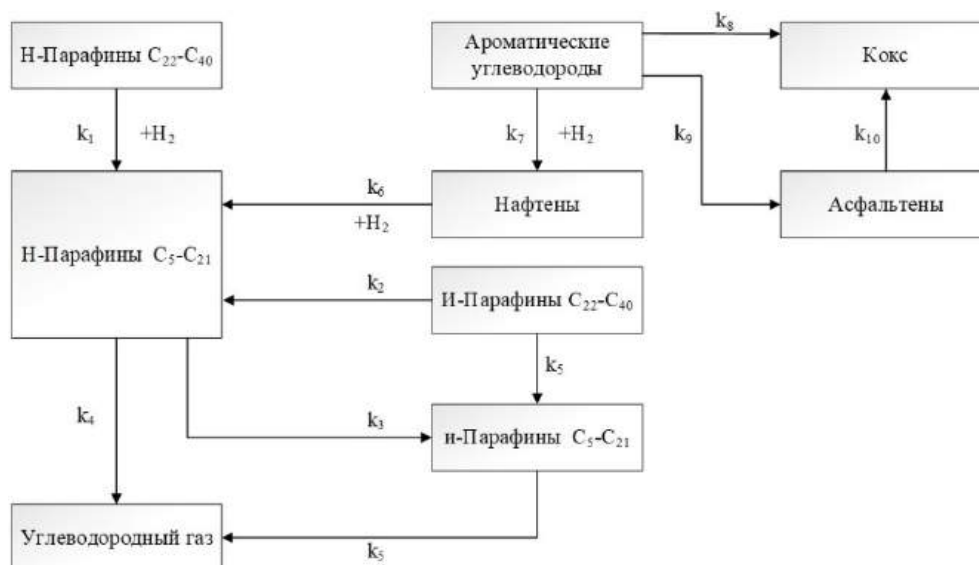


Рис. 1. Схема превращений

Для реакций, входящих в схему превращений, были определены такие кинетические параметры, как энергия активации и предэкспоненциальный множитель, результаты представлены в таблице 1.

Учет детального состава сырья, термодинамики и кинетики реакций, входящих в схему

превращений процесса гидрокрекинга, позволяет с достаточной точностью моделировать процесс и прогнозировать его показатели.

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

Список литературы

1. Luis A., Ignacio Elizalde. *Mathematical modeling of the hydrocracking kinetics of a heavy oil fraction using the discrete lumping approach: the effect of the variation of the lump number* // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2022. – № 135. – P. 655–667.
2. Maricruz Morales Blancas, Fernando Trejo Zárraga *Discrete lumping kinetic models for hydrodesulfuration and hydrocracking of a mixture of FCC feedstock and light gasoil* // *Chemical Papers*. – 2022. – № 76. – P. 4885–4891.
3. Белинская Н.С., Костень М.С., Чернышов М.Н., Мухина Е.С. *Схема превращений углеводородов в процессе гидрокрекинга вакуумного газойля, включающая массовое распределение содержания n-парафинов, как основа детальной математической модели, учитывающей реакционную способность n-парафинов в целевой реакции* // *Химическая промышленность сегодня*. – 2023. – № 2. – С. 40–46.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА УВЕЛИЧЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ УСТАНОВКИ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

М. Н. Чернышов, Л. М. Ульянов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. М. Ульянов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
mpc4@tpu.ru

Многие нефтедобывающие предприятия, прилагая большие усилия для повышения энергоэффективности своих систем и сокращения выбросов парниковых газов. Установки подготовки нефти увеличиваются в размерах и становятся более сложными, поэтому возрастает интерес к снижению эксплуатационных затрат, уменьшение которых можно добиться за счет применения метода пинч-анализа [1]. В данной работе применяются методы пинч-анализа для сокращения удельного энергопотребления на предприятии добычи и подготовки нефти [2].

Целью данной работы является определение потенциала увеличения энергоэффективности установки подготовки нефти.

В ходе исследования установки были определены все технологические параметры, проведена экстракция данных, рассчитан материальный и тепловые балансы, составлена технологическая схема в программном обеспечении Aspen Hysys, составлена энерготехнологическая схема, что в дальнейшем позволило

построить составные кривые в программном обеспечении Pinch 2.02 [3].

С помощью экстракции входных данных составлена схема текущего теплообмена на установке (рисунок 1).

Исходя из текущей системы теплообмена была составлена потоковая таблица 1.

Исходя из системы теплообмена и потоковой таблицы была составлена сеточная диаграмма, представленная на рисунке 2.

С помощью сеточной диаграммы определялась мощность рекуперации тепловой энергии при текущей системе теплообмена, вычисления производились по выражению:

$$Q_{Hres} = \sum_{i=1}^I \sum_k^{K_i} C_{Pik} [T_{Tik} - T_{Si(k-1)}]$$

где I – количество горячих технологических потоков; K_i – количество температурных интервалов на i -ом горячем технологическом потоке с различными значениями потоковых теплоёмкостей с учётом фазовых переходов; T_{Tik} – конечная

температура k -го температурного интервала на i -ом горячем потоке; $T_{Si(k-1)}$ – начальная температура k -го интервала на i -том горячем потоке.

Таким образом текущая мощность рекуперации составила 1717,1 кВт.

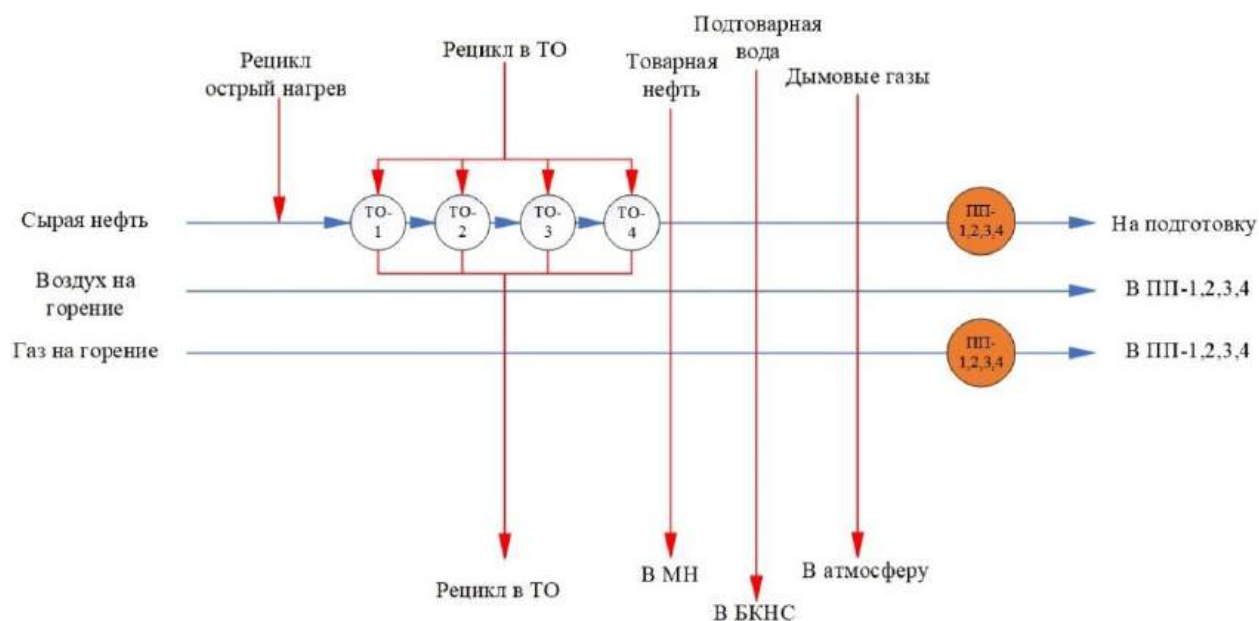


Рис. 1. Система теплообмена

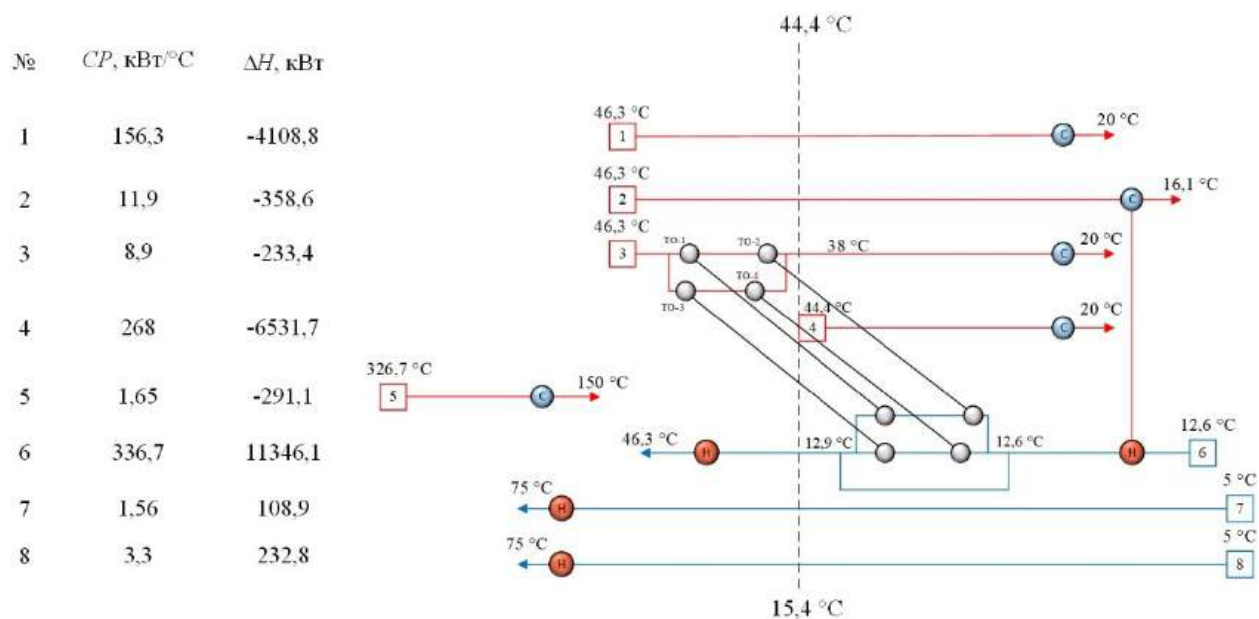


Рис. 2. Сеточная диаграмма для текущей системы теплообмена

Список литературы

1. Смит Р., Клемеш Й., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М. Основы интеграции тепловых процессов. – Харьков : НТУ «ХПИ». – 2000. – 458 с.
2. Мешалкин В.П., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А. Основы энергоресурсоэффек-
- тивных экологически безопасных технологий нефтепереработки: учеб. пособие. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2011. – 801 с.
3. Ульев Л.М. Введение в пинч-анализ / Л.М. Ульев. – Санкт-Петербург : Лань, 2023. – 208 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЯЗУЮЩЕГО РЕАГЕНТА

С. С. Чурина^{1,2}, Н. Е. Максимов³

Научные руководители – руководитель НИО EcoProf KZ, старший преподаватель кафедры экологии и оценки ЧУ Карагандинского университета Казпотребсоюза Д. Е. Выдрин;
PhD, заместитель руководителя НИО EcoProf KZ Е. К. Тайшибекова

^{1,3}EcoProf KZ (ТОО «EcoProf KZ»)
Казахстан, Караганда

²Томский Политехнический Университет
Россия, Томск
ssc6@tpu.ru

Угольные брикеты изготавливают из мелкой фракции сухих, плохо спекающихся углей, которую невозможно использовать для сжигания в топке и для коксования. При формировании брикетов применяют связующие вещества с разным составом [1], однако, эффективные малотоксичные реагенты по-прежнему в дефиците.

В рамках данного исследования проведен ряд испытательных работ по подбору оптимальных параметров для получения угольных брикетов с высокой прочностью и теплотой сгорания, и в результате получена разработка с потенциалом востребованности на рынке.

В качестве связующего компонента был использован аддукт водно-полимерной битумной эмульсии [2] с добавлением 5 % водного раствора крахмала. Водно-полимерная битумная эмульсия подверглась ряду лабораторных испытаний, в том числе, на наличие токсических свойств. Для получения достоверных результатов по токсикологическим показателям образец эмульсии был направлен в ИЦ Филиала РГП на ПХВ «Национальный центр экспертизы» г. Астана. Результаты анализа показали наличие формальдегида в концентрации 0,00370 мг/м³ при допустимом уровне в 0,001 мг/м³ (ГОСТ 22648-77) и фенола в концентрации 0,00081 мг/м³ при допустимом уровне в 0,003 мг/м³ (РД 52.24.488-2006), токсикологические показатели (действие на слизистые оболочки, кожно-раздражающее действие) выявлены в нулевом значении (Н № 1.1.11-12-35.2004).

В результате исследования состава угольной шихты были подобраны количество компонентов и температурный режим смеси, которые наилучшим образом подошли для изготовления брикетов. Плотная текстура брикетов получилась при добавлении водно-полимерной битумной эмульсии в количестве 10 % от массы угля к фракции 0–3 мм и применяя давление 800 кг/м². С целью увеличения механической крепости и гидрофобности угольных брикетов к измельченному углю помимо водно-полимерной битум-

ной эмульсии был добавлен 5 % водный раствор крахмала.

Связующий реагент, обладающий гидрофобными свойствами, по мере перемешивания покрывал угольные частицы тонким слоем, происходило поверхностное распределение вязкой массы мелкодисперсного угля. Полученная смесь прессовалась с образованием угольных брикетов, которые подвергались сушке при температуре 50–60 °С, время сушки составило 24 часа. Соединение пленок битума обеспечило необходимое сцепление частиц, цементируя их в массе угольного брикета.

При сжигании полученных угольных брикетов в естественных условиях без дополнительного нагнетания кислородом происходило спокойное, равномерное горение с сохранением постоянной температуры на протяжении более 4 часов. В печи, оснащенной поддувалом, пламя угольных брикетов было более интенсивное за счет наличия воздушной тяги. В процессе горения угольные брикеты не распадались, пламя было равномерное по всем направлениям. В ходе полного сгорания угольных брикетов оставалось незначительное количество отходов: показатель зольности составил 2,38 %. Зола представила собой легковесную массу, которую удобно в дальнейшем утилизировать.

Результаты испытаний, проведенных в аккредитованной лаборатории ТОО «НИЦ Уголь» г. Караганда, показали механическую прочность при сжатии – 0,48 кг/см², механическую прочность при испытании сбрасыванием – 77 %, водопоглощение – 0,13 %. Таким образом, комплексное использование водно-полимерной битумной эмульсии с крахмалом повысило гидрофобность угольных брикетов, при погружении в воду они не разрыхлялись, сохранялась их целостность.

Как видим, исследованная технология позволяет производить влагостойкие, малотоксичные брикеты с оптимальной механической прочностью.

Список литературы

1. Рассказова А.В., Александрова Т.Н. Технологические и экологические аспекты производства угольных брикетов. <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologicheskie-i-ekologicheskie-aspekty-proizvodstva-ugolnyh-briketov>.
2. Мустафин Е.С., Ташмагамбетов К.К., Касенов Р.З. Способ получения битумной дорожной эмульсии с использованием каменноугольного битума. Патент РК № 29267 от 15.12.2014.

УЛУЧШЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ДОБАВЛЕНИЕМ НЕФТЯНЫХ СМОЛ

С. Е. Шафер, Я. П. Морозова

Научный руководитель – к.т.н., доцент М. В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30
ses17@tpu.ru

Согласно статистическим данным, представленным в [1, 2], наблюдается рост объемов потребления и производства дизельного топлива (ДТ) с 2017 по 2023 гг. Тем не менее, проблема повышения объемов производства низкозастывающих ДТ для Арктических и Северных регионов остается актуальной. С учетом технологического и экономического аспекта самым подходящим способом получения низкозастывающего ДТ является добавление депрессорных присадок (депрессоров).

Несмотря на это, применение депрессоров не во всех случаях обеспечивает достижение необходимых низкотемпературных свойств ДТ. Нефтяные спиртобензольные смолы, являясь природными депрессорами [3], при добавлении к ДТ адсорбируются на первичных центрах кристаллизации н-парафина, за счет чего существенно уменьшают скорость роста кристаллов н-парафинов. Это в свою очередь указывает на возможность их использования в целях повышения эффективности действия депрессоров.

В работе рассмотрены низкотемпературные свойства смесей ДТ с добавочной концентра-

цией нефтяных спиртобензольных смол (Сб) (0,0025; 0,005; 0,0100; 0,0005 % мас.). Определение низкотемпературных свойств производилось согласно методикам, представленным в [4–6]. Результаты представлены в Таблице.

Согласно данным, приведенным в Таблице, ввод Сб в концентрациях, 0,0100 и 0,0500 % мас. способствует ухудшению Тп ДТ; наилучшая депрессия Тп достигается при вводе Сб в концентрации 0,0050 % мас. С увеличением концентрации добавляемых Сб происходит улучшение Тз ДТ; наилучшая депрессия Тз достигается при вводе Сб в концентрации 0,0500 % мас. Однако с увеличением концентрации Сб происходит ухудшение ПТФ ДТ. В результате ввода Сб в различных концентрациях климатическая марка ДТ не улучшилась, а наоборот ухудшилась с межсезонной (Е) марки до летней (Л) марки [7].

Ухудшение Тп и ПТФ с ростом концентрации связано с тем, что нефтяные смолы имеют большую полярность, чем молекулы

н-парафинов, входящие в состав ДТ. Поэтому происходит синергия взаимодействия молекул смол и н-парафинов, что ускоряет фазовый

Таблица 1. Низкотемпературные свойства ДТ с добавочными концентрациями нефтяных спиртобензольных смол и их изменение

Концентрация Сб, % мас.	Тп	Δ Тп	ПТФ	Δ ПТФ	Тз	Δ Тз
	°С					
0,0000	–4		–16		–26	
0,0025	–7	–3	–7	9	–29	–3
0,0050	–9	–5	–8	8	–32	–6
0,0100	–2	2	–8	8	–38	–12
0,0500	–2	2	–5	11	–39	–13

переход и образование кристаллов [3]. Улучшение Тз объясняется механизмом взаимодействия молекул Сб с молекулами н-парафинов. Смолы

замедляют рост кристаллов н-парафинов, вследствие чего топливо дольше не образует каркасные структуры и не теряет свою подвижность.

Список литературы

1. Росстат: федеральная служба государственной статистики: [сайт]. – URL: <https://rosstat.gov.ru> (дата обращения: 23.10.2021). – Текст: электронный.
2. Министерство энергетики РФ: [сайт]. – URL: <https://minenergo.gov.ru> (дата обращения: 23.10.2021). – Текст: электронный.
3. Шафер С.Е., Титаева А.М., Ефанова А.О., Морозова Я.П., Киргина М.В. Повышение эффективности действия депрессорных присадок добавлением нефтяных смол // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2023. – № 10. – С. 29–33.
4. ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>.
5. ГОСТ EN 116-2013 «Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>.
6. ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>.
7. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия (Переиздание)» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>.

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА РАСЧЕТА УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА СМЕСЕВОГО СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОВЛЕКАЕМЫХ ПОТОКОВ

Т. А. Шафран, Г. Ю. Назарова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Г. Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

shafrantanya@mail.ru

Начиная с 1950-х годов, было предложено множество корреляций, связывающих физико-химические свойства нефтяных фракций и содержанием в них парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов (распределением углерода в отдельных группах углеводородов). Наиболее известные корреляции отражены в работах: Proskouriakov и Drabkine (1981), Van Nes и Van Westen (1951), Guilyazetdinov (1959, 1995), Riazi и Daubert (1980, 1986), Dhulesia (1986), Nwadinigwe и Okoroji (1990) и Djamel и Bezzina (2005, 2006), Djamel (2016). Однако использование данных корреляций ограничено для остаточных высоковязких нефтяных фракций.

Целью данной работы является разработка алгоритма расчёта углеводородного состава смесового сырья каталитического крекинга с

учетом физико-химических свойств вовлекаемых потоков.

Для апробации существующих подходов к расчету углеводородного состава смесового сырья каталитического крекинга и его компонентов в лаборатории ОХИ ИШПР НИ ТПУ были проведены экспериментальные исследования по определению плотности, вязкости, содержания серы, молекулярной массы, показателя преломления и группового состава по стандартизированным методикам, результаты расчетов группового состава смесового сырья каталитического крекинга приведены в таблице 1.

В таблице 1: ПНУ и АУ – парафино-нафтеновые и ароматические углеводороды соответственно.

Расчеты показали, что существующие корреляции по определению группового состава

Таблица 1. Результаты расчета группового состава

Метод / состав	n-d-M	Total	Riazi/Daubert	Djamel	Экс-т	
	ПНУ/АУ, %	ПНУ/АУ, %	ПНУ/АУ, %	ПНУ/АУ, %	ПНУ, %	АУ, %
ВД	74,2/25,8	–/20,2	86,1/13,9	75,4/24,6	60,6	39,4
ДА	80,3/19,7	–/13,5	86,9/13,1	84,0/16,0	54,2	45,8
Э	56,7/43,3	–/33,5	64,8/35,2	50,6/49,4	31,1	68,9
80 % ВД + 20 % Э	72,1/27,9	–/20,3	84,6/15,4	71,1/28,9	53,6	46,4
80 % ВД + 20 % ДА	73,3/26,7	–/15,8	86,5/13,5	77,8/22,2	57,2	42,8



Рис. 1. Блок-схема алгоритма расчетов по оптимизации состава смеси сырьев каталитического крекинга

разработаны для нефтяных фракций с преобладанием в них насыщенных углеводородов (56,7–86,9 %), для сильноароматизированного потока экстракта содержание ароматических углеводородов составило меньше, чем в 1,4–2 раза (33,5–49,4 %) в сравнении с экспериментальными данными ~ 68,9 %.

Следовательно, требуется разработка расчетной методики для определения группового состава смеси сырьев каталитического крекинга с учетом его физико-химических свойств

и свойств псевдокомпонентов, блок-схема алгоритма представлена на рисунке 1.

Разработанный алгоритм расчета на основании свойств псевдокомпонентов и физико-химических свойств низкомаржинальных потоков нефтепереработки позволит перейти к оптимизации состава смеси сырьев установки каталитического крекинга.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-00238).

РАЗРАБОТКА ТВЕРДОФАЗНОГО ДИЭМУЛЬГАТОРА

И. А. Шепелев

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Е. В. Бешагина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
ias83@tpu.ru

В настоящее время актуальной задачей для многих нефтяных промыслов страны становится решение проблемы разделения водонефтяных эмульсий (ВНЭ), которые характеризуются наличием стойкого промежуточного слоя. Известные методы разделения с применением жидкофазных деэмульгаторов показывают малоэффективные результаты и требуют большие энергетические затраты на их проведение.

В связи с этим целью работы являлось разработка твердофазного деэмульгатора, который обладает более высокой степенью стабильности и устойчивости к воздействию внешних факторов, таких как температура, давление и механические воздействия. Кроме того, твердофазные диэмульгаторы обеспечивают эффективную эмульсификацию и стабилизацию жидких компонентов, что позволяет получить более равномерное и стабильное распределение активных ингредиентов. Они также обладают более высокой способностью к удержанию влаги и улучшению текстуры продукта [1].

Объектом исследования была выбрана модельная водонефтяная эмульсия, которую приготовили из нефти Томской области (плотность 960 кг/м³) и пластовой воды в соотношении вода/нефть (мл) 50/50, 40/60, 30/70.

В качестве твердофазного деэмульгатора разработали смесь, состоящую из нефтяной золы, которая проявляет выраженные окислительные и восстановительные активности, и наночастицы оксида железа, которые получали доменным способом [2] путем карботермического восстановления гематита железа (Fe₂O₃) в магнетит (Fe₃O₄) из осадков, которые образовались в результате водоподготовки.

Для оценки эффективности действия твердофазного деэмульгатора проводили процедуру его испытания методом стандартного статического отстоя – «Bottle Test». Результаты представлены в таблице 1.

В целом во всех модельных системах деэмульгатор проявляет активные свойства, при визуальном наблюдении, можно отметить полное

отсутствие в разделяемых системах с добавлением деэмульгатора промежуточного слоя относительно исходных образцов. Это говорит о том, что разработанный деэмульгатор соответствует поставленной цели работы и при подборе более четких соотношений нефтяной золы и наночастиц железа может быть рекомендован для использования его на промыслах.

Таблица 1. Результаты эффективности деэмульгатора в модельных системах

	Степень разрушения эмульсии, %	Степень разрушения эмульсии, %	Степень разрушения эмульсии, %
Модель ВНЭ соотношение вода/нефть	50/50	40/60	30/70
Без деэмульгатора	15	9	8
С добавлением деэмульгатора	73	42	37

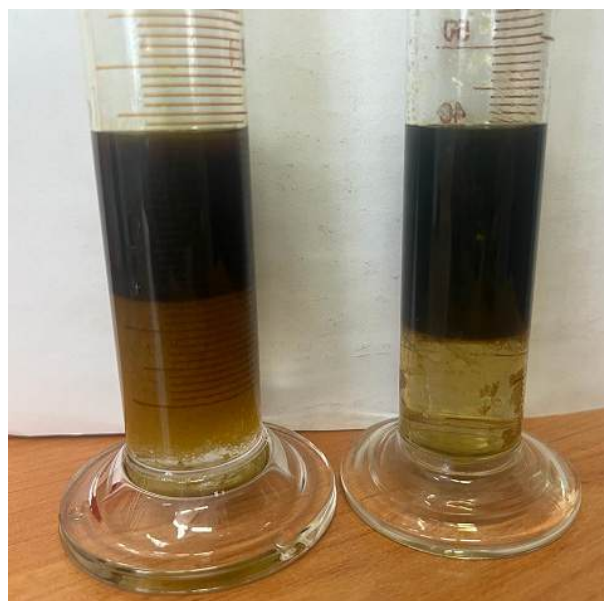


Рис. 1. Модельная ВНЭ (а) без добавления деэмульгатора, (б) с добавлением деэмульгатора

Список литературы

1. Дизмультатор для разрушения водонефтяных эмульсий: пат. 2491323 Рос. Федерация № 2012116711/04; заявл. 24.04.2012; опубл. 27.08.2013 Бюл. №24.
2. Железо прямого восстановления [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.urmc-company.ru/production/dri/> (дата обращения: 15.10.2021).

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ C_{2+} -УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ $Ni_{100-x}Sn_x$

Д. М. Шивцов

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Ю. И. Бауман

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
danil@catalysis.ru

Попутный нефтяной газ (ПНГ) представляет собой газообразную смесь, состоящую из C_1 – C_6 углеводородов, основным компонентом которой является метан. Присутствие C_{2+} алканов в смеси снижает её детонационную стойкость, а также приводит к саже- и смолообразованию в газовых двигателях [1]. Одним из перспективных вариантов переработки жирной фракции углеводородов в составе ПНГ представляется их каталитический пиролиз с получением углеродного наноматериала (УНМ) и метано-водородного газа без примесей CO_x [2]. В данном процессе наиболее активными катализаторами являются системы на основе Co, Fe и Ni [3]. Для повышения каталитической активности могут быть использованы различные группы металлов. Анализ литературы показал, что одним из перспективных и малоизученных промоторов никелевых катализаторов в процессе получения УНМ является олово [4].

Для процесса пиролиза можно использовать самоорганизующиеся катализаторы, которые образуются в результате контакта массивного металла или сплава при высоких температурах (500–800 °C) с углеродсодержащей средой. Данный процесс основан на явлении углеродной эрозии и приводит к образованию дисперсных частиц, которые далее выступают в качестве активных центров роста УНМ.

Металлические сплавы можно получать различными методами. Среди известных подходов достаточно простым и экологически-безопасным способом синтеза представляется механохимическое сплавление [5].

Таким образом, цель данной работы заключается в разработке методики синтеза массивных $Ni_{100-x}Sn_x$ ($x = 0$ –25 ат. %) сплавов методом механохимического сплавления и исследование

их каталитической активности в процессе разложения C_{2+} смеси углеводородов с получением УНМ.

Синтез металлических $Ni_{100-x}Sn_x$ образцов проводили в планетарной мельнице «Активатор 2S». В процессе синтеза варьировали такие параметры как время активации, диаметр мелющих тел, центробежное ускорение и т. д. Активность катализаторов оценивали по удельному выходу УНМ. Каталитический пиролиз C_1 – C_4 смеси углеводородов проводили в трубчатом реакторе проточного типа.

В ходе исследования было выявлено, что добавка олова в диапазоне концентраций от 0,25 до 0,75 ат. % позволяет увеличить производительность никеля по УНМ примерно на 2 порядка (с 1,6 г/г_{кат} до 129 г/г_{кат}). Установлено, что оптимальное время активации порошков никеля и олова составляет 5 минут (рисунок 1).

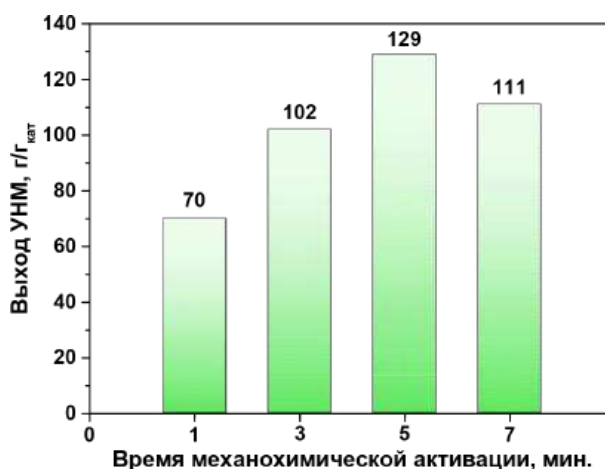


Рис. 1. Зависимость удельного выхода углеродного наноматериала от времени механохимического сплавления $Ni_{99,5}Sn_{0,5}$ в процессе каталитического пиролиза C_2 – C_4 углеводородов при температуре 650 °C в течение 30 минут

В докладе подробно будет обсуждено влияние условий синтеза сплавов на их активность, а также рассмотрена морфология и текстура получаемого углеродного наноматериала.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

Список литературы

1. Арутюнов В.С., Синев М.Ю., Шмелев В.М., Кирюшин А.А. // *Газохимия*. – 2010. – Т. 11. – № 1. – С. 16–20.
2. Vir Singh M., Kumar Tiwari A., Gupta R. // *ChemistrySelect*. – 2023. – V. 8. – № 32. – P. 1–12.
3. Pervikov A.V., Pustovalov A.V., Afonnikova S.D., Bauman Y.I., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. // *Powder technology*. – 2023. – V. 415. – № 118164. – P. 1–12.
4. Nemes T., Chambers A., Baker R.T.K. // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – V. 102. – № 33. – P. 6323–6330.
5. Xu C., De S., Balu A.M., Ojeda M., Luque R. // *ChemComm*. – 2015. – V. 51. – № 31. – P. 6698–6713.

Секция 5

Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЗЭ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА И РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА

В. А. Борисов

Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Институт катализа СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54
Borisovtiger86@mail.ru

Аммиак является одним из перспективных химических соединений – носителей водорода для водородной энергетики, поэтому, в настоящее время, ведутся активные исследования катализаторов синтеза и разложения NH_3 . Одними из лучших считаются рутениевые катализаторы разложения NH_3 . Одни из лучших носителей для катализаторов разложения NH_3 являются углеродные материалы [1]. Более того в промышленности реализован процесс синтеза NH_3 KAAPplus™, где используется катализатор Ru-Ba-Cs/HSAG (HSAG – графит с высокой удельной поверхностью) [2]. Но самое интересное то, что в одном устройстве, на одних и тех же катализаторах можно как синтезировать, так и разлагать NH_3 [3]. Главной проблемой рутениевых катализаторов на углеродных носителях является метанирование носителя. В связи с этим, для развития водородной энергетики, в настоящее время продолжается разработка все новых катализаторов синтеза и разложения NH_3 , устойчивых как к метанированию, так и к дезактивации. Одним из лидеров в этом направлении является JGC-corporation, которая с конца 2018 года на установке производительностью 10000 т/г NH_3 внедряет новые рутениевые катализаторы на оксидных носителях [4]. Последние разработки JGC-corporation связаны с катализаторами Ru/ CeO_2 , Ru/ CeO_2 - PrO_x и другими катализаторами на оксидах РЗЭ. В 2023 году катализаторы Ru/ CeO_2 - PrO_x испытали в R&D центре Toyota в разложении NH_3 , причем они оказались настолько активные и стабильные, что их рекомендовали использовать в водородных заправках на NH_3 .

Примеров катализаторов, которые проявляют высокую активность и в прямом и в обратном процессе немного, но каждым годом их становится больше.

В процессе синтеза NH_3 хорошо проявили себя рутениевые и кобальтовые катализаторы на оксиде церия и его производных. Причем в некоторых случаях активность не уступала катализаторам на углеродных носителях.

Для разложения NH_3 могут использоваться аналогичные каталитические системы, однако катализаторы для этого процесса не требуют такого количества промоторов, как катализаторы синтеза NH_3 , вследствие чего и получают более устойчивыми. Главное преимущество при использовании оксидов РЗЭ заключается высокой дисперсности, получаемых на них наночастиц рутения, кобальта или никеля, что приводит к увеличению активности. Среди РЗЭ, которые входят в состав наиболее активных катализаторов разложения NH_3 можно выделить Ce, La, Y и Pr.

Кроме традиционных термических методов синтеза и разложения NH_3 в последнее время очень много исследований посвящено электро синтезу NH_3 и твердооксидным топливным элементам, питаемым NH_3 . Существует огромный потенциал для достижений в электро синтезе NH_3 при температурах 500–700 °C. Более того, с развитием метода электро синтеза NH_3 может успешно конкурировать с традиционными способами получения NH_3 . Однако, для этого требуется разработать новые твердые электролиты средней температуры для

уменьшения омических потерь внутри элемента. В настоящее время наиболее популярными являются электролиты на основе смешанных оксидов церия, цераты бария и цирконаты лантана, модифицированные оксидами других РЗЭ, например: $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,2}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Zr}_2\text{O}_{6,95}$, $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,9}$ [5].

Мы разрабатываем РЗЭ-содержащие катализаторы разложения аммиака, которые могут также подойти для синтеза аммиака. В термическом разложении аммиака отличные результаты показывают катализаторы $\text{Ru/Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$. Так катализатор $\text{Ru/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ при температуре 500 °С и GHSV 120000 ч⁻¹ продемонстрировал производительность по водороду – 53,3 ммоль H₂/ (г_{кат} • мин), что сопоставимо с лучшими результатами, описанными в литературе. Аналогичные результаты на этом же носителе с кобальтом в

качестве активного компонента достигаются при 650 °С, а с никелем – 700 °С. Так же было показано, что на композитном материале 50 % $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$ – 50 % $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (на данном материале можно вести и электросинтез аммиака и использование аммиака для питания прямого протонкерамического топливного элемента) при 700 °С и GHSV 60000 ч⁻¹ достигается степень разложения аммиака 92,1 %, что соответствует скорости образования водорода 61,4 ммоль/ (г_{кат} • мин).

Поэтому можно ожидать дальнейшего увеличения использования РЗЭ в синтезе и разложении NH₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

Список литературы

1. Kocer T., Oztuna F.E.S., Kurtoglu S.F., Unal U., Uzun A. // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2021. – V. 610. – 117969.
2. Brown D.E., Edmonds T., Joyner R.W., McCarrroll J.J., Tennison S.R. // *Catal. Lett.* – 2014. – V. 144. – P. 545–552.
3. Шляпин Д.А., Борисов В.А., Темерев В.Л., Иост К.Н., Федорова З.А., Снытников П.В. // *Кинетика и катализ.* – 2023. – Т. 64. – № 6. – С. 761–772.
4. Rouwenhorst K.H.R., Van der Ham A.G.J., Mul G., Kersten S.R.A. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2019. – V. 114. – 109339.
5. Fernandez C.A., Hortance N.M., Liu Y-H., Lim J. // *J. Mater. Chem. A.* – 2020. – V. 8. – P. 15591–15606.

АКТУАЛЬНЫЕ НИОКР РАДИОХИМИЧЕСКОГО НАПРАВЛЕНИЯ АО «ВНИИНМ» В РАМКАХ СТРАТЕГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ГК «РОСАТОМ»

Л. Н. Подрезова, В. А. Кашеев

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени ак. А. А. Бочвара»
123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а
lnpodrezova@bochvar.ru

Высокотехнологический научно-исследовательский институт имени академика А. А. Бочвара (ВНИИНМ) помимо основного направления деятельности – решения материаловедческих задач в области создания ядерного топлива и конструкционных материалов для топливных элементов, занимается комплексными исследованиями замыкающей стадии ядерного топливного цикла – разработкой технологий и оборудования переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и обращения с РАО для действующих предприятий отрасли и для реализации

перспективных направлений развития отрасли в рамках стратегических программ ГК «Росатом».

Одной из ключевых задач института является создание модуля переработки смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ на площадке АО «СХК» в рамках проектного направления «Прорыв». ВНИИНМ выполняет функции головной научно-технологической организации по вопросам разработки и обоснования технологий переработки СНУП ОЯТ в части гидрометаллургического передела и технологий обращения с образующимися радиоактивными

отходами (РАО). Для решения задач, поставленных в ПН «Прорыв» в части переработки СНУП ОЯТ, возврата элементов топливной композиции в ядерный топливный цикл, дожигания минорных актинидов в составе СНУП топлива и формирования РАО с технологически обоснованным минимальным временем достижения радиационной эквивалентности, ВНИИНМ была предложена комбинированная (пирохимическая + гидрометаллургическая) технология переработки ОЯТ. В рамках гидрометаллургического передела этой технологии отработан ряд инновационных технологических решений, для которых разработано, изготовлено и испытано опытно-промышленное оборудование. Наиболее сложное оборудование (установка остекловывания с холодным тиглем, узел кристаллизационного аффинажа и др.) прошло проверку на полномасштабных макетах. Оборудование разработано до стадии технических проектов, проводятся проектные работы по размещению созданного оборудования в МП ОДЭК.

В рамках направления по созданию жидко-солевого реактора (ЖСР) ВНИИНМ выступает в качестве научного руководителя в части технологий топливообеспечения и переработки ОЯТ ЖСР и обращения с образующимися РАО. Предложена технологическая схема модуля переработки ОЯТ исследовательского жидко-солевого реактора; создан комплекс установок для экспериментальной проверки предложенных технологических операций. Планируются работы по экспериментальной проверке концепции построения МП ОЯТ, а также работы в части развития аналитического обеспечения технологической подготовки ядерного топлива.

Еще одним перспективным направлением является проект «Сбалансированный ядерный топливный цикл», ВНИИНМ принимает активное участие в реализации проекта по компоненту «Дожигание минорных актинидов в реакторах на быстрых нейтронах», выполнены предварительные работы по обоснованию реакторного дожигания минорных актинидов (МА), изготовлены таблетки оксидного ядерного топлива с МА, обоснованы режимы его растворения, а также предложены варианты фракционирования высокоактивного рафината переработки ОЯТ с

целью извлечения МА, обоснован выбор матриц для временного хранения МА.

В проектом направлении по обоснованию использования толерантного ядерного топлива ВНИИНМ разрабатывает технологию переработки ОЯТ, решает вопросы адаптации указанной технологии к действующим радиохимическим производствам, разрабатывает технологические операции обращения с образующимися проблемными РАО, а также рассматриваются вопросы использования пирохимических методов переработки толерантного ОЯТ с использованием расплавов солей молибдена. В ближайшей перспективе запланированы НИОКР, направленные на проверку предложенных технологических операций на реальном облученном толерантном ОЯТ.

В части технологий переработки ОЯТ ВТГР изучается возможность эффективного отделения ядерных материалов от графитсодержащих защитных оболочек, очистка от примесных продуктов как конструкционного графита, так и рециклируемых материалов.

Создание надежных и производительных установок отверждения (остекловывания) высокоактивных жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является важной отраслевой задачей в связи с планами ввода в эксплуатацию новых и реконструкции существующих предприятий по переработке ОЯТ. ВНИИНМ имеет большой опыт создания установок остекловывания ЖРО на основе индукционных плавителей с холодным тиглем – ИПХТ. Разработанная в рамках ПН «Прорыв» установка остекловывания имеет модульный принцип компоновки, дистанционное управление. Предусмотрена дистанционная замена отработавших технологических узлов установки и датчиков контроля процесса плавления. Установка показала свою исключительную надежность, большой ресурс безаварийной работы.

В докладе представлен ряд перспективных разработок ВНИИНМ в области радиохимических технологий, некоторые из которых уже включены в разрабатываемые проекты создаваемых радиохимических предприятий отрасли.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ

Н. С. Синько

Научный руководитель – д.х.н., профессор И. И. Жерин

ФГУП «Горно-химический комбинат»

662972, Красноярский край, г. Железногорск, ул. Ленина, д. 53

Основной задачей вывода из эксплуатации радиационно-опасных объектов, исчерпавших ресурс, таких как специализированные химические предприятия, производство по изготовлению тепловыделяющих элементов, здания и оборудование АЭС, является дезактивация материалов и деталей от радиоактивных загрязнений и включения их в промышленный оборот [1].

В связи с высокой стоимостью работ и захоронения образовавшихся в результате дезактивации материалов в атомной промышленности разработано большое количество способов очистки материалов от радиоактивных загрязнений. Наиболее распространенными являются химические и электрохимические методы дезактивации радиоактивно загрязненных поверхностей. Представленные методы имеют множество недостатков, наиболее общими из них является образование значительного количества жидких радиоактивных отходов [2].

При термохимической дезактивации металлоконструкций общий объем образующихся радиоактивных отходов, которые накапливаются в твердом состоянии, меньше в несколько тысяч раз, что делает данный метод дезактивации перспективным [3]. Для дальнейшего развития и внедрения метода термохимической дезактивации оборудования следует рассмотреть методы обращения с образующимися отходами, так как в процессе термохимического удаления поверхностных слоев (ржавчины, окалины, загрязнений и т. д.) происходит перевод материала из твердой фазы в паро-газо-плазменную, что увеличивает химическую инертность получаемых продуктов.

В качестве упорной твердофазной композиции использовали термообработанный порошок окалины железа с небольшим количеством закиси-оксида урана, представляющий собой мелкодисперсный порошок черного цвета. Основу полученного материала составляет аморфная фаза оксидов железа, которая затрудняет перевод железа в раствор.

Растворение порошка материала в азотной кислоте в диапазоне концентраций 60–900 г/л при нагревании до 100 °С не дало значительных результатов (растворилось менее 10 % от массы исходной навески).

В результате работы было реализовано два метода растворения упорной твердофазной композиции:

- растворение в соляной кислоте с последующим переводом анионного состава раствора в нитратную форму.
- растворение в азотной кислоте в присутствии фторид-иона и лимонной кислоты.

Процент перевода твердой фазы в раствор составляет не менее 96 и 92 % для представленных составов растворителя соответственно.

После растворения следует этап отстаивания и фильтрации посредством использования металлокерамического фильтра, что позволяет осветлить полученные растворы до концентрации взвесей не более 10 мг/л.

Для извлечения ценного компонента (урана) предлагается использовать экстракционный процесс с использованием в качестве экстрагирующего агента – ТБФ и разбавителя экстрагента – Изопар М. Степень извлечения урана в экстракт составляет более 99% для полученных растворов. Коэффициент очистки урана от железа составил $2,7\text{--}7,0 \cdot 10^4$.

Выполненная работа включает несколько способов растворения материала, фильтрацию и последующую экстракционную очистку от макропримеси в виде железа, результаты которой показывают возможность обращения с трудновскрываемыми продуктами термохимической дезактивации. Применение термохимической очистки, как экономически выгодного и безопасного метода глубокой дезактивации металла, способно значительно снизить расходы на окончательную изоляцию РАО за счет снижения объема и/или снижения класса захораниваемых отходов.

Список литературы

1. Амелогова Н.И., Симановский Ю.М., Трапезников А.А. Дезактивация в ядерной энергетике. – Москва : энергоатомиздат, 1982. – 256 с.
2. Мутин Т.Ю. Диссертация: Лазерная дезактивация металлических поверхностей канд. тех. наук. – Санкт-Петербург : ИТМО, 2012. – 101 с.
3. Мансурова В.Э., Ожигов А.Е. // XVIII всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки – 2018». 70 лет ФГУП «ПО «МАЯК». – 2018. – 130–132 с.

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ДИФОРМИЛГИДРАЗИНА
К ОКИСЛЕНИЮ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

А. А. Амбарцумян, М. А. Архипова
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. К. Н. Двоеглазов

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов им. ак. А. А. Бочвара»
AAAmbartsumyan@bochvar.ru

На строящемся модуле переработки отработавшего ядерного топлива опытно-демонстрационного энергетического комплекса (ОДЭК) в процессах восстановительной рекстракции Pu/Np предложено использовать два органических восстановителя: карбогидразид (КГ) и диформилгидразин (ДФГ). В связи с тем, что ДФГ, как и КГ, применяется в азотнокислых растворах, возникает необходимость проанализировать, насколько устойчив ДФГ к окислению азотной кислотой. Это требуется для прогнозирования его поведения при длительном хранении растворов, а также при процессах упаривания ЖРО.

Проведены предварительные эксперименты, показавшие, что при комнатной температуре и при невысоких концентрациях азотной кислоты (до 3,0 моль/л), ДФГ не подвергается окислению в течение длительного времени (более 2 недель). При повышении температуры от комнатной до 70 °С, при такой же концентрации азотной кислоты, ДФГ также не подвергается окислению.

В связи с этим оценку устойчивости ДФГ проводили в диапазоне температур 70–90 °С и при концентрации азотной кислоты 6–9 моль/л. Окисление ДФГ проводили в термостатируемой стеклянной колбе с обратным водоохлаждаемым холодильником для исключения изменения объема рабочего раствора в ходе исследований.

Все полученные кинетические зависимости концентрации ДФГ от времени (τ) в процессе окисления имели экспоненциальный вид и линеаризовались в полулогарифмических координатах $\langle \ln[\text{ДФГ}] - \tau \rangle$, что указывает на первый

порядок реакции относительно ДФГ. При увеличении концентрации азотной кислоты скорость убыли концентрации ДФГ увеличивается. При введении значимых количества U (30, 50 г/л) в форме нитрата уранила характер кривых сохраняется, и они также линеаризуются в полулогарифмических координатах.

На основании полученных данных были найдены кажущиеся константы скорости реакции окисления ДФГ азотной кислотой (k).

Для установления порядка реакции по азотной кислоте построены зависимости в логарифмических координатах $\langle \ln(k) - \ln[\text{HNO}_3] \rangle$. Найденные зависимости также имели линейный вид, но различались углом наклона при 70 и 80 °С. Это может быть свидетельством того, что механизм окисления ДФГ представлен набором параллельных реакций, которые имеют разные энергии активации.

В ходе экспериментальной работы также установлено, что увеличение концентрации нитрата уранила в реакционной смеси приводит к увеличению скорости окисления ДФГ. При этом реакция сохраняет первый порядок относительно концентрации ДФГ.

Представляет интерес сравнить устойчивость ДФГ к окислению с устойчивостью таких восстановителей, как КГ и гидразин.

Для сравнения использовались константы скоростей 1-го порядка, были выбраны условия: концентрация восстановителя (КГ, ДФГ, гидразин) – 0,1 моль/л, концентрация азотной кислоты – 7 моль/л, температура – 70 °С. Константа скорости окисления гидразина, согласно [1], составляет $2,43 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; константа ско-

рости окисления КГ, согласно [2], составляет $2,38 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Установленная в ходе настоящей работы константа окисленияДФГ составила $1,7 \cdot 10^{-3}$

мин^{-1} . Сравнение констант скоростей показало, чтоДФГ окисляется медленнее гидразина в 1,6 раза, но быстрее КГ примерно в 7 раз.

Список литературы

1. Колтунов В.С., Никольский В.А., Азурев Ю.П. // *Кинетика и катализ.* – 1962. – Т. 3. – № 6. – С. 877–881.
2. Алексеенко В.Н., Волк В.И., Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Бычков С.И., Бондин В.В. // *Радиохимия.* – 2012. – Т. 54. – № 2. – С. 139–142.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ВСКРЫТИЯ ЦИРКОНИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА РАСТВОРОМ БИФТОРИДА АММОНИЯ

Е. Г. Анзельм, А. А. Смороков

Научный руководитель – старший преподаватель А. А. Смороков

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Россия, г. Томск

ega6@tpu.ru

В настоящее время исследование и применение цирконийсодержащего сырья имеет особое значение для промышленности России. Диоксид циркония (ZrO_2) обладает высокими термической и коррозионной стойкостью. Продукция, изготовленная из диоксида циркония, находит широкое применение в различных сферах: медицине, атомной энергетике, в изготовлении огнеупоров и керамик [1, 2]. При этом наблюдается дефицит циркониевого сырья из-за ухудшения качества и сложности переработки циркониевого концентрата [3].

Основной целью данного исследования является определение зависимости скорости процесса от технологических параметров, для нахождения оптимальных условий вскрытия циркониевого концентрата.

Для вскрытия цирконийсодержащие сырье смешивают с раствором бифторида аммония концентрацией 10 %, 20 % и 30 %. Процесс про-

водится при постоянном перемешивании при температуре 25 °С, 50 °С и 80 °С в течении 0,5–4 часов с шагом 30 минут. По истечении времени пульпу фильтруют, твердый остаток подвергают водному выщелачиванию до полного растворения непрореагировавшего бифторида аммония и продуктов реакции (фтораммонийных комплексных соединения) в течении 10 часов в осмотической воде. Затем его снова фильтруют и сушат в течении 12 часов при температуре 80 °С.

Реакция основного процесса выглядят следующим образом:



Перед проведением исследования была проведена оценка термодинамической вероятности протекания реакции взаимодействия циркона с бифторидом аммония при различной температуре. Значение термодинамических данных и энергии Гиббса реакций в зависимости от температуры представлена в таблице 1 и 2.

Таблица 1. Термодинамические данные химических соединений

Вещество	Энтальпия dH, кДж/моль	Энтропия dS, Дж/(моль • К)	Коэффициенты уравнения теплоемкости				
			a	b • 10 ³	c • 10 ⁻⁵	d • 10 ⁶	e • 10 ⁻⁸
$\text{NH}_4\text{F}_{(\text{тв})}$	–463,96	71,96	13,00	175,31	–	–	–
$\text{NH}_4\text{HF}_{2(\text{тв})}$	–802,90	115,52	–	–	–	–	–
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	–285,83	69,91	72,39	9,38	–	–	–
$\text{ZrO}_{2(\text{тв})}$	–1100,56	50,38	69,62	7,5	–14,06	–	–
$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_{7(\text{тв})}$	–3364,772	336,812	156,37	544,39	–17,25	–	–

Степень вскрытия определялась по массам твердого компонента до и после проведения процесса:

$$\alpha = \left(\frac{m_{\text{нач.}}^{\text{тв.ком}} - m_{\text{конеч.}}^{\text{тв.ком}}}{m_{\text{конеч.}}^{\text{тв.ком}}} \right) \cdot 100 \%,$$

где: α – степень вскрытия соединения, %; $m_{\text{нач.}}^{\text{тв.ком}}$ – масса твердого компонента до проведения процесса, г; $m_{\text{конеч.}}^{\text{тв.ком}}$ – масса твердого компонента после проведения процесса, г.

Список литературы

1. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Радаев В.В., Дьячек Т.А. *Керамические материалы на основе диоксида циркония / под общей редакцией Головина Ю.И.* – М. : Техносфера, 2018. – 357 с.
2. Диоксидциркониевые термостойкие композиции / Д.А. Геодакян, А.К. Костанян, О.К. Геокчан, К.Д. Геодакян // *Огнеупоры*

На основании проведенных расчетов можно сделать вывод о возможности протекания вышеупомянутых реакций при температурах 25 °С, 50 °С и 80 °С с образованием фтораммонийных комплексных соединений.

Таблица 2. Значение энергии Гиббса реакций (кДж/моль) в зависимости от температур

Температура, К		
298	323	353
–68,65	–79,73	–91,66

и техническая керамика. – 2010. – № 6. – С. 11–15.

3. Khatkov V.Yu., Boyarko G.Yu., Bolsunovskaya L.M., Dibrov A.M., Dibrova Yu.A. *Russian zirconium industry: current issues in raw material supply // Mining Science and Technology (Russia).* – 2023. – 8 (2). – 128–140. – <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2023-02-83>.

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБА РАЗДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ С ГИДРОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА (III)

О. М. Баушева

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ Г. Н. Амелина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г Томск, просп. Ленина, 30
omb2@tpu.ru

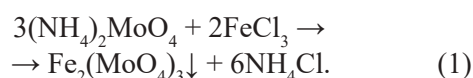
Рений – переходный металл, имеющий множество уникальных свойств и применений в различных отраслях науки и промышленности. Он является важным материалом для ряда высокотехнологичных областей благодаря высокой твердости и устойчивости к коррозии.

Рений не образует собственных минералов, а сопутствует главным образом молибдену поэтому сырьем для его извлечения могут послужить лишь отходы и полупродукты молибденового производства. Следовательно, создается необходимость очистки металла от примесных элементов, что часто бывает довольно затруднительно.

Одним из наиболее простых методов разделения рения и молибдена считается метод соосаждения последнего с гидроксидом железа (III).

Рений при этом практически полностью остается в растворе в виде перренат-иона ReO_4^- [1].

К солянокислому раствору, содержащему ReO_4^- и MoO_4^{2-} , добавляют FeCl_3 , NH_4Cl и NH_4OH до коагуляции гидроксида железа [1]:



Состав выпадающих молибдатов существенно зависит от pH среды, поэтому чаще всего осадок представляет собой смесь молибдатов различной структуры и соотношения Fe : Mo [2].

В результате проведения экспериментов были подобраны следующие условия проведения процесса осаждения:

- объем 1 %-ного раствора FeCl_3 , необходимый для осаждения 40 мг молибдата аммония, равен 6 мл;

- оптимальный pH осаждения составляет 7;
- переосаждение и нагревание существенно улучшают процесс коагуляции осадка.

Определение молибдена в фильтрате проведено методом спектрофотометрического анализа. Методика основана на способности молибдена (V) образовывать в присутствии восстановителя комплексное соединение с роданидом оранжево-красного цвета [3].

График зависимости оптической плотности от содержания молибдена в градуировочных растворах имеет следующий вид:

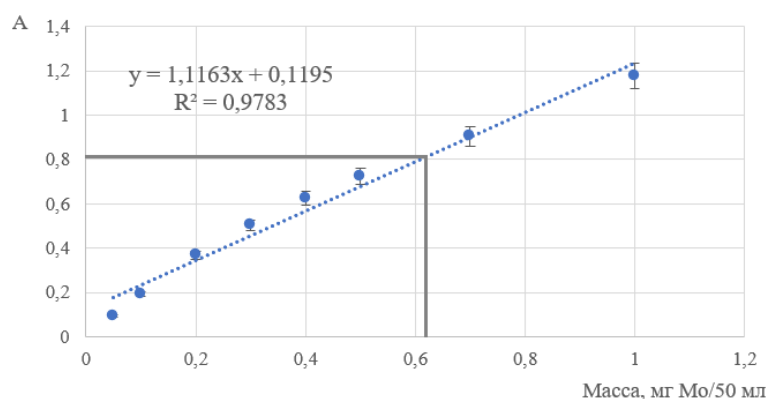


Рис. 1. Градуировочная зависимость

Список литературы

1. Борисова Л.В. Аналитическая химия рения / Серия «Аналитическая химия элементов» / Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков / Под ред. А.П. Виноградова. – М.: «Наука», 1974. – 321 с.
2. Зеликман А.Н. Молибден / А.Н. Зеликман. – М.: «Металлургия», 1970. – 440 с.
3. Методика НСАМ 119-Х Молибден. Методика количественного химического анализа. Определение молибдена в минеральном сырье фотометрическим методом в виде роданидного комплекса. – М.: Издательство ВИМС, 2010. – 23 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННОЙ ТОПЛИВНОЙ СОЛИ

В. Э. Бембеева, А. С. Кантаев

Научный руководитель – к.т.н., доцент А. С. Кантаев

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

Введение

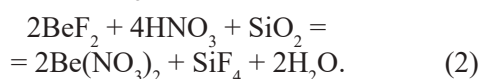
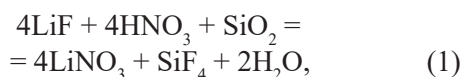
Создание реакторов с использованием расплавленных солей являлось актуальной задачей с того момента, как началось развитие атомной энергетики. Одним из основных вариантов ис-

пользования является использование расплавленной соли в качестве топливной среды, которое работает, как теплоноситель и как топливная матрица. Несмотря на ряд преимуществ, имеется важная проблема, которая требует достаточного внимания, – обращение с отработанной

топливной солью после вывода реактор из эксплуатации и последующая её переработка.

Эксперимент

Переработка топливной соли заключается в полном удалении фтора из системы. Данная работа направлена на переработку только чистой соли, без нахождения в них предполагаемых продуктов деления. В данной работе рассмотрен один из способов переработки топливной соли состава $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ с помощью азотной кислоты HNO_3 и оксида кремния SiO_2 . В результате проходят следующие реакции:



Измельченный образец смеси $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ смешивается с измельченным диоксидом кремния с последующим добавлением азотной кислоты и перемешиванием, выдерживается при определенной температуре в муфельной печи. После остывания добавляли воду для промывки и распулывания осадка. Осадок после промывки отправляют на сушку, а раствор на определение концентрации фтор-ионов.

Для установления оптимальных условий было рассмотрено влияние различных параметров на процесс обесфторивания (табл. 1):

- количество обесфторивающего агента SiO_2 ;
- длительность выдержки системы;
- количество азотной кислоты HNO_3 ;
- концентрация азотной кислоты HNO_3 .

Заключение

Таким образом по итогам экспериментов по обесфториванию системы на основе фторидов лития и бериллия были подобраны оптимальные условия переработки некондиционной топливной соли с удалением фтора. В результате 10,4 % фтора от исходного содержания перейдет в раствор, 89,6 % свяжется в комплексный ион или улетит в виде газовой фазы.

Таблица 1. Зависимость концентрации фтор-ионов от массы обесфторивающего агента

Масса обесфторивающего агента, m (SiO_2), г	Масса осадка, m _{ТВ} , г	Концентрация фтора в растворе, C(F) _ж , г/л
1,5	—	7,5
3,0	0,51	5,5
4,5	1,84	5,09
6,0	3,40	3,61

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ КОНЦЕНТРАТА ЦИРКОНА

В. Э. Бембеева, А. А. Смороков

Научный руководитель – к.т.н., доцент А. С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

tpu@tpu.ru

Введение

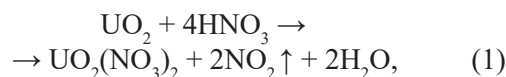
Циркон ZrSiO_4 является подходящим сырьем для получения металлического циркония. Однако присутствующие в данном минерале примеси, в том числе и радиоактивные, усложняют процесс переработки.

Эксперимент

Данная работа рассматривает следующие стадии (рис. 1):

После удаления основного количества кремния [1] возможны несколько вариантов из-

бавления от радионуклидов. В данной работе рассматривается удаление концентрированной азотной, которая, не реагируя с цирконием, переводит в раствор уран и торий:



Для определения эффективности сравниваем удельные активности радионуклидов, которые были получены на гамма-спектрометрах (рис. 2).



Рис. 1. Схема переработки цирконового концентрата

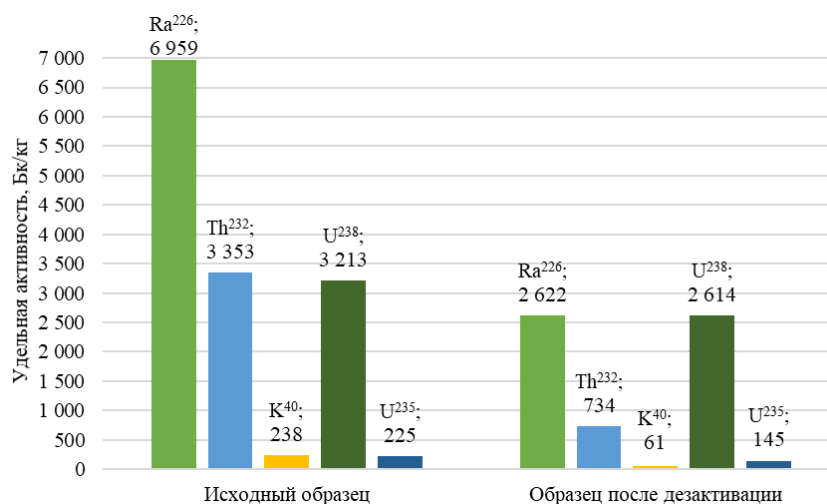


Рис. 2. Сравнение удельных активностей радионуклидов

Заключение

Таким образом после переработки концентрата циркона происходит снижение примесей кремния, а также радиоактивных примесей в 3 раза.

Список литературы

1. Смороков А.А., Кантаев А.С., Брянкин Д.В., Миклашевич А.А. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания активированного цирконового концентрата

раствором NH_4HF_2 // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 4. – С. 27–36.

ЭКСТРАКЦИЯ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНИДОВ И ИТРИЯ 2-БРОМАЛКАНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

К. Т. Врона

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
wrona@tpu.ru

В процессах экстракции тяжелых металлов, например цинка и кадмия [1] показано, что в присутствии 2-бромзаместителя в таких экстрагентах, как нафтенновые кислоты, образуются мономерные комплексы. Поэтому такие экс-

трагенты могут экстрагировать трехвалентные лантаниды (Ln^{3+}) со степенью разделения не меньше, чем незамещённые третичные органические кислоты. Благодаря повышенным кислотным свойствам по сравнению с незамещён-

ными кислотами, 2-бромкарбоновые кислоты, могут экстрагировать металлы при значениях pH значительно ниже, чем при экстракции слабокислотными третичными кислотами, которые извлекают Ln^{3+} при щелочных значениях pH, при которых может происходить осаждение гидроксидов [2].

Ln^{3+} экстрагировали при $20 \pm 0,1$ °C, а величину pH устанавливали добавлением 4 M раствора K_2CO_3 . Ln^{3+} находились в виде 0,05 M растворов нитратов в 1,0 M растворе нитрата натрия. Также проведены исследования, в которых Ln^{3+} находились одновременно (каждый по 2,5 mM) в 1,0 M растворе нитрата натрия.

Результаты экстракционного извлечения Y^{3+} и лёгких лантанидов – La, Nd и Sm из 0,05 M растворов их нитратов в 1,0 M NaNO_3 с помощью 0,5 M раствора 2-бромкарбоновых кислот в

ксилоле при 20 °C от равновесного значения pH водной фазы показаны на рис.1.

При экстракции 2-бром-2-этилгексановой кислотой лучше заменить NaNO_3 в водной фазе эквивалентным количеством KBr , чтобы подавить влияние бромзаместителя. В экспериментах с лантаном в нитратной и бромидной средах было показано, что положение кривых экстракции существенно не отличается, но стабильность значений pH в бромидных растворах значительно лучше. Селективность по отношению к лантанидам зависит от структуры экстрагента.

При определении угла наклона зависимостей (рис. 2) изучен состав образующихся комплексов лантанидов, экстрагированных растворами 2-бромкарбоновых кислот в ксилоле.

В указанных условиях (0,05 M Ln и 0,5 M экстрагента) концентрацию экстрагента счита-

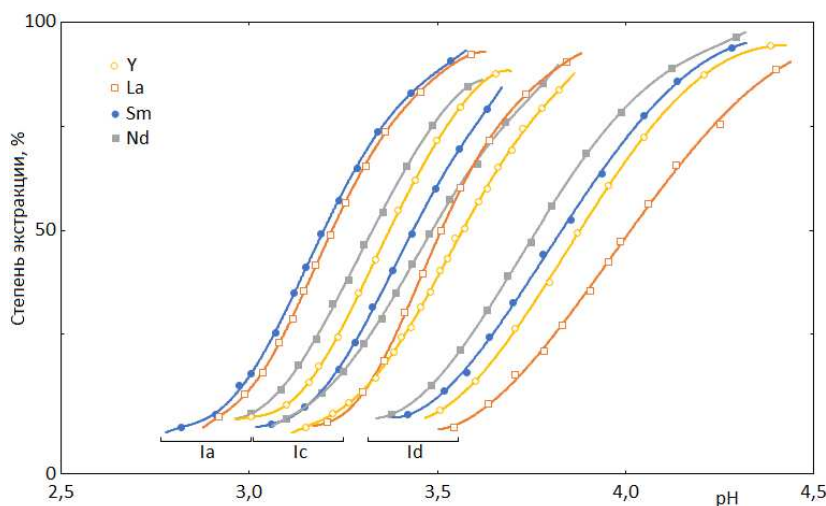


Рис. 1. Экстракция Y, La, Nd и Sm 0,50 M 2-бромкарбоновых кислот в ксилоле. Водные фазы: 0,05 M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в 1,00 M NaNO_3 (кислоты Ia и Ic) и 0,05 M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в 1,00 M KBr (кислота Id)

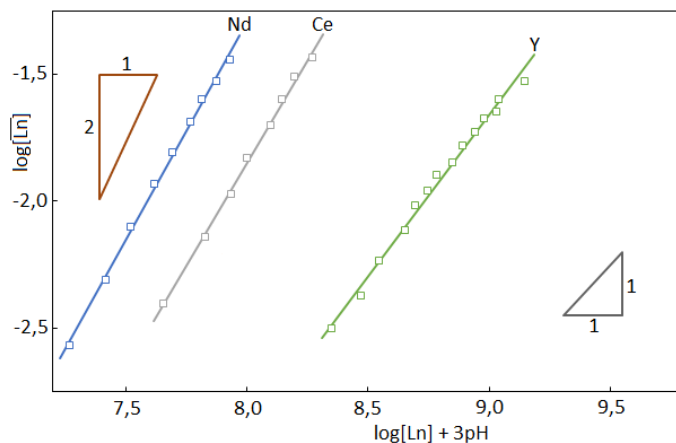


Рис. 2. Экстракция Y, La, Nd и Sm 0,50 M 2-бромкарбоновыми кислотами в ксилоле. Кислоты: Ia (Nd); Ib (Ce) и Ic (Y). Водные фазы: 0,05 M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в 1,00 M NaNO_3 (кислоты Ia и Ic) и 0,05 M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в 1,00 M KBr (кислота Id)

ли постоянной только примерно до проведения экстракции на 50 % ($[\overline{H_2A_2}]:[\overline{Ln}] = 10:1$), а результаты при большей полноте проведения экстракции исключались. Некоторые зависимости (как правило, для более тяжёлых лантанидов и

иттрия) в наибольшей степени соответствуют экстракции мономерных комплексов ($j = 1$), в то время как остальные (как правило, для более лёгких лантанидов) в основном соответствуют существованию димерных комплексов металлов в органической фазе ($j = 2$).

Список литературы

1. Корпусов Г.В., Данилов Н.А., Шварцман В.Я. // *Радиохимия*. – 1975. – Т. 17. – № 3. – С. 356–360.
2. Peppard D.F., Bloomquist C.A.A., Horwitz E.P., Lewey S., Mason G.W. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – V. 32. – P. 339–343.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ СПЛАВОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАГНИТОВ

Д. К. Грачева¹, Е. К. Грачев¹, А. В. Муслимова¹, М. И. Якубова¹, И. К. Кикенина¹, М. К. Шарин²
Научный руководитель – инженер-исследователь Е. К. Грачев

¹Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036

²ООО «ПОЗ-Прогресс»
624092, Свердловская обл., Верхняя Пышма
ptiza24@yandex.ru

При производстве высокоэнергетических магнитов на основе сплавов редкоземельных металлов (далее – РЗМ) системы РЗМ–Fe–В, значительное количество РЗМ теряется с отходами. Большую часть из данных отходов составляют шлифовальные отходы. Так как, в настоящее время шлиф-отходы магнитной промышленности и вторичные (отработавшие) магниты системы РЗМ–Fe–В в России практически не перерабатываются, создание простой и рентабельной технологии их переработки и «рециклирования» является весьма актуальной задачей.

Разработанная технология позволит осуществить возврат дорогостоящего неодима и других РЗМ в производство, а также существенно сократить затраты на его приобретение у иностранных поставщиков, тем самым осуществить производство магнитов более ресурсоэффективно.

Научной группой СТИ НИЯУ МИФИ были изучены существующие технологии переработки шлифовальных отходов магнитного производства, например пирометаллургические методы переработки, биовыщелачивание, электрохимические методы и различные методы ги-

дрометаллургии. Особое внимание было уделено гидromеталлургическим методам переработки шлиф-отходов, таким как: формиатная технология, экстракционная технология разделения РЗМ, фторидная технология разделения РЗМ и сернокислотно-оксалатный способ переработки шлиф-отходов. Исследовательской группой был сделан вывод, что вышеперечисленные технологии характеризуются применением специфических реагентов, высоких температур и большого количества операций, что значительно увеличивает конечную стоимость магнитов.

Предприятие «ПОЗ-Прогресс» поставило перед исследовательской группой задачу переработки шлифовальных отходов состава РЗМ–Fe–В, с выделением индивидуальных компонентов, таких как железо, легирующие элементы и редкоземельные элементы. Научной группой была предложена смешанная технология переработки отходов и вторичных магнитных сплавов, основанная на процессах порошковой металлургии и гидromеталлургии.

По запатентованной технологии проводилось измельчение шлиф-отходов. Далее порошки измельченных шлифовальных отходов рас-

творялись и поступали на осаждение. Следует отметить, что процесс растворения проводился без дополнительного нагревания и небольшой массой нерастворимых остатков шлифовальных отходов.

После проведения всех стадий переработки шлифовальных отходов, авторами удалось до-

стичь разделения легирующих элементов и суммы редкоземельных элементов.

В докладе авторами будет представлено более подробное описание всех технологических операций и результаты проведенного исследования.

Список литературы

1. *Формиатная технология переработки отходов производства магнитов Nd-Fe-B* / В.В. Догаев, В.Л. Софронов, А.С. Буйновский и др. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2013. – Т. 56. – № 4/2. – С. 132–139.
2. Макасеев А.Ю. *Переработка металлических отходов производства высокоэнергетических постоянных магнитов фторидным методом*: дис. канд. хим. наук. Северск, 1999. – 242 с.
3. Страшко А.Н. *Переработка шлифотходов производства высокоэнергетических магнитов Nd-Fe-B сернокислотно-оксалатным способом*. Дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук. Томский Политехнический Университет, 2011. – С. 21–31.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ОКСАЛАТА НАТРИЯ ПРИ ОСАДИТЕЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ ВЫДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ

Н. В. Гусев

Научный руководитель – д.х.н., профессор И. И. Жерин

ФГУП «Горно-химический комбинат»

662972, Красноярский край, г. Железногорск, ул. Ленина, д.53

В современной атомной энергетике стал актуален вопрос по созданию технологии переработки и трансмутации долгоживущих актинидов. Основной целью является извлечение америция и нептуния из отработавшего ядерного топлива с последующим включением их в ядерное топливо.

В ФГУП «ГХК» накоплены значительные запасы диоксида плутония энергетического происхождения и отходов от производства МОКС-топлива. Содержащийся в них плутоний-241 в значительной мере распался до америция-241, что делает данные запасы ценным сырьем для наработки америция-241.

Одной из стадий переработки отходов производства является оксалатное осаждение америция. Исходный раствор нейтрализуют до концентрации азотной кислоты менее 63 г/л и вносят реагент-осадитель, в качестве которого выступает щавелевая кислота.

Полученный осадок оксалата америция содержит некоторое количество примесей в виде оксалатов натрия. Данные по зависимости растворимости оксалата натрия невозможно смоделировать с помощью программных средств, их возможно получить лишь практически.

Целью работы являлось проведение исследований по изучению процесса осаждения оксалата натрия в зависимости от концентрации щавелевой и азотной кислот.

Согласно литературным данным [1] полнота осаждения америция зависит от избытка оксалат-иона. Степень осаждения америция более 99 % достигается при избыточной концентрации оксалат-иона не менее 20 г/л. Однако, данные значения степени осаждения справедливы для концентрации азотной кислоты равной 157,5 г/л, при таких значениях содержания азотной кислоты происходит совместное осаждение оксалатов америция и плутония. Увеличение селективности процесса достигается путем снижения концентрации азотной кислоты в системе до значений в диапазоне от 5 до 6 г/л. Для этого проводят предварительную нейтрализацию рабочего раствора раствором гидроксида натрия до необходимых концентраций азотной кислоты, что приводит к увеличению концентрации ионов натрия в системе.

Осаждение оксалата америция проводят с избытком до 20 г/л по щавелевой кислоте, однако заявленной ранее полноты осаждения в 99 % не достигается вследствие образования и осаж-

дения оксалата натрия. Для определения значений растворимости оксалата натрия были проведены две линейки экспериментов.

Первая заключалась в исследовании выделения оксалата натрия в зависимости от остаточной концентрации азотной кислоты при неизменности значений содержания щавелевой кислоты. Исходный раствор с концентрацией азотной кислоты равной 441 г/л нейтрализовали гидроксидом натрия. В результате получали раствор с концентрацией азотной кислоты в диапазоне от 50 до 60 г/л. Далее в систему вносили щавелевую кислоту до достижения концентрации последней в диапазоне от 10 до 26 г/л. Проводили вторую стадию нейтрализации до следующих значений содержания азотной кислоты, г/л: 18; 15; 12; 9; 6; 3; 0,063.

Вторая заключалась в исследовании выделения оксалата натрия в зависимости от концентрации щавелевой кислоты при неизменности

значений содержания азотной кислоты. Исходный раствор с концентрацией азотной кислоты равной 441 г/л нейтрализовали гидроксидом натрия до остаточной концентрации азотной кислоты в диапазоне от 50 до 60 г/л. В полученный раствор вносили щавелевую кислоту до создания следующих концентраций, г/л: 25; 21; 18; 15; 12; 9; 6. Далее проводили вторую стадию нейтрализации до получения остаточного содержания азотной кислоты в диапазоне от 5 до 6 г/л.

Помимо определения значений растворимости оксалата натрия было рассмотрено влагосодержание образовавшихся кристаллов. Для этого была снята и расшифрована дериватограмма полученных кристаллов.

По проведенному исследованию были получены значения растворимости оксалата натрия в системе, состоящей из азотной и щавелевой кислот, а также примерная структурная формула образовавшихся кристаллов.

Список литературы

1. Калыгин В.В. Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2018). – Димитровград : АО «ГНЦ НИИАР», 2019. – 222 с.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

А. А. Дмитриева

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ Н. Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30
aad64@tpu.ru

Изучение механизма фотолиза воздушно-насыщенных водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ представляет интерес по нескольким причинам. Одна из них заключается в том, что $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы являются не токсичными сульфидирующими реагентами. Это свойство позволяет использовать $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при синтезе наночастиц Re_2S_7 , которые находят применение в медицинских целях в качестве лимфотропного препарата [1], а также в промышленности в качестве катализатора селективного гидрирования [2].

В работе [3], посвященной фотохимии водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с использованием наносекундного лазерного импульсного и стационарного фотолиза, было отмечено, что фоторазложение $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов зависит от длины волны облучения и наличия в растворах кисло-

рода. Также определено, что интермедиатами, образующимися при фотораспаде $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов, являются $\text{S}_2\text{O}_3^{\cdot-}$, $\text{SO}_3^{\cdot-}$, $\text{S}^{\cdot-}$ и гидратированный электрон e_{aq}^- .

Ранние исследования позволили выявить, что только кинетическое поведение анион-радикала $\text{S}_2\text{O}_3^{\cdot-}$ зависит от присутствия или отсутствия кислорода в водных растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для объяснения влияния кислорода было предположено образование в растворе ранее неизвестного интермедиата – анион-радикала $\text{S}_2\text{O}_5^{\cdot-}$.

Данная исследовательская работа является продолжением исследований фотолиза водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и посвящена идентификации продуктов, образующихся при УФ-облучении его воздушно-насыщенных водных растворов.

Для проведения фоторазложения готовили растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ч.д.а.) с концентрацией 0,005 М и объемом 250 мл в деионизированной воде, которые затем помещали под УФ-лампу и облучали при комнатной температуре, перемешивая со скоростью 200 об/мин. В качестве источника УФ-излучения использовалась эксимерная лампа KrCl ($\lambda_{\text{макс.}} = 222 \text{ нм}$). На протяжении всего времени фотолиза из емкости с раствором отбирали аликвоты с определенным временным интервалом и анализировали их методами спектрофотометрии и ВЭЖХ.

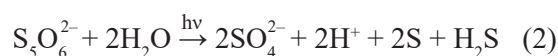
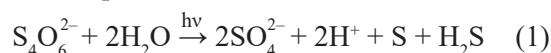
Для идентификации образующихся продуктов фотолиза в водных растворах методом ВЭЖХ использовали время выхода пика, которое сравнивали с временем выхода пика у эталонных веществ. В качестве эталонных веществ использовали $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ и $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$, синтезированные как указано в работах [4, 5], а также $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (Aldrich).

На основании проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Ультрафиолетовое облучение водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с использованием эксимерной лампы KrCl ($\lambda_{\text{макс.}} = 222 \text{ нм}$) приводит к образованию элементарной серы и полисульфат-ионов еще в первые минуты фотолиза. Элементарная сера стабилизируется полисульфат-ионами,

что приводит к образованию гидрозоля, аналогичного золю Раффо. Гидрозоль подвергается УФ-воздействию с момента своего образования, и адсорбированные на поверхности серы полисульфат-ионы подвергаются фотодеградаци. В результате этого процесса, при наличии кислорода воздуха и молекул воды, образуются S , SO_4^{2-} -ионы, H_2S и ионы H^+ .

2. Использование ВЭЖХ для анализа облученного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией 0,005 М было зафиксировано присутствие ионов $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ и $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$, образование которых может происходить по реакциям:



3. Появление H_2S при УФ-облучении водных растворов, содержащих $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы, имеет большое значение для объяснения механизма фотохимического синтеза тиометаллатов и сульфидов редких металлов.

Таким образом, с использованием методов спектрофотометрии, ВЭЖХ и ИК-спектроскопии была проведена идентификация продуктов фотолиза воздушно-насыщенных водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Список литературы

1. Егоров Н.Б., Гусева Д.В. // *Химия высоких энергий*. – 2022. – Т. 56. – № 3. – С. 251–252.
2. Ряшенцева М.А. // *Химия и Жизнь*. – 1982. – № 11. – С. 58–61.
3. Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Isaeva E.A., Egorov N.B. // *Journal of Photochemistry and Photobiology. A. Chemistry*. – 2022. – V. 427. – 113818.
4. Kelly D.P., Wood A.P. // *Methods in Enzymology*. – 1994. – V. 243. – P. 475–501.
5. Schindler M., Couvrat N., Cartigny Y., Brandel C., Coquerel G. // *Chem. Eng. Technol.* – 2019. – V. 42. – № 7. – P. 1446–1451.

ПРИМЕНЕНИЕ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Н. В. Дмитриева

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
nvd9@tpu.ru

При переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ) образуется молибдат циркония $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$. Это соединение в растворах образует

коллоидные взвеси, которые препятствуют проведению последующего экстракционного процесса с целью выделения U и Pu из ОЯТ.

Если предварительно выделить Мо из раствора методом экстракции с применением ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), то $Zr(MoO_4)_2$ не будет образовываться. Изучение условий [1] и выбор схемы извлечения Мо из ОЯТ определяет актуальность работы.

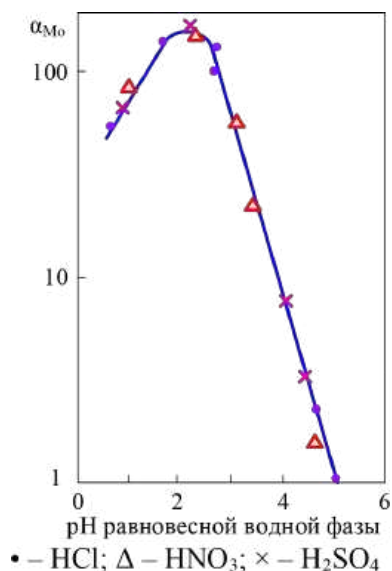
В растворе, образующемся в результате растворения 1 тонны ОЯТ, содержатся целевые компоненты U и Pu (таблица 1). Кроме того, в этом же растворе находится множество продуктов деления (ПД).

Одним из ПД является Мо, который в водных растворах образует коллоидные взвеси и проведение экстракции невозможно.

При проведении исследований изучены условия проведения экстракции Mo^{6+} раствором Д2ЭГФК в керосине из водных растворов HCl, HNO_3 , H_2SO_4 и рассмотрен механизм экстракции. Экстракция Mo^{6+} Д2ЭГФК из слабых кислотных растворов протекает за счет нескольких реакций со сдвигом равновесия в сторону экстрагируемых катионов. Из приведенной на рисунке 1 зависимости α_{Mo} от pH равновесной водной фазы при экстракции 0,1 М Д2ЭГФК из азотно-, серно- и серноокислых растворов, содержащих ~ 1,0 г Мо/л можно сделать вывод о том, что ход кривых в диапазоне pH = 1–5 во всех средах

идентичен, характеризуется максимумом при pH ~ 2 и прямой линией при pH = 3–5.

Для определения формы нахождения Мо в ОФ использовали титрования NaOH. Если Мо находится в ОФ в виде катионов, то NaOH будет расходоваться на перевод MoO_2^{2+} в MoO_4^{-} -ион. По реакции:

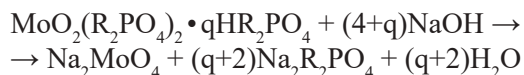


• – HCl; Δ – HNO_3 ; × – H_2SO_4

Рис. 1. Зависимость α_{Mo} от равновесного значения pH

Таблица 1. Состав основных компонентов раствора, полученного при растворении 1 т урана со степенью облучения до 33000 Мвт•сут/т, выдержанного в течение 100 суток

Делящийся и исходный материал	Валентность	Примерная масса	β-активность, Ки	γ-активность, Ки
Уран	6	998 кг	0,6	0,03
Плутоний	4,6	0,8 кг	α-излучатель	
Продукты деления				
Цезий	1	110 г	3000	2300
Стронций	2	40 г	45000	ничтожная
Барий	2	40 г	ничтожная	ничтожная
Иттрий	3	20 г	60000	ничтожная
Лантан	3	40 г	ничтожная	ничтожная
Церий	3, 4	100 г	170000	12000
Празеодим и др. РЗЭ	3	155 г	начиная с Pr 12000	ничтожная
Цирконий	4	115 г	70000	65000
Ниобий	различная	5 г	110000	105000
Молибден	различная	85 г	ничтожная	ничтожная
Технеций	различная	25 г	ничтожная	ничтожная
Рутений	различная	55 г	55000	20000
Родий	различная	12 г	ничтожная	ничтожная
Др. элементы	различная	115 г	1000	–



расходуется дополнительно 2 моля NaOH на 1 моль MoO_2^{2+} .

Список литературы

1. Бусев А.И., Фролкина В.А. // Журнал неорганической химии. – 1969. – Т. XIV. – № 5. – С. 1289–1295.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРА

И. И. Жерин, В. Л. Софронов, С. А. Ткачук

Научный руководитель – д.х.н., профессор ОЯТЦ ИЯТШ И. И. Жерин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
г. Томск

semenaleksandroviht@gmail.com

Фтор является одним из важнейших компонентов в современной химической и ядерной технологии. Применяют фтор в газообразном виде как сырье для получения целевого продукта – гексафторида урана, а также для синтеза различных фторидов. Нередко используют в качестве чистящего агента или газа для процедур травления при производстве жидких кристаллов и полупроводников. Спрос на фтор по всему миру в последние десятилетия находится на достаточно высоком уровне, несмотря на значительные колебания в развитии промышленной ядерной энергетики [1, 2].

В производственных условиях фтор в основном получают электролизом расплава гидрофторида калия, который образуется при насыщении расплава $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ фтороводородом до содержания 37–41 % мас. HF. Наиболее распространены в промышленном производстве электролизеры работающие в среднетемпературном режиме ($\sim 100^\circ\text{C}$) при плотности тока на анодах 0,1–0,2 А/см² и суммарной силе тока до 40 кА [1–4].

В условиях полной концентрации конверсионного передела на площадке АО «СХК» обеспечение устойчивого функционирования и бесперебойной работы электролизного производства фтора является одной из приоритетных задач. Выполнение данной задачи напрямую зависит от множества прямых и косвенных факторов, которые стоит рассматривать как по отдельности, так и в целом.

Подтверждением катионообменного механизма в рассматриваемой области pH является уменьшение кислотности водной фазы после экстракции, происходящее за счет сдвига катионо-анионного равновесия реакции в сторону экстрагируемых катионов.

Выход по фтору (производительность) одного и того же электролизера тем больше, чем выше плотность тока на электродах. На величину плотности тока влияют различные факторы, такие как напряжение, токовая нагрузка, температура, концентрация фтороводорода в элек-

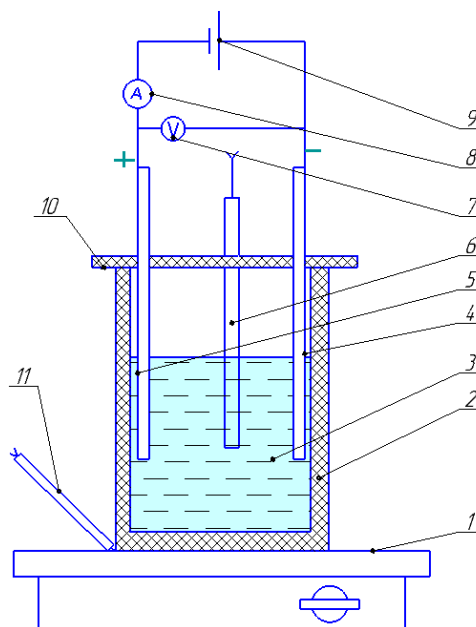


Рис. 1. Схема лабораторной электролизной установки

1 – плитка, 2 – стакан тефлоновый, 3 – расплавленный электролит трифторид калия, 4 – катод из стали Ст3, 5 – анод коксовый, 6 – термометр в электролите, 7 – вольтметр, 8 – амперметр, 9 – источник постоянного тока, 10 – крышка тефлоновая, 11 – термopаpa на плитке

тролите, а также наличие нецелевых примесей различного характера. В процессе работы электролизеров активно выделяется фтор, в среде которого конструкционные материалы корпуса и основных элементов подвергаются коррозии, вследствие чего происходит загрязнение электролита различными элементами (примеси Fe, Ni, Cu, Mg и др.). Присутствие примесей в составе электролита существенно влияет на расход электроэнергии, что сказывается на уменьшении выход фтора и его качестве.

Исследования по влиянию примесей на показатели процесса электролиза проводили на

опытной установке, приведенной на рис. 1. Ввод необходимых количеств железа, никеля и других примесей осуществляли электрохимическим методом с использованием электролита $KF \cdot 2HF$. Определение железа и никеля проводили по фотометрической методике ИА 60-25-040-2011.

Экспериментальным путём установили влияние примесей Fe, Ni, Cu и Mg, а также температуры на вольтамперные (ВА) характеристики процесса получения фтора в лабораторных условиях. Полученные результаты будут представлены в докладе.

Список литературы

1. Рысс И.Г. *Химия фтора и его неорганических соединений*. – М. : ГОСХИМИЗДАТ, 1956. – 718 с.
2. Галкин Н.П. *Технология фтора* / Н.П. Галкин, А.Б. Крутиков. – М. : Атомиздат, 1968. – 188 с.
3. Барабанов В.Г. *Коррозия оборудования в производстве галогенсодержащих веществ*: Справ. изд. / В.Г. Барабанов, Л.П. Лимонова и др. Под ред. д-ра техн. наук Зотикова В.С. – СПб. : ТЕЗА, 1998. – 252 с.
4. Беляев В.М. *Механизм и кинетика электродных процессов при электролизе расплава $KF \cdot nHF$* // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 6. – С. 85–90.

ПЕРЕРАБОТКА ПОДЛОЖЕК ИЗ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ ВОЛЬФРАМА И ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ НИКЕЛИРОВАНИЕМ

И. Д. Жирников, П. С. Щербаков
Научный руководитель – к.б.н., доцент А. С. Сачкова

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
idz5@tpu.ru

Вольфрам – один из самых распространенных материалов, используемых для металлизации керамических изделий, он имеет схожий с кремнием и оксидом алюминия коэффициент теплового расширения, а также мало подвержен электромиграции, что обусловлено его физическими свойствами [1].

Большой интерес представляет переработка бракованных металлокерамических подложек с извлечением ценных компонентов для возвращения их в цикл производства. Металлокерамические подложки представляют из себя корундовое основание с металлизацией из вольфрама с нанесённым на него гальваническим никелем [2].

В нашем исследовании мы предлагаем двухстадийный способ переработки керамических подложек: растворение гальванического никеля

в концентрированной соляной кислоте; растворение вольфрама в аммиачном растворе с использованием в качестве окислителя пероксида водорода в ультразвуковой ванне [3]. Так, при переработке керамических подложек данным методом возможно извлечение никеля в виде оксалата никеля, а также выделение паравольфрамата аммония путём упаривания раствора ротационным испарителем под вакуумом.

Переработку керамических подложек проводили следующим образом. В стеклянный лабораторный стакан № 1 объёмом 600 мл погружались 20 керамических подложек в один слой и приливалась концентрированная соляная кислота до уровня полного покрытия содержимого стакана для растворения нанесённого на подложку гальванического никеля. Растворение производилось на магнитной мешалке (250

об/мин) в течение 8 часов. Раствор приобретал зелёный цвет, вследствие перехода никеля в растворимую соль NiCl_2 . Окончание процесса растворения никеля определялось визуально по исчезновению металлического блеска на контактах. Затем разделение раствора и подложек осуществлялось путём слива первого в лабораторный стеклянный стакан № 2 объёмом 600 мл с последующей промывкой подложек дистиллированной водой в стакане № 1. Промывной раствор сливался в стакан № 2.

В стакан № 1 приливались 100 мл 25 % раствора NH_4OH и 30 мл 35 % раствора H_2O_2 . Далее этот стакан погружается в ультразвуковую ванну. После чего включали ультразвук с частотой 40 кГц и обрабатывали раствор в течение 15 минут для инициации реакции растворения вольфрама. В процессе растворения вольфрама каждые два часа добавляли 30 мл раствора H_2O_2 и включали ультразвук на 15 минут. Длительность процесса растворения составляла 12 часов. По завершении процесса растворения раствор сливали в лабораторный стеклянный стакан № 3 объёмом 2 л. Подложки в стакане № 1 промывались дистиллированной водой и утилизировались. Промывной раствор сливался в стакан № 3. В связи с очень малым содержанием вольфрама

и никеля на поверхности подложек проводили растворение 4-х новых порций подложек, после чего полученные растворы сливались в стакан № 3 и направлялись на упаривание. Упаривали раствор в ротационном испарителе под вакуумом до появления тонкого слоя кристаллов паравольфрамата аммония. Собранный в стакане № 2 никельсодержащий раствор направлялся на осаждение оксалата никеля 15 % раствором щавелевой кислоты, подогретым до 50 °С. Объём раствора щавелевой кислоты – 20 мл.

Полученный паравольфраMAT аммония представляют собой кристаллы белого цвета. Средняя потеря массы подложки после обработки в соляной кислоте составила – 11,7 мкг, после обработки подложек в аммиаке – 11,5 мкг.

По результатам исследований была выявлена возможность переработки металлокерамических подложек в два этапа:

1) растворение гальванического никеля концентрированной соляной кислотой с последующим получением оксалата никеля; 2) растворение металлического вольфрама в аммиачном растворе с использованием в качестве окислителя пероксида водорода в ультразвуковой ванне с последующим получением паравольфрамата аммония.

Список литературы

1. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.
2. Белинская Г.В., Харитонов Ф.Я., Смирнова Е.П., Костюков Н.С. Металлизация и пайка оксидной керамики. Препринт. Амур-
3. КНИИ ДВО АН СССР. – Владивосток ДВО АН СССР. – 1988. – 69 с.
4. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. – М.: Наука, 1976. – 83 с.

ВЛИЯНИЕ ОПРЕДЕЛЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА «Hydrogen Decrepitation» НА СВОЙСТВА РЕЦИКЛИРУЕМЫХ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ РЗМ–Fe–В

Д. В. Зайцев, Д. В. Болдышев, М. И. Шачнева, Д. К. Грачева, И. К. Кикенина
Научный руководитель – инженер исследователь Е. К. Грачев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, г. Северск, Томская обл., пр. Коммунистический, 65
sumpron@yandex.ru

В настоящее время магнитная промышленность неуклонно развивается, что создает ряд проблем для производителей магнитной продукции. Так, например, круг применения магнитных сплавов на основе системы РЗМ–Fe–В ежегодно расширяется. Кроме того, экспорт магнитов из Китая на сегодняшний день для многих

стран затруднителен в силу их специфической политики. В связи с этим появляется потребность в отлаженной технологии «рециклирования» отработавших магнитов, однако на данный момент такой переработке подвергается менее 1 % вторичных магнитных сплавов [1].

Основными методами «рециклирования» вторичных магнитных сплавов на текущий момент являются методы разделения и выделения индивидуальных компонентов и метод, основанный на процессах порошковой металлургии, получивший название «от магнита к магниту». Одним из технологических процессов, реализующих последний метод, является процесс водородного охрупчивания (HD – Hydrogen Decrepitation). Другой вариант основывается на процессах гидрирования, диспропорционирования, десорбции и рекомбинации (по первым буквам процессов HDDR – hydrogenation, disproportionation, desorbition и recombination).

Необходимо отметить, что второй вариант реализации метода «от магнита к магниту», процесс HDDR, может быть дешевле в сравнении с процессом HD, однако, как показывают другие исследования [2], переработка посредством HDDR уступает классическому гидрированию в силу того, что такой процесс требует более высоких температур, протекает дольше и, кроме того, получаемый продукт в виде металлических порошков имеет предрасположенность к очень быстрому окислению на воздухе. Таким образом, такая переработка магнитных сплавов обеспечивает более низкие магнитные свойства [3].

Поэтому, для исследования был выбран метод водородного охрупчивания HD, как один из основных процессов рециклирования магнитных сплавов на основе системы РЗМ–Fe–В. В результате водородного охрупчивания магнитного сплава образуется порошок гидридов, который отправляется на тонкий помол с помощью планетарной шаровой мельницы, после чего,

подвергаясь прессованию, спеканию, механической обработке и намагничиванию на выходе получается готовый магнит с высокими магнитными свойствами.

В ходе проведенных экспериментов исследовательской группой были рассмотрены различные режимы водородного охрупчивания. Так, рассмотрены влияние температуры, влияние давления водорода в реакторе, влияние массы образцов магнитного сплава и влияние вакуумной термообработки на процесс гидрирования.

По результатам проведенных опытов исследовательской группой предложена принципиально новая технологическая схема процесса рециклирования вторичных магнитов, включающая в себя процессы пескоструйной обработки образцов магнитных сплавов, их травления и последующей термообработки с поэтапной выдержкой в вакууме. На основе такого подхода получены уникальные результаты процесса водородного охрупчивания.

В докладе авторами будут представлены данные о процессе водородного охрупчивания магнитных сплавов на основе системы РЗМ–Fe–В с применением различных режимов (различные температуры, давление, масса, термообработка, травление), а также обоснован подбор оптимального режима для получения порошков магнитов для последующего их прессования, спекания и, в конечном счете, получения готового продукта – магнита с высокими магнитными характеристиками. Также, будут представлены магнитные характеристики «рециклированных» магнитов.

Список литературы

1. Binnemans K. et al // *Journal of Cleaner Production*. – 2013. – 51. 1–22.
2. Васильев А.Г. // *Физика и техника высоких давлений*. – 2012. – 22. – 65–71.
3. Manlong Xia, Asger B. Abrahamsen, Christian R.H. Bahl, Badrinath Veluri, Allan I. Søgaard, Poul Bøjsøe // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – 441. – 55–61.

К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАБОТКЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЗОЛ ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА МУРМАНСКОЙ ТЭС

Д. Ю. Кашеков, К. В. Гончаров, Т. В. Олюнина, Г. Б. Садыхов, В. Б. Смирнова

Научный руководитель – д.т.н., заведующий лабораторией № 1 Г. Б. Садыхов

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

deniskashekov@mail.ru

При переработке нефти ванадий и никель накапливаются в мазуте, при сжигании которого образуется значительное количество ванадийсодержащих зол [1]. В настоящее время Мурманская область является единственным мазутозависимым регионом России. На Мурманской ТЭС образуется более 260 т зол в год с содержанием V_2O_5 5 % и более [2]. При этом ванадий в золах частично находится в растворимой форме, что представляет серьезную экологическую угрозу для грунтовых вод и водоемов города. Ранее были проведены исследования по золе от сжигания мазута, результаты которых показали потенциал золы как источника ванадия и никеля [3, 4]. Данная статья посвящена переработке золошлама Мурманской ТЭЦ.

Химический состав золошлама, %: 9,62 V_2O_5 , 2,72 NiO, 45,12 Fe_2O_3 , 5,38 P_2O_5 , 2,53 CaO, 2,44 SiO_2 , 1,89 Al_2O_3 , 1,36 MgO, 0,32 MnO, 0,23 SO_3 , 0,17 Na_2O , 0,1 K_2O , 0,61 др., 27,6 ППП. Схема эксперимента включала окислительный обжиг шихты с последующим водным выщелачиванием огарка. Остаток после водного выщелачивания подвергался выщелачиванию 3 % серной кислотой.

На рис. 1 представлено влияние температуры окислительного обжига, которая составляла 750–900 °С и при 24 % и 30 % добавках карбоната натрия. Показано, при 24 % Na_2CO_3 степень извлечения V_2O_5 на водном выщелачивании растёт с 70,6 % до 92,0 %, а общее извлечение V_2O_5 составляет 77,1 %–96,8 %. При 30 % Na_2CO_3 степень извлечения V_2O_5 составляет 73,9–88,11 %, общее извлечение V_2O_5 – 82,2–95,1 %. Таким образом, наибольшее значение степени извлечения на водном выщелачивании достигается при температуре 900 °С и 24 % добавке Na_2CO_3 и составляет 92,0 %.

Из водного раствора, полученного в наилучших условиях, было проведено осаждение ванадатов аммония. В результате был получен осадок V_2O_5 следующего состава, %: 98,5 V_2O_5 , 0,7 Na_2O , 0,44 P_2O_5 , 0,16 Fe_2O_3 , 0,1 MoO₃, 0,1 др.

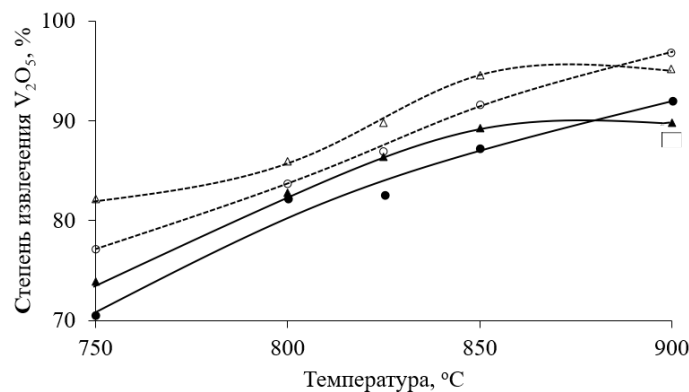


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ванадия от добавки карбоната натрия, где: (1,1') – соответственно водное и общее извлечение V_2O_5 при 24 % Na_2CO_3 , (2,2') – соответственно водное и общее извлечение V_2O_5 при 30 % Na_2CO_3

Список литературы

1. Шпирт М.Я., Хаджиев С.Н. // Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М. : Наука, 2012. – 219 с.
2. Годовой отчёт Мурманской ТЭЦ за 2018 год. // www.murmantec.com URL: https://www.murmantec.com/investors/reports_1 (дата обращения: 29.08.2020).

3. Kashekov D.Yu, Goncharov K.V., Sadykhov G.B., Olyunina T.V. Processing of fuel oil ash from thermal power plant with extraction of vanadium and nickel // *Non-ferrous Metals*. – V. 48. – Iss. 1. – 2020. – Pages 3–7.
4. Пат. №2775452 Российская Федерация, МПК C22B 34/22. Способ извлечения ванадия из зол ТЭС от сжигания мазута. /

Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы, Гончаров Константин Васильевич, Кашеков Денис Юрьевич: Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук. – № 2775452; Заявл 29.12.2021; опубл. 01.07.2022, бюл. № 19.

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НАФТЕНЫМИ КИСЛОТАМИ

Б. Т. Киеу, Г. Е. Силин

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. А. Карелин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
bachthuan@tpu.ru*

Для разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) используют различные фосфорсодержащие экстрагенты, третичные и четвертичные амины, сульфоксиды, карбоновые кислоты и др. Карбоновые кислоты, относящиеся к классу жидких катионитов, являются эффективными экстрагентами. В [1] описана экстракция РЗЭ нафтенной и монокарбоновой кислотами с различными углеводородными заместителями. В тоже время не определены константы экстракции (K_{ex}) и коэффициенты разделения (β) процесса экстракции РЗЭ и Y карбоновыми кислотами.

При проведении исследований по экстракции равные объемы водной и органической фаз перемешивали в течение пяти минут при 25 ± 1 °С. Фазы отстаивали и после их расслаивания брали пробы на анализ водного рафината. Концентрации в пробах определяли титрованием стандартным раствором ЭДТА с ксиленоловым оранжевым. По разности концентраций РЗЭ и Y в исходном растворе и в рафинате определяли их концентрацию органической фазе. Для определения pH использовали цифровой pH-метр иономер-320. Определение проводили в двух параллельных пробах.

Зависимости степени экстракции от pH раствора при экстракции La, Ce, Y и Nd из нитратных сред нафтенной кислотой представлены на рис. 1. Степень извлечения ионов РЗЭ возрастает с увеличением pH среды. С увеличением порядкового номера РЗЭ его степень экстракции возрастает в ряду: $La < Ce < Nd$. Экстрагируемость Y относительно легких РЗЭ (La, Ce, Nd)

нафтенной кислотой определяется строением его электронной оболочки. Из-за того, что у Y нет f-орбитали, то его экстрагируемость хуже или сравнима с экстракцией более легких РЗЭ.

При экстракции 0,5 М нафтенной кислотой достигается высокая степень извлечения РЗЭ (не менее 85 %). В карбоновых кислотах катион H^+ пространственно заслонен, поэтому степень экстракции уменьшается от тяжелых к легким РЗЭ и Y. Для оценки пространственной заслоненности применяют параметр E_s :

$$E_s = \frac{\log K_{ex} + 6,25r + 4,54}{-1,33r + 0,47}$$

являющийся мерой пространственного заслонения, создаваемого за счет введения объемных групп, близких к функциональной группе в молекулах экстрагента. E_s для нафтенных кислот составляет 1,35.

На рис. 2 показана зависимость E_s от $\Delta pH_{0,5}$ (разность между pH полуэкстракции для двух ионов металлов) для пары La–Y.

$\Delta pH_{0,5}$ La–Y увеличивается линейно с увеличением пространственной заслоненности. Для Ce и Nd с увеличением E_s значение $\Delta pH_{0,5}$ для извлечения Y смещается в сторону тяжелого РЗЭ (Nd). Выравнивание разделения между этими металлами наблюдается и при больших значениях E_s . Поведение Y с карбоновыми кислотами представляет интерес при выделении иттрия из смеси РЗЭ.

Таким образом с помощью нафтенной кислоты можно и отделить Y от РЗЭ и разделить РЗЭ на легкую и тяжелую группы.

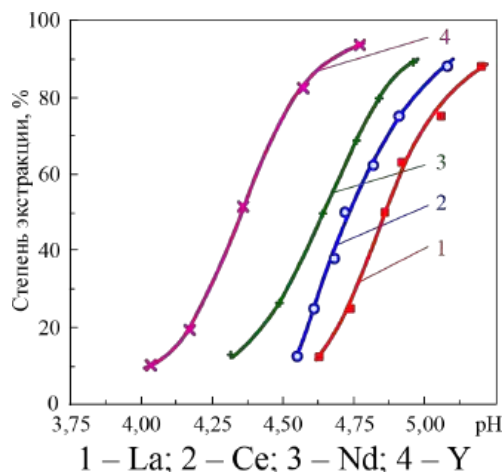


Рис. 1. Зависимость степени извлечения РЗЭ и Y от pH среды из 0,05 М нитратных растворов 0,50 М нафтенной кислоты в бензине галоша

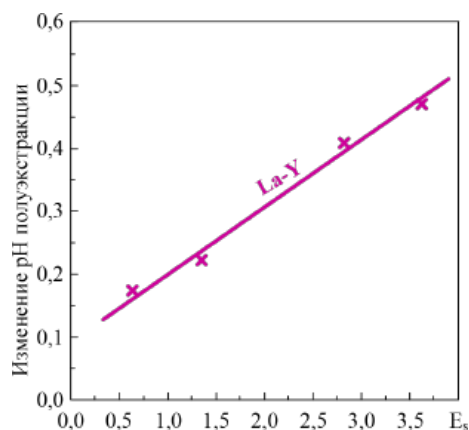


Рис. 2. Зависимость pH полуэкстракции для пары La-Y от пространственного заслонения в карбоновых кислотах

Список литературы

1. Du Preez A.C., Preston J.S. // *Solvent extraction and ion exchange*. – 1992. – V. 10. – № 2. – P. 207–230.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОСТНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПИРОХИМИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА ОДЭК АО «СХК»

И. К. Кикенина¹, Д. К. Грачева¹, М. И. Якубова¹, В. М. Илекис¹, М. А. Черников²
 Научный руководитель – инженер-исследователь Е. К. Грачев¹

¹Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
 636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65

²Высокотехнологический научно-исследовательский институт
 неорганических материалов им. А. А. Бочвара
 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а
 irinakikenina@gmail.com

В настоящее время на территории ЗАТО Северск реализуется проект «Прорыв» на опытно-демонстрационном энергетическом комплексе (ОДЭК), назначением которого является создание технологической платформы на базе замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) с использованием реакторов на быстрых нейтронах. В рамках проекта преследуются следующие цели: отработка технологии замыкания ядерного топливного цикла, нераспространение оружейного плутония, приближение к радиационно-эквивалентному захоронению радиоактивных отходов (РАО). Быстрое развитие ядерной энергетики также сопровождается прогрессом в области нормализации радиационной обстановки, одним из средств которого является дезактивация.

ОДЭК состоит из трех модулей: фабрики-рефабрикации, реакторный модуль, и модуль переработки. На модуле переработки будет реализована схема «ПИРО-ГИДРО-металлургической» переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Особенность ОЯТ заключается в том, что оно имеет высокий радиационный фон из-за большого количества плутония, трансурановых элементов (Am, Cm) и большого количества осколков деления. Среди трех модулей именно оборудование модуля переработки будет в наибольшей степени подвергаться воздействию высокого уровня ионизирующего излучения и постоянному контакту с радионуклидами. При этом следствием будет не только радиолит, а также загрязнение рабочего оборудования, но и протекание иных физико-химических процес-

сов при реагировании конструкционных материалов с компонентами отработавшего ядерного топлива.

Эффективным способом удаления различных радиоактивных загрязнений является процесс жидкостной дезактивации поверхностей, подвергшихся загрязнению, в той или иной степени. В частых случаях радиоактивные загрязнения могут диффундировать в металл, тогда задачей дезактивации также является удаление поверхностных слоев металла. Исходя из вида загрязнения, дезактивирующий раствор должен предотвращать повторную сорбцию радиоактивных веществ поверхностью и полностью переводить их в раствор [1].

Научной группе Северского технологического института НИЯУ МИФИ от ВНИИНМ им. А. А. Бочвара, была поставлена задача по имитации процесса дезактивации технологического оборудования пирохимического передела и исследованию влияния дезактивации на удаление прочнофиксированных загрязнений (радиоактивные вещества, хемосорбированные или входящие в кристаллическую решетку).

Механизм переработки отработавшего ядерного топлива находится на стадии изучения, так как ранее в мире не проводились подобные

практические работы и не реализовывались в промышленном масштабе. Поэтому первоначальной задачей является отработка процесса дезактивации оборудования пирохимического передела, например, ванн электролизеров после взаимодействия с жидкими расплавами солей и ОЯТ.

Решение данной задачи требует воссоздания предполагаемых видов радиоактивного загрязнения после переработки ОЯТ. Для этого была определена последовательность действий изучения и отработки процесса дезактивации:

- 1) выдержка имитаторов конструкционных материалов электролизеров из никелевых сталей в солевых расплавах $KCl-LiCl$ при разных температурных режимах;
- 2) загрязнение материала урановыми соединениями и имитаторами осколков деления;
- 3) проведение процесса жидкостной дезактивации.

В докладе будут рассмотрены основные результаты исследования влияния жидкостной дезактивации на удаление прочнофиксированных загрязнений с конструкционных материалов оборудования пирохимического передела ОДЭК.

Список литературы

1. Амелогова Н.И. Дезактивация в ядерной энергетике. – М. : Энергоиздат, 1982. – 256 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО СТОЛА ДЛЯ ДООБОГАЩЕНИЯ И СНИЖЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ ИЛЬМЕНИТОВОГО И ЦИРКОНиеВОГО КОНЦЕНТРАТОВ ТУГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. А. Колесникова

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ А. С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

aak277@tpu.ru

Минеральный состав и физические свойства ильменит-титаномагнетитовых руд отличаются незначительно, поэтому для разделения пород применяют несколько (чаще 3–4) методов обогащения [1]: гравитационные, магнитные, флотационные, электрические. Для качественного разделения необходимо определить, какие

методы целесообразно использовать для определенной руды.

Плотности составляющих ильменитового и циркониевого концентрата отличаются, поэтому возможно применение такого гравитационного метода обогащения как обогащение на концентрационных столах, основанное на разделении

полезных ископаемых по их плотности в водной среде, текущей по наклонной плоскости. На концентрационном столе одновременно осуществляются несколько процессов [2]: расслоение минеральных зерен по их крупности и удельным весам; разрыхление всей массы минеральных зерен и выборочное перемещение расслоившейся массы зерен минералов по поверхности деки в различных направлениях с разными скоростями в зависимости от плотности зерен.

В работе используется концентрационный стол СКЛ-2.00.00.000 ТО. Изменяя такие параметры как число ходов и длину хода деки, напор воды, углы поперечного и продольного наклона; возможно осуществить разделения минералов по плотности, так как самым плотным является монацит.

Ильменитовый и цирконовый концентрат Туганского месторождения имеет максимальную крупность 0,1 мм [3], из чего следует, что длина хода деки составляет 10 мм, число ходов в минуту 396, угол поперечного наклона деки 1–2,5° [2].

Микроскопические исследования (рисунок 1) проведены с помощью сканирующего (растровый) электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA и картирование поверхности показывают, что торий распределяется не равномерно по частичкам концентрата, соответственно минерал монацит присутствует в разных концентрациях в разных частичках.

Неравномерность распределения монацита, в том числе вкрапление в зерна других минералов предполагает различие в плотностях частиц, следовательно, можно их разделить с помощью концентрационного стола путем подбора параметров работы.

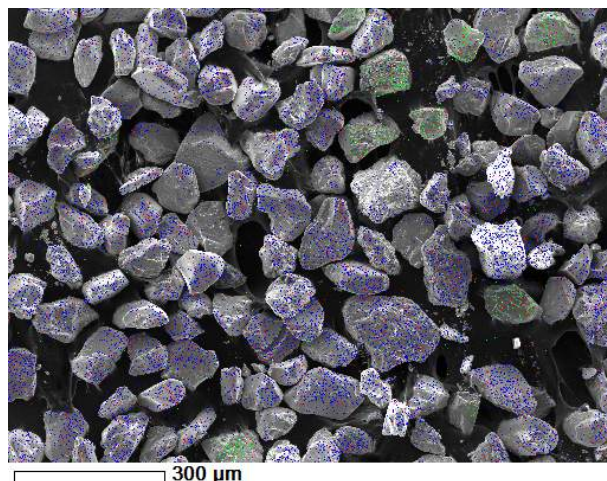


Рис. 1. Микрофотография ильменитового концентрата

Таблица 1. Плотность минералов ильменитсодержащих руд Туганского месторождения [1]

Минералы	Циркон	Ильменит	Монацит
Истинная плотность, кг/м ³	4600	4680	4800

Список литературы

1. Пелевин А.Е., Шигаева В.Н., Водовозов К.А. Совершенствование схем обогащения ильменит-титаномагнетитовых и гематит-магнетитовых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 12–1. – С. 106–119.
2. Исаев И.Н. Концентрационные столы. Государственное научно-техническое издательство по горному делу, 1962. – 99 с.
3. Каталог продукции ТГОК «Ильменит» РО-САТОМ. – URL: <https://www.ilmenite.ru>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ МЕДИ ВО ФТОРКУПРАТЕ КАЛИЯ

Д. Е. Конюхов, В. В. Овчинников, С. П. Журавков
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ ТПУ В. В. Шагалов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
dek21@tpu.ru

Гексафторкупрат калия K_3CuF_6 соединение, которое может найти применение в различных областях науки и промышленности. K_3CuF_6 мо-

жет служить источником элементного фтора, использоваться как фторирующий агент в орга-

ническом синтезе или использоваться в качестве сильного окислителя.

Синтез K_3CuF_6 проводился путем фторирования смеси KCl и $CuSO_4$ (1,4:1) при 250 °C в медных лодочках [1], которые помещались в трубчатую печь фторирования. Изначально продукт реакции изменял свой цвет на светло-зеленый [2], что соответствует литературным данным, однако при продолжении эксперимента продукт становился темно-коричневым, а при отключении нагрева и снижении температуры до комнатной в атмосфере фтора, продукт менял свой цвет на красный. Данные изменения свидетельствуют о протекании неизвестных процессов и состав продукта может отличаться от теоретически заявленного, а формула K_3CuF_6 считается условным обозначением соединения и не говорит о точном его составе, поэтому необходимо проведение анализов полученных соединений.

В первую очередь был проведен термический анализ изначально полученного порошка зеленого цвета. Полученная термогравиметрическая кривая дает неоднозначные результаты: при нагреве пробы K_3CuF_6 от 150 до 750 °C можно наблюдать 2 изгиба, суммарная потеря массы на которых $\approx 12\%$, что соответствует потере фтора при разложении K_3CuF_6 , либо потере HF , который поступает вместе с анодным газом и может сорбироваться на фториде калия, как на промежуточном соединении.

Так как наибольший интерес в «купрате» представляет медь, которая может принимать степени окисления от +1 до +4, необходимо в первую очередь провести анализ на общее ее содержание, а также анализ на содержание меди в не свойственных для нее степенях окисления +3 и +4. Наличие изменений содержания меди

в высших степенях окисления в продуктах разного цвета сможет частично сформировать представление о процессах, протекающих при фторировании в различных условиях.

Для определения общего количества меди было использовано йодометрическое титрование. Навеска пробы растворялась в серной кислоте, смешивалась с избытком йодида калия, а йод, выделившийся в ходе реакции, титровали раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Данный анализ оказался необходим потому, что в продукт при фторировании попадал «нагар», образующийся на стенках медной лодочки.

Определение содержания Cu^{3+} осложнено тем, что анализируемый продукт при попадании в водные растворы, разлагает воду. Отобранную пробу гидролизovali в специальном герметичном сосуде с помощью избытка раствора $FeCl_2$, часть железа окислялась до Fe^{3+} , а избыток железа 2+ титровали 0,1 н раствором перманганата калия. Результаты определения общего количества меди и меди 3+ представлены в таблице 1.

Низкие содержания трехвалентной меди во фторкупратах можно объяснить недостатком калия, как реагента. Также исходя из полученных данных можно утверждать, что продукт красного цвета содержит наибольшее количество Cu^{3+} . Если учесть то, что синтез красного продукта проходит при температурах, близких к комнатным, а при нагреве до температуры 250 °C фторкупрат становится коричневым, после чего прекращает менять цвет, то можно предположить, что при нагреве в среде фтора устанавливается равновесие между прямой реакцией синтеза фторкупрата и обратной реакцией его термического разложения.

Таблица 1. Исследование содержания валентных форм меди во фторкупратах различного цвета

Цвет соединения	Зеленый	Коричневый	Красный
Масса пробы, г	1,6764	1,2040	0,7996
Масса Cu^{2+} , г	0,4096	0,2942	0,1954
Масса Cu^{3+} , г	0,1228	0,1158	0,1346
Доля Cu^{3+} , %	29,98	39,37	68,89

Список литературы

1. Lux H., Brauer G. *Handbook of preparative inorganic chemistry*. – London : Academic press inc., 1963. – 1906 p.
2. Hoppe R., Wingefeld G. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1984. – V. 519. – № 12. – P. 195–203.

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА ГАЛЛИЯ

А. Я. Кочеткова, А. М. Маматова

Научный руководитель – к.т.н., доцент отделения ядерно-топливного цикла Л.А. Леонова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет

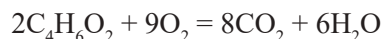
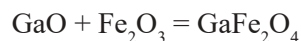
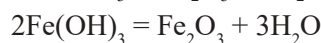
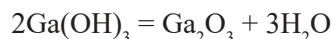
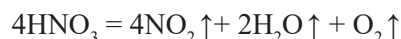
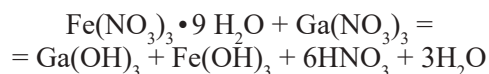
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

ayk42@tpu.ru

По данным Минздрава России рак занимает третье место по заболеваемости населения социально значимыми болезнями. Для лечения рака в настоящее время используются различные методы, такие как химиотерапия, оперативное вмешательство, лучевая терапия и др. Однако существует вид лечения, который на практике еще не нашел применения – онкологическая гипертермия. Гипертермия характеризуется повышением температуры раковых клеток до 45 °С, благодаря чему они разрушаются, не вызывая повреждения здоровых тканей [1]. Повышение температуры вызывается действием переменного магнитного поля на ферромагнитные препараты, которые избирательно накапливаются в злокачественных клетках. Наиболее высокими магнитными свойствами обладают ферриты со структурой шпинели, которые отвечают формуле $MeFe_2O_4$, где Me – катион двухвалентного металла [2], поэтому целью данного исследования стал синтез таких структур шпинели. В качестве металла было предложено использовать галлий, так как он уже нашел применение в медицине.

Синтез был проведен по методике, описанной в [3]. В рамках исследования была проведена серия экспериментов при различных соотношениях Fe:Ga (1:1; 2:1 и 2,5:1). Так как галлий в феррите должен иметь степень окисления +2, было необходимо в ходе процесса восстановить

галлий. Поэтому согласно [4] в качестве восстановителя был выбран этиленгликоль. В ходе исследования были составлены вероятностные реакции протекающих процессов:



В результате синтеза были получены частицы, которые проявляют магнитный отклик при воздействии внешнего поля. Стоит отметить, что с увеличением соотношения Fe:Ga усиливается отклик на магнит.

Полученные материалы были исследованы рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре XRD-700S в научно-образовательном инновационном центре ТПУ «Наноматериалы и нанотехнологии» (рисунок 1). По результатам расшифровки дифрактограммы был сделан вывод, что в полученных образцах основная фаза – $Fe_{1,9}Ga_{1,1}O_4$, что подтверждает образование структуры феррита галлия.

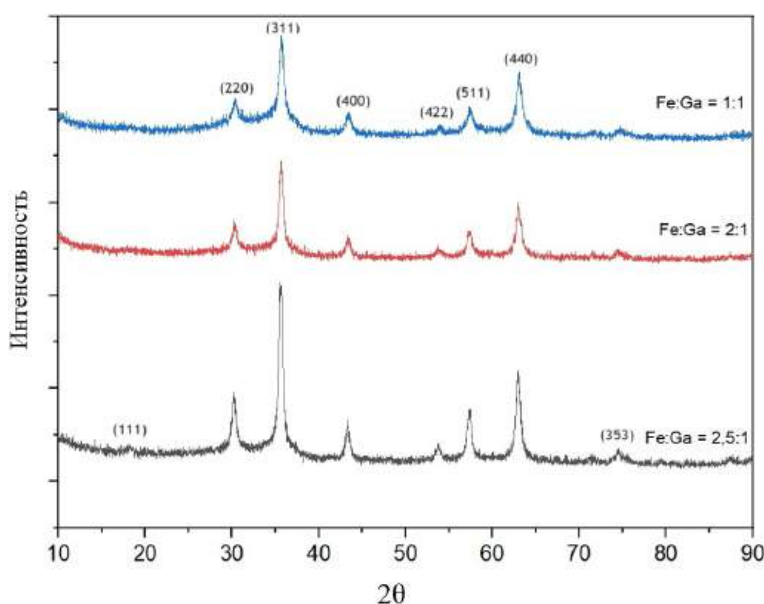


Рис. 1. Дифрактограмма РФА образцов

Список литературы

1. Кравец С.Л. Большая российская энциклопедия. – М. : Большая российская энциклопедия, 2001. – 367с.
2. Куневич А.В., Подольский А.В., Сидоров И.Н. Ферриты. Энциклопедический справочник. – С.-П. : ЛИК, 2004. – 361 с.
3. Sánchez J., Cortés-Hernández D.A., Escobedo-Bocardo J.C. // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2014. – V. 25. – № 10. – P. 2237–2242.
4. Fiervet F., Ammar-Merah S., Brayner R. // *The Royal society of chemistry*. – 2018. – V. 47. – № 14. – P. 5187–5233.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТИЕВОЙ ПРОДУКЦИИ, ЛЕГИРОВАННОЙ НАТРИЕМ

М. Я. Кузин^{1,2}, С. В. Шемякин²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
myk6@tpu.ru

²ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»
г. Новосибирск, ул. Богдана Хмельницкого, 94

В рамках импортозамещения в России реализуются проекты по созданию технологий производства н-бутил лития, используемого в качестве катализатора при производстве каучуков и резины. Одним из компонентов, используемых в качестве сырья для производства н-бутил лития, является металлический литий катализаторного сорта с содержанием натрия до нескольких процентов [1].

ПАО «НЗХК» является лидером в России по производству металлического лития, и, соответственно, на предприятие поступили запросы по предоставлению опытных образцов лития металлического с повышенным содержанием натрия. Ранее на заводе выпускали литий с содержанием натрия до 0,4 % методом электролиза [2], более высокое содержание легирующей добавки данная технология не обеспечивает.

Для изготовления образцов и последующего массового выпуска готовой продукции необходимо было в сжатые сроки разработать технологию изготовления металлического лития, легированного натрием с содержанием до 2 %.

Была разработана технология получения секторных и цилиндрических слитков лития металлического с повышенным содержанием

натрия, а также гранул, изготавливаемых из цилиндрических слитков методом экструзии.

В докладе представлены этапы разработки технологии изготовления изделий из лития с повышенным содержанием натрия. Выбраны и обоснованы способы изготовления секторных и цилиндрических слитков, разработана технологическая оснастка для ведения техпроцесса и подтверждены качественные показатели получаемой продукции, в т.ч. равномерность распределения натрия по объёму слитков [3, 4]. Изготовлены для российских и зарубежных заказчиков образцы литиевой продукции в виде секторных слитков и в виде гранул с различным содержанием натрия. Разработана и испытана упаковка для массового выпуска металлического лития в виде гранул.

По результатам работ проведена постановка на производство технологии изготовления секторных слитков с повышенным содержанием натрия, что позволило выполнить контрактные обязательства в рамках ГОЗ на поставку партии данной продукции.

Также проведена постановка на производство технологии изготовления литиевых гранул с повышенным содержанием натрия 1,4–1,8 % размером D6×12 мм

Список литературы

1. Шамрай Ф.И. Литий и его сплавы. – М. Изд-во АН СССР, 1952. – 284 с.
2. Делимарский Ю.К., Марков Б.Ф. Электрохимия расплавленных солей. – М. Металлургиздат, 1960. – 326 с.

3. Шемякин С.В., Кузин М.Я. Техническое со-
общение по изготовлению цилиндрических
слитков литья металлического с содер-
жанием натрия 1,2–2 %. от 02.06.2023. –
№ 21/06/20657-ВК. – 8 с.

4. Шемякин С.В., Кузин М.Я. Техническое со-
общение об изготовлении опытной партии
секторных слитков с повышенным содержа-
нием натрия от 04.08.2022 г. № 21/06/26349-
ВК. – 7 с.

ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ И ДЗЕТА ПОТЕНЦИАЛА В ПРОЦЕССЕ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРРЕНАТ И ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ

А. В. Куликова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
avk256@tpu.ru

Наночастицы Re_2S_7 используются в ядерной медицине в качестве носителей радионуклидов в технике интероперационной визуализации при лечении онкологических заболеваний. Re_2S_7 можно синтезировать по обменным реакциям перрената с тиосульфатом или сульфидами в кислой среде [1]. К недостаткам эти двух методов относится накопление элементарной серы как побочного продукта и синтез в кислой среде [2].

Фотохимический способ синтеза наночастиц Re_2S_7 предоставит возможность получать наночастицы Re_2S_7 в нейтральной среде и без образования серы в качестве побочного продукта. Преимущества данного метода позволят упростить технологию получения наночастиц Re_2S_7 , увеличить выход и синтезировать одновременно большое количество целевого компонента.

Целью данной работы было исследование изменения диаметров наночастиц и дзета потенциала в процессе фотолиза растворов, содержащих перренат и тиосульфат натрия, без добавления и с добавлением фосфатного буферного раствора.

Приготовление исследуемых растворов осуществлялось по следующей схеме: производилось смешение 0,096 М раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,008 М раствора перрената натрия NaReO_4 . Для первого и второго исследуемых растворов, содержащих перренат и тиосульфат натрия, использовались в качестве растворителей дистиллированная вода и фосфатный буферный раствор соответственно.

Для фотолиза исследуемых растворов использовалась эксимерная лампа KrCl ($\lambda = 222$ нм). Измерения осуществлялись с по-

мощью анализатора DelsaMax PRO, в котором для определения размера частиц используется динамическое рассеяние света (Dynamic Light Scattering, DLS), а для определения электрокинетического потенциала (дзета потенциал) используется фазовый анализ рассеяния света (Phase Analysis Light Scatter, PALS). Все измерения проводили при температуре 25 °С, угол рассеяния 90°.

Перед измерением гидродинамических диаметров фотолит без добавления буферного раствора и фотолит с добавлением фосфатного буферного раствора разбавляли в 10 и 25 раз соответственно, так как детектирование частиц под углом рассеяния 90° используется только для разбавленных образцов. Измерение дзета потенциала проводили без разбавления образца, чтобы избежать любых изменений в распределении размеров частиц или в заряде поверхности. Измерения диаметров частиц проводили в полистирольной кювете, а измерение дзета потенциала – в проточной кювете.

Для воспроизводимости результатов распределения частиц в каждом растворе рассеяние света измеряли не менее трех раз с 10 накоплениями при каждом измерении. Таким образом, полученные данные гидродинамических диаметров были средним арифметическим 30–40 измерений. Экспериментальные значения дзета потенциала были усредненными значениями трех измерений, каждое из которых было получено в результате накопления сигнала в течение 15 с.

При анализе экспериментальных данных, полученных при измерении диаметров частиц, было выявлено, что для исследуемых растворов

характерно неполное разделение пиков диаметров для времени фотолиза 50 и 170 минут. При этом не наблюдается определенной закономерности влияния добавления фосфатного буферного раствора на изменение диаметров частиц.

Значение дзета потенциала с добавлением фосфатного буферного раствора больше по абсолютной величине до времени фотолиза 350 минут. Затем наблюдается увеличение дзета потенциала для раствора без добавления фосфатного буферного раствора.

Таким образом, добавление фосфатного буферного раствора не влияет на изменение диаметров частиц Re_2S_7 . Агрегативная устойчивость исследуемого раствора после добавления фосфатного буферного раствора сначала увеличивается, но после времени фотолиза 350 минут уменьшается. При этом происходит увеличение агрегативной устойчивости раствора без добавления фосфатного буфера после времени фотолиза 300 минут.

Список литературы

1. Гуревич П.А., Билялова Г.А., Богородская М.А. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 14. – С. 30–34.
2. Билялова Г.А., Кузнеценкова Н.С., Богородская М.А. // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21. – № 8. – С. 9–13.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ВСКРЫТИЯ ЦИРКОНИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА РАСПЛАВОМ ГИДРОДИФТОРИДА АММОНИЯ

А. А. Миклашевич, А. А. Смороков

Научный руководитель – старший преподаватель ОЯТЦ А. А. Смороков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
aam158@tpu.ru

Диоксид циркония представляет собой белый аморфный порошок, химическая формула которого ZrO_2 . Оксид циркония в основном выделяется из циркона – минерала, который часто встречается в песках прибрежных вод.

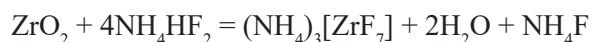
В настоящее время в России не существует предприятия, выпускающие чистого циркония, пригодного для использования в области стоматологии, легирования сталей, машиностроение и изготовления керамики. Оксид циркония подходящей чистоты импортируют в Россию из Японии, но в условиях нынешней геополитики данный процесс затруднен.

В промышленности применяют четыре метода переработки цирконового концентрата: хлоридный, фторидный, щелочной и электрохимический. Первый заключается в хлорирование циркониевого концентрата с коксом при температуре от 900 до 1000 °С. Второй заключается в спекании циркона с гексафторсиликатом калия от 600 до 700 °С, который после выщелачивают. Третий включает в себя перевод циркония в растворимую форму спеканием концентрата с гидроксидом натрия при от 600 до 650 °С. Чет-

вертый заключается в постоянном осаждение гидроксид циркония в непрерывном режиме при строго фиксированных значениях pH. Все четыре метода имеют общие недостатки такие как: высокие температуры процесса, большой расход затрат энергии на реакции, высокий расход дорогостоящих реагентов.

Для снижения расхода дорогостоящих реагентов и температуры предложена схема переработка концентрата с применением гидрофторида аммония (БФА).

Определение оптимальных условий вскрытия концентрата, по средствам спекания с БФА, проводились по данному уравнению:



Для процесса спекания бралась навеска сырья и гидрофторида аммония. Процесс проводился в муфельной печи при температурах 170–230 °С с шагом 10 °С в течение от 30 минут до 4 часов с шагом в 30 минут. Спекание проводилось в платиновых чашах. После процесса спекания проводилось водное выщелачивание при комнатной температуре с подкисленной осмоти-

ческой водой до $\text{pH} = 2$ в течение часа. Далее осадок фильтровался и направлялся на сушку при 80°C . Максимальная степень реагирования достигает 98,82 % при 2,5 часов и температуре 230°C .

Список литературы

1. Барышников Н.В., Гегер В.Э., Денисова Н.Д., Казайн А.А., Кожемякин В.А., Нехамкин Л.Г. и др. *Металлургия циркония и гафния*. – М.: «Металлургия», 1979. – 208 с.
2. Пат. 2125969, МПК6 C01G25/02, C25B1/00 (1999). Способ получения диоксида циркония / Т.А. Седнева, И.П. Тюлюнов, В.А. Маслобоев (РФ); заявл. 25.06.1996; опубл. 10.02.1999.
3. Смороков А.А., Крайденко Р.И. Получение диоксида циркония с использованием фто-

Следовательно, данный процесс можно использовать для упрощения стадии фторирования циркония, а также это дает возможность применения процесса фторидного выщелачивания.

ридов аммония // *Ползуновский вестник*. – 2017. – № 3. – С. 126–131.

4. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания активированного цирконового концентрата раствором NH_4HF_2 / А.А. Смороков, А.С. Кантаев, Д.В. Брянкин, А.А. Миклашевич // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 4. – С. 27–36.

ИЗУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОД ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ As (III)

Я. О. Мурашко, Д. В. Мартемьянов, А. А. Агеев

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С. П. Журавков

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Россия, Томск, пр. Ленина, 30

yom3@tpu.ru

Высокое загрязнение гидросферы Земли, является одним из наиболее серьёзных вызовов перед современным обществом [1]. Одним из наиболее распространённых и опасных химических элементов, находящихся в водных объектах, является мышьяк. В воде данный элемент может содержаться в трёх- и пентавалентном состоянии. Мышьяк в гидросфере встречается во многих регионах планеты: Юго-Восточная Азия, Северная и Южная Америка, Центральная Африка и т. д. Используя в питьевых целях воду загрязнённую мышьяком, люди подвергаются опасности, так как он является опасным ядом [2]. А технологии по удалению мышьяка из воды, представляют особую актуальность [3]. Среди спектра водоочистных технологий данного типа, сорбционные материалы имеют одно из первоочередных значений.

В работе изучены такие минеральные породы как, гётит Гайского месторождения (Россия) и пирит Калатинского месторождения (Россия). Гранулометрический состав изучаемых минеральных образцов брался 1,5–2 мм. Процесс модификации поверхности выбранных минера-

лов осуществлялся в электроэрозионной ячейке, с применением метода электроискрового диспергирования. Модификацию исследуемых объектов проводили при времени контакта 1 и 2 минуты. Удельную поверхность и удельный объём пор у рассматриваемых образцов устанавливали с применением метода тепловой десорбции азота (БЭТ). Изучение сорбционных свойств минеральных материалов осуществляли в статическом режиме, с применением магнитной мешалки. На 2 г образца, брали 200 см^3 модельного раствора, содержащего ионы As (III), с концентрацией 6 мг/дм^3 . Время проведения процесса сорбции составляло 120 минут. С использованием центрифугирования, отделяли частицы минеральных материалов от фильтратов, для дальнейшего анализа на содержание загрязнителя в водной среде. Нахождение ионов As (III) в модельном растворе и фильтратах, определяли с применением метода инверсионной вольтамперометрии.

Из представленной информации видно, что модификация минеральных образцов увеличивает их удельную поверхность и не влияет на

характеристики по удельному объёму пор. Возрастание времени модификации исследуемых материалов, влияет на повышение изучаемых свойств.

Исследуемые минеральные образцы гётита, представляют более высокие сорбционные

свойства, в сравнении с пиритом. Видно, как увеличение времени модификации образцов, улучшает их степень извлечения ионов As (III) из раствора.

Таблица 1. Характеристики удельной поверхности и удельного объёма пор изучаемых минеральных образцов и их модифицированных вариантов

Образец	Время модификации, мин.	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объём пор, см ³ /г
Гётит	0	1,18	0,001
	1	1,261	0,001
	2	1,414	0,001
Пирит	0	0,238	0
	1	0,251	0
	2	0,27	0

Таблица 2. Сорбционные характеристики изучаемых минеральных материалов и их модифицированных вариантов в статическом процессе

Образец	Время модификации, мин.	Концентрация ионов As (III) после сорбции, мг/дм ³	Степень очистки, %
Гётит	0	3,31	44,84
	1	3,05	49,17
	2	2,82	53
Пирит	0	4,19	30,17
	1	3,81	36,5
	2	3,56	40,67

Список литературы

1. Фрог Б.Н., Левченко А.П. // *Водоподготовка*. – М. : МГУ, 1996. – 680 с.
2. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 8 (часть 3). – С. 666–670.
3. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Журавков С.П., Мухортов Д.Н., Хаскельберг М.Б., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А. *Сорбент для очистки водных сред от мышьяка // Описание изобретения к патенту*. – Томск, 2016. – С. 2.

ПРИМЕНЕНИЕ ПИРАЗОЛИНА И 2-ГИДРОКСИ-5-СУЛЬФОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ИЗ СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Е. С. Найверт

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
esn8@tpu.ru

Вольфрамил-ионы, образующиеся в процессе растворения облученного ядерного топлива (ОЯТ), в количестве 75 г/т исходного ОЯТ за счет высокой комплексообразующей способности могут вытеснять нитрат-ионы с образованием нитрат-вольфрамила уранила $\text{UO}_2\text{NO}_3\text{WO}_4$. Поскольку W обладает высокой γ -активностью, то WO_4^- -ионы необходимо предварительно удалить из раствора перед проведением экстракционного извлечения урана и плутония.

Экстракция – наиболее эффективный способ выделения W из растворов [1]. Экстракцию вольфрама из вольфрам-содержащих растворов проводили в конических колбах объемом 50 мл. В коническую колбу помещали раствор вольфрамата калия, 15 мл 2,5 М раствора пиразолина (ПЗ) и 7,5 мл 2-гидрокси-5-сульфобензойной кислоты (ГСБ), после чего устанавливали объем полученного раствора, равным 50 мл, с помощью деионизированной воды. Проводили процесс экстракции, осуществляя встряхивание колб на механическом встряхивателе в течение 3 мин. Кислотность среды регулировали добавлением 0,05 М раствора серной кислоты и 0,1 М раствора гидроксида калия.

В результате выполнения лабораторных экспериментов по экстракции из вольфрамсодержа-

щих растворов с концентрацией вольфрама 500 мкг/л в органическую фазу состава ПЗ–ГСБ– H_2O установлено, что наибольшая степень выделения вольфрама $\alpha_{\text{вф}}$, составляющая 79,2 %, наблюдается в 0,4 М растворах серной кислоты.

Степень извлечения W падает с возрастанием концентрации серной кислоты. Это происходит при связывании пиразолина с серной кислотой в комплексное соединение. При введении в раствор 0,8 мл 1,2 М раствора КОН степень извлечения вольфрама уменьшается до 62,5 %. Если концентрацию КОН увеличить, то ГСБ начинает реагировать с W. За счет протекания этих процессов количество экстрагента падает.

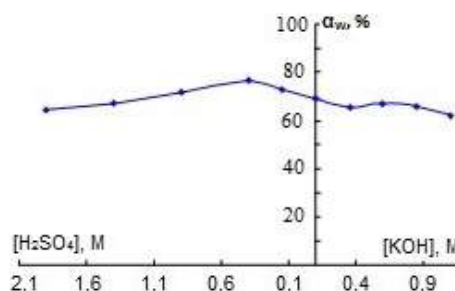


Рис. 1. Изменение $\alpha_{\text{вф}}$ от концентраций H_2SO_4 и КОН из растворов с концентрацией вольфрама 500 мкг/л; состав экстрагента: $C_{\text{ПЗ}} = 0,70 \text{ М}$, $C_{\text{ГСБ}} = 0,40 \text{ М}$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5 \text{ М}$; $C_{\text{KOH}} = 1,2 \text{ М}$

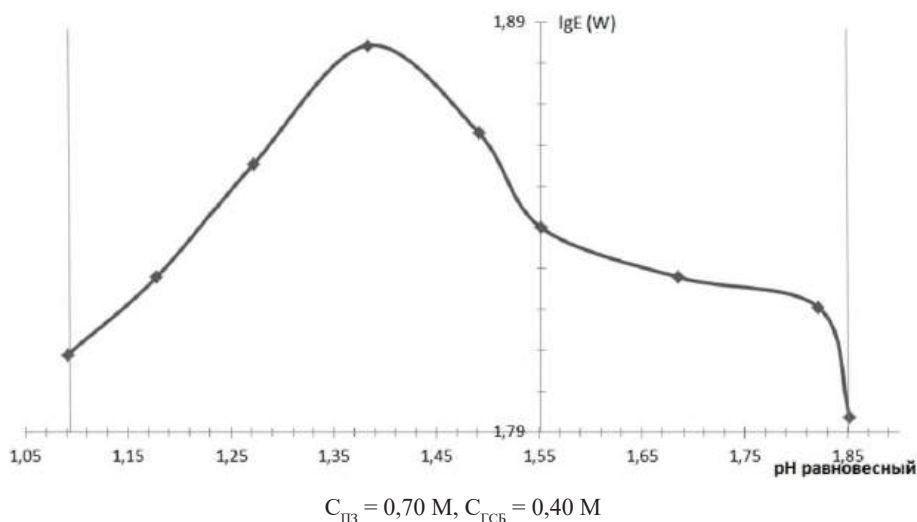
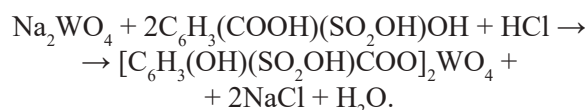


Рис. 2. Изменение $\lg \alpha_{\text{вф}}$ от кислотности среды в растворах с концентрацией вольфрама 500 мкг/л; экстрагент ПЗ–ГСБ– H_2O

Экстракционная система обладает устойчивостью в узком диапазоне pH (от 1,09 до 1,85). За пределами этих значений pH система не расслаивается. Оптимальное значение pH для проведения экстракции WO_4^{2-} составляет 1,38.

Степень извлечения вольфрама возрастает в присутствии высаливателей – сульфатов, хлоридов и нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов. В присутствии высаливателей примерно в 2 раза (с 10 мл до 20 мл) увеличивается объем ОФ.

Экстракция протекает по анионообменному механизму: анион OH^- замещается вольфрамат-ионом WO_4^{2-} из Na_2WO_4 по уравнению:



Реэкстракцию проводят 0,2 М раствором NaOH. При этом WO_4^{2-} -ионы вытесняются в водный раствор OH^- -ионами по реакции:



Список литературы

1. Иванов В.М., Бусев А.И., Соколова Т.А. // Журнал аналитической химии. – 1975. – Т. XXX. – № 9. – С. 1784–1800.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РЕГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРОВ ГИДРОФТРИДА АММОНИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

В. А. Никифоров, А. А. Смороков

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ А. С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
aak277@tpu.ru

Современная переработка минерального сырья, связанная с получением циркон- или титансодержащих ценных продуктов, часто включает стадию селективного извлечения диоксида кремния из концентратов. Одним из методов селективного удаления кремния является фторидная переработка концентратов с помощью раствора гидрофторида аммония. Селективность данного способа достигается за счет высокой растворимости образующегося гексафторосиликата аммония, в отличие от остальных компонентов:

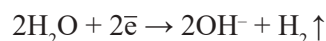


В результате процесса обескремнивания получают концентрат, очищенный от диоксида кремния, и раствор, содержащий гексафторосиликат аммония, фторид аммония и воду. В данной работе предложен метод регенерации растворов гидрофторида аммония в технологическом цикле по обескремниванию минерального сырья с помощью мембранного электролиза.

Электролизер состоит из трех камер – катодной, центральной и промежуточной, разде-

ленных катионо- (МК-40) и анионообменными (МА-41) перегородками соответственно. В катодную камеру подается раствор, полученный после процесса обескремнивания. В анодную и центральную камеры подается раствор, предварительно очищенный от кремния. Общая схема мембранного электролизера представлена на рисунке 1.

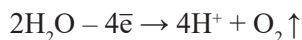
В катодной камере на поверхности электрода происходит реакция электрохимического разложения воды и концентрирование ионов OH^- -группы:



Также в катодную камеру под действием электрического тока происходит миграция ионов NH_4^+ через катионообменную мембрану. Из-за протекающих процессов происходит постепенное увеличение pH в катодной камере. При достижении pH раствора равному 8 в катодной камере начинают протекать химические реакции осаждения кремния:



В анодной камере также протекает реакция электрохимического разложения воды и миграция ионов фтора через анионообменную мембрану:



Полученные в результате электрохимического разложения воды ионы H^+ комбинируют с ионами OH^- , F^- и NH_4^+ образуя молекулы H_2O , HF и NH_4HF_2 .

Таким образом по окончании процесса, в катодной камере образуется пульпа, содержащая гидратированный диоксида кремния, в анодной камере – раствор гидрофторида аммония, который можно повторно использовать в процессе обескисневания.

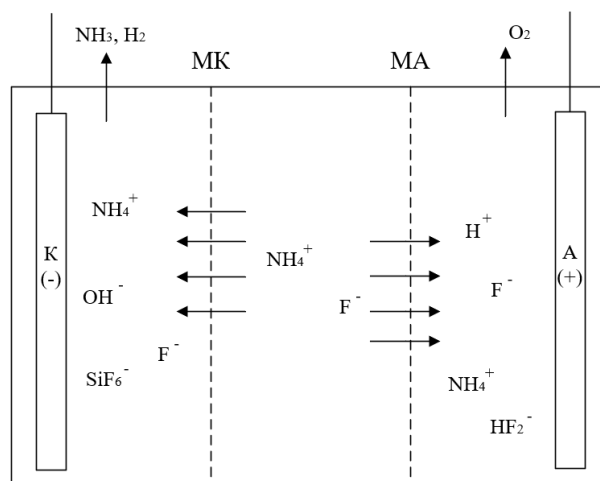


Рис. 1. Общая схема мембранного электролиза

Список литературы

1. 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.

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В СРЕДЕ HNO_3 И ТБФ В КЕРОСИНЕ

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

Химически стойкие материалы играют важную роль в различных отраслях промышленности и науки. Они позволяют сохранить оборудование от воздействия агрессивных сред и растворителей. При выборе материала важными факторами являются состав среды, в которой находится материал, её pH и агрегатное состояние, время соприкосновения, температура. Это позволяет значительно продлить срок службы оборудования или уменьшить его стоимость (в случае использования более дешевого аналога).

Инертными по отношению к концентрированной азотной кислоте являются чистый алюминий, высококремнистый чугун, некоторые хромоникелькремниевые стали и благородные металлы – золото, платина и др.; инертными по отношению к растворам HNO_3 средних концентраций являются алюминий, хромоникелевые стали, титан, тантал. В качестве современной

альтернативы возможно использование эпоксидных и полиэфирных смол с добавлением химически стойкого загустителя [1].

Данная работа посвящена поискам полимерных композиционных материалов, отличающихся повышенными значениями химического сопротивления растворам азотной кислоты и ТБФ в керосине.

Для проведения исследования стойкости смол в данных реагентах было решено изготовить несколько образцов композитов с различным составом, но одинаковые по форме. В качестве загустителя использовался CaF_2 . Подготовленные образцы композитов помещались на специальном подвесе в раствор для испытаний. Стойкость определялась по изменению массы образца. Для этого образцы, через определенные промежутки времени, доставались из раствора, взвешивались и возвращались в раствор.

Матрицей для изготовления кубических образцов с размерами $10 \times 10 \times 10$ мм служила силиконовая формочка для поделок.

Изготовление образцов было произведено по следующей методике:

1. Отбирались навески смоляной части и отвердителя и переносились в ёмкость для смешивания;
2. Добавлялся измельченный порошок CaF_2 в количестве равном 0, 10, 20, 25, 40, 50 % от массы смоляной части с отвердителем;
3. Все компоненты тщательно перемешивались и ставились на водяную баню для удаления пузырей воздуха из смеси;
4. Полученная смесь заливалась в одну из форм кубов молда (матрица), куда предварительно помещался стальной подвес;
5. После полного застывания эпоксидной смолы проводили опыты.

В ходе экспериментов использовались пластиковые емкости, у которых к нижней части крышки прикреплялся образец. Для определения устойчивости в шесть баночек было налито 30 мл раствора 3 М азотной кислоты, а в другие шесть – 30 мл 30 % ТБФ в керосине. Объем был подобран таким, чтобы жидкость полностью омывала кубик. Взвешивание образцов проводи-

лось на весах с точностью до четвертого знака, а интервалы между замерами составляло 23–25 ч.

Исходя из результатов исследований, мы определили, что основное изменение массы образцов наблюдается в первую неделю, после чего скорость взаимодействия со средой значительно уменьшается.

Наибольшей устойчивостью композитов на основе смолы ЭД-20 в обоих составах обладает композит, содержащий 10 % CaF_2 в качестве загустителя ($\Delta m_{\text{HNO}_3} = 2,0$ %, $\Delta m_{\text{ТБФ}} = -0,2$ % за 25 дней).

ЭТАЛ химически устойчив к среде 3 М HNO_3 ($\Delta m = 0,06$ % за 9 дней), но не устойчив в среде керосина.

Лучшими показателями устойчивости образцов на основе полиэфирной смолы в 3 М азотной кислоте обладают композиты с содержанием 20 и 30 % CaF_2 (Δm_{HNO_3} равно $-0,088$ и $+0,091$ % за 25 дней), а устойчивость в среде ТБФ в керосине не зависит от добавок загустителя CaF_2 ($\Delta m_{\text{HNO}_3} \sim 0,25$ % за 25 дней).

Сравнив полученные результаты, можно сделать вывод, что наилучшим материалом для работы в среде HNO_3 и ТБФ в керосине будет являться полиэфирная смола.

Список литературы

1. Левицкая Л.В. Эпоксидные композиты, стойкие в растворах азотной кислоты: моногр. / Л.В. Левицкая. – Пенза : ПГУАС, 2015. – 140 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАФТОРКУПРАТА КАЛИЯ С ЦЕЛЬЮ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ФТОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Овчинников, Д. Е. Конюхов, В. В. Шагалов

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С. П. Журавков

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

vvo14@tpu.ru

На сегодняшний день фторсодержащие органические соединения применяются как в промышленности, так и в научных исследованиях. Введение атомов фтора в молекулы органических соединений может придать этим соединениям новые свойства. Если происходит полная замена атомов водорода на фтор, то органические соединения приобретают высокую хими-

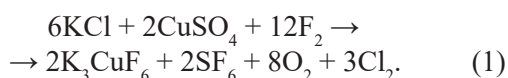
ческую и термическую стойкость. Проблемой является получение фторорганических соединений, так как фтор вступает в сильно экзотермическую реакцию и разрушает $\text{C}-\text{C}$ связь.

Большой интерес представляет процесс косвенного фторирования органических соединений с помощью металлов в высших степенях окисления. Используются фториды таких метал-

лов как свинец (IV), серебро (II) и кобальт (III) [1]. Метод позволяет ввести фтор в структуру органического соединения, не разрушая связи между атомами углерода.

В данной работе описан синтез гексафторкупрата калия K_3CuF_6 (ГФКК). В теории это соединение может являться фторирующим агентом. Ранее был получен трифторид кобальта, который не дал ожидаемых результатов при фторировании ПЭГ – 200. Поэтому выбрано соединение меди исходя из доступности этого металла. В качестве сырья для получения, были использованы хлористый калий и сернистая медь. Фтор получали электролизом расплава $KF-2HF$ при силе тока 10 А.

Синтез ГФКК проводился в трубчатой печи фторирования при 250 °С (уравнение 1). Перед проведением синтеза, печь и медные лодочки, в которых находились реагенты, предварительно пассивировались в токе фтора. После чего лодочки со смесью реагентов KCl и $CuSO_4$ (1,4 : 1) помещались в печь на 6–8 часов. Точный анализ газообразных продуктов реакции оказался невозможным, так как они непрерывно удалялись посредством вентиляции.



Медный купорос в обычном виде содержит кристаллизационную влагу, которая при контакте с конструкционными материалами реактора в среде фтора может вызвать коррозию. Поэтому он предварительно был просушен при температуре 300 °С.

Получена зависимость массы от времени при фторировании реагентов (рисунок 1). Взята

навеска смеси хлорида калия массой 11,7354 г и сульфата меди массой 8,3940 г. Рассчитано теоретическое значение массы, которое должно получиться в конце процесса, оно составляет 15,3306 г. Из графика видно, что масса исходной смеси уменьшается, это говорит о процессе реакции со фтором.

В литературе описывается, что ГФКК зеленого цвета [2]. Однако при повышении времени фторирования цвет продукта становится коричневым. Это можно объяснить получением промежуточных соединений. При достижении зеленой окраски изменения прекращались.

Если после синтеза соединения отключить нагрев и продолжить фторировать продукт, то он приобретает красноватый оттенок. Это может свидетельствовать о протекании побочных процессов. Для дальнейшей работы с полученным соединением необходимо провести количественный элементный анализ, чтобы подтвердить соответствие синтезированного соединения формуле ГФКК.

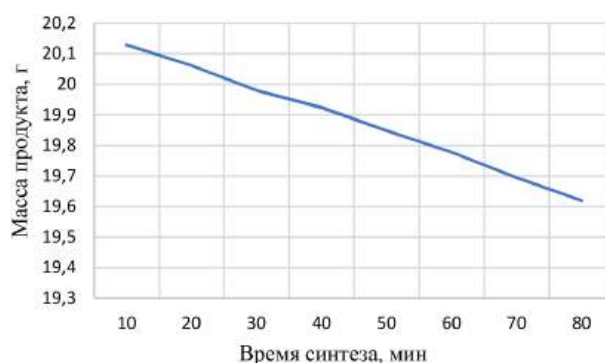


Рис. 1. Зависимость массы от времени фторирования

Список литературы

1. Андриенко О.С., Сачков В.И., Яновский В.А. *Практические методы введения фтора в органические соединения.* – Томск : Изд-во НТЛ, 2010. – 176 с.
2. Hoppe R. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1984. – V. 519. – № 12. – P. 195–203.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Д. П. Симакин

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С. П. Журавков

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

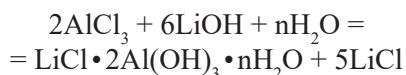
aspirinius07@gmail.com

В последнее время актуальность поиска новых промышленных технологий для получения лития из доступных источников сырья постоянно растет. Солончаковый метод добычи лития, несмотря на относительную простоту и большую производительность, имеет существенные недостатки: географическую ограниченность и большие потери ценного компонента.

По этим причинам на данный момент получают широкое развитие технологии извлечения лития из источников с более низким содержанием лития, но лишенные недостатков солончакового метода.

В рамках данного исследования был проведен синтез и изучены сорбционные свойства хлорсодержащего двойного гидроксида лития алюминия (ДГЛА-Cl) [1].

Синтез осуществлялся по следующему уравнению реакции [2]:



К смеси навесок порошков хлорида алюминия и гидроксида лития добавлялась вода в количествах, необходимых для получения пульпы с массовыми соотношениями Ж:Т составляющими 1,1, 2,2, 3,3, 4,4.

В результате реакции, протекающей с выделением тепла, образуется белый студенистый осадок ДГЛА-Cl. Осадки полученные при соотношении Ж:Т > 2,2 оказались слишком аморфными, работа с ними оказалась затруднена. По этой причине было решено отказаться от использования данных образцов.

Было решено высушить полученные образцы сорбентов, поскольку это значительно облегчает количественный перенос сорбента. Сушка осуществлялась на воздухе при 40 °С. Таким образом было получено 4 образца: невысушенные образцы, полученные при соотношении Ж:Т = 1,1 (образец № 1) и Ж:Т = 2,2 (образец № 2) и образцы, полученные при тех же соотношениях Ж:Т, но подвергнутые сушке (образцы № 3 и № 4 соответственно).

Таблица 1. Результаты процесса сорбции различными образцами

Образец	Время процесса, ч	Масса Li до сорбции, мг	Масса Li после сорбции, мг	Степень очистки, %
№ 1	1	164,7	14,4	9
	4		60,1	36
	6		72,6	43
	10		80,1	48
№ 2	1		10,2	6
	4		57,1	34
	6		69,8	42
	10		75,2	45
№ 3	1		8,3	5
	4		53,8	32
	6		67,4	40
	10		72,1	43
№ 4	1		8,5	5
	4		50,8	30
	6		65,3	39
	10		70,8	42

Сорбцию лития из модельных растворов проводили в статических условиях при постоянном перемешивании в течении 10 часов из 100 мл водного раствора хлорида лития с концентрацией 1 г/л. Через каждый час производился отбор пробы для определения оставшегося в растворе количества лития. Результаты представлены в Таблице 1.

Список литературы

1. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71. – № 4. – С. 378.
2. Патент № 2223142 С2 Российская Федерация, МПК В01J 20/02, С01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из

Таким образом, определено, что сушка, а также увеличение соотношения Ж:Т несколько снижает предельную статическую обменную емкость сорбента, однако отметим, что работа с высушенным образцом значительно проще, а потому рациональнее всего использовать именно высушенный образец, полученный при соотношении Ж:Т = 1,1.

рассола: № 2001131632/15: заявл. 22.11.2001: опубл. 10.02.2004 / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало; заявитель Закрытое акционерное общество «Экостар-Наутех».

УСТАНОВКА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ТЕХНОЛОГИИ ФТОРИРОВАНИЯ УРАНА

Е. В. Солодов, Э. А. Губа, А. С. Зарипова, О. В. Прокопьева
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ Л. А. Леонова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
evs71@tpu.ru

В настоящее время в атомной промышленности России используется технология получения гексафторида урана, которая основана на процессе прямого фторирования оксидов урана. Данная технология активно используется на сублиматном заводе Сибирского Химического Комбината. Процессу фторирования предшествует реакция получения фтороводорода взаимодействием фторида кальция из состава флюорита и серной кислоты:



Отходы данного процесса представляют собой смесь безводного сульфата кальция, называемого в технической литературе фторангидритом, фторсульфоната кальция и избыточных остатков серной кислоты [1–2]. На СХК проводится нейтрализация данных отходов с последующим сбросом их в окружающую среду.

Целью данного исследования является разработка устройства, которое позволит использовать техногенный фторангидрит в качестве вяжущего для производства листов сухой штукатурки ПАНО (Панели Ангидритовые Отделочные). Разработка позволит обеспечить экологичность процесса путем утилизации фторангидрита в строительную промышленность, а

также создать экономическую нишу по производству нового продукта.

В лабораторных условиях были изготовлены установки, с помощью которых осуществлялся процесс контроля качества фторангидри-

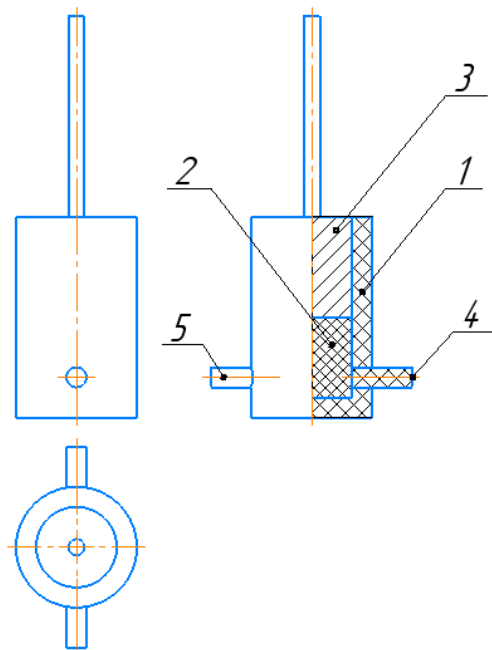


Рис. 1. Устройство для контроля кислотности фторангидрита

та (Рисунок 1), а также его преобразование в листы ПАНО (Рисунок 2):

Для определения уровня кислоты в отвале использовалась лабораторная установка, которая представляла собой цилиндрическую ёмкость из фторопласта (1), в которой происходит прессование фторангидрита (2) с помощью пуансона (3), затем к графитовому стержню (4) подводится источник питания, а через стержень (5) снимается значение напряжения пропускаемого сквозь таблетку тока.

Были проведены исследования прочности полученных листов. В качестве эталонного образца использовался лист сухой штукатурки ГВЛ фирмы «Кнауф». Предел прочности на изгиб толщиной 10 мм и шириной листа 40 мм показал значение 0,215 МПа, эталонный образец не превышал значение 0,18 МПа. Данные отображают эффективность использования ПАНО в качестве альтернативы ГВЛ.

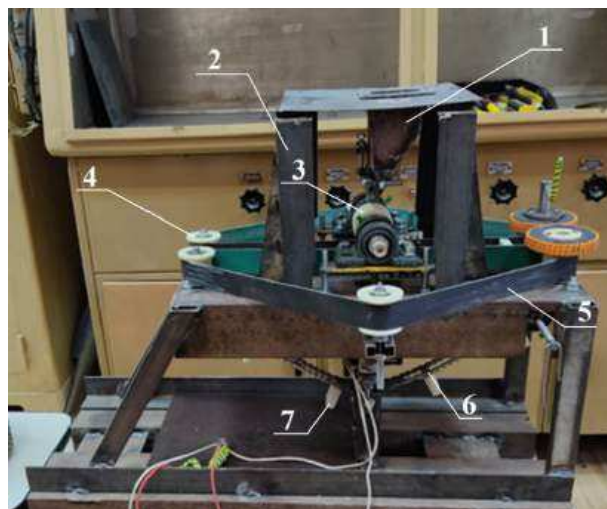


Рис. 2. Установка изготовления листов ПАНО

1 – Бункер с ангидритовой смесью; 2 – Стойки бункера; 3 – Вибротрамбователь ангидритовой смеси; 4 – Натяжной ролик ленты транспортной; 5 – Лента транспортная; 6 – Транспортёр цепной; 7 – Полая разделительная ячейка.

Список литературы

1. Федорчук Ю.М., Верещагин В.И., Шишмина Л.В. Оценка возможности применения твердых отходов фтороводородного производства Сибирского химического комбината в строительной промышленности. / Журнал «Строительные материалы». – М. – № 4. – 2003.
2. Федорчук Ю.М. и др. Способ нейтрализации твердых отходов фтористоводородного производства. Авторское свидетельство № 1570216 от 13.01.88.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННОГО МАТЕРИАЛА ПРИ УДАЛЕНИИ СОЛЕЙ ЖЁСТКОСТИ ИЗ ВОДЫ

Н. И. Солярский, А. А. Агеев, И. А. Холодова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С. П. Журавков

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

nis11@tpu.ru

Одной из первоочередных задач стоящих перед обществом, является экологическая безопасность. Рост народонаселения планеты и увеличение производственных мощностей, усиливают антропогенную нагрузку на природу, что негативно сказывается на качестве жизни человека. Производственные и бытовые стоки, попадая в гидросферу Земли, нарушают экологический баланс и пагубно влияют на биосферу планеты [1]. Поэтому необходим ряд технологических мероприятий, для использования при-

родной воды, с целью её дальнейшего применения [2].

Одними из загрязнителей, представляющими наибольшую опасность, являются химические загрязнители, находящиеся в воде [3]. Среди многообразия химических веществ, присутствующих в гидросфере, особое значение имеют соли жёсткости.

В исследовании рассматривается ионообменный материал на основе вспученного вермикулита, модифицированного водным раствором

NaCl. Размер фракции вспученного вермикулита был 2–3 мм. На его основе готовились два образца ионообменного материала, с разным содержанием модифицирующего агента. Для этого готовили два модельных раствора 1000 г NaCl на 5000 см³ дистиллированной воды (ионообменный материал 1) и 500 г NaCl на 5000 см³ дистиллированной воды (ионообменный материал 1). В каждый раствор помещался выбранный носитель, в количестве 1000 г, на 3 часа. После процесса модификации, осуществляли высушивание образцов. Процесс удаления солей жёсткости из водопроводной воды проводили в динамическом режиме. Материал загружался в десятидюймовый фильтровальный модуль, в количестве 412 г. Концентрация солей жёсткости в водопроводной воде составляла 6,3 мг•экв/дм³. Скорость пропускания воды через материал – 30 дм³/ч. Значения удельной поверхности и удельного объёма пор у изучаемых материалов определяли с помощью метода тепловой десорбции азота (БЭТ). Присутствие солей жёсткости в водных средах определяли с применением метода титриметрии.

Из приведённых данных видно, что исходный вспученный вермикулит имеет большие исследуемые значения. Модификация минерального образца, приводит к уменьшению удельной поверхности и удельного объёма пор у носителя.

Исходный носитель не показал ионообменных свойств в процессе удаления солей жёсткости из водной среды. Модифицированные ионообменные материалы обладают хорошими ионообменными характеристиками, которые снижаются в условиях эксплуатации материалов.

Таблица 1. Значения удельной поверхности и удельного объёма пор ионообменного материала и его носителя

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объём пор, см ³ /г
Вермикулит	6,18	0,003
Ионообменный материал 1	4,37	0,002
Ионообменный материал 2	5,26	0,002

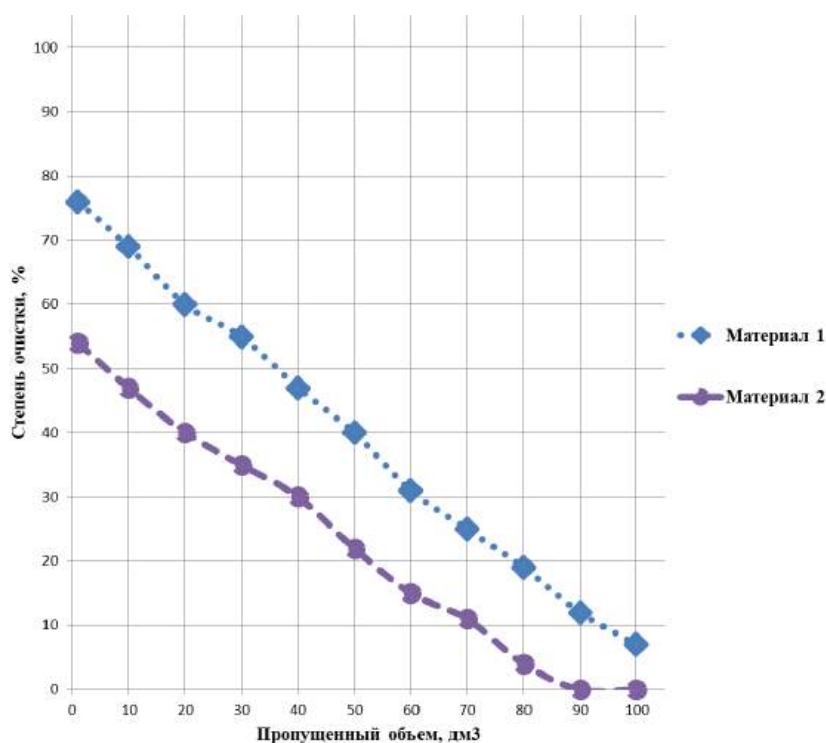


Рис. 1. Определение ионообменных свойств материала при динамическом удалении солей жёсткости из водной среды

Список литературы

1. Фрог Б.Н., Левченко А.П. // *Водоподготовка*. – М. : МГУ, 1996. – 680 с.
2. Беляев Р.А. // *Водоснабжение и санитарная техника*. 1999.
3. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 8 (часть 3). – С. 666–670.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ТИГЛИ

А. Е. Старцев

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ф. А. Ворошилов

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30
aes52@tpu.ru

Использование никеля в качестве гальванических покрытий в ядерной промышленности для лабораторных исследований является необходимой и актуальной задачей ввиду того, что радиоактивные элементы загрязняют лабораторное оборудование – тигли, изготовленные из графита и стали различных марок. Никелевое покрытие, нанесенное на стальную подложку, позволяет беспрепятственно обновлять поверхность без полной переработки тиглей.

Для получения никелевых покрытий в основном используется два способа нанесения: электрохимический и химический.

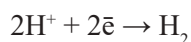
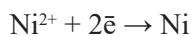
Электрохимический метод нанесения покрытия заключается в осаждении на поверхности металла под действием электрического тока никеля [1].

Химический метод нанесения никеля заключается в погружении металла в горячий раствор солей никеля, при этом происходит образование гальванического покрытия на поверхности металла [2].

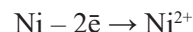
В ходе исследования методов нанесения никелевых покрытий было выявлено, что наиболее эффективным и простым является электрохимический способ, который также позволяет получить покрытие нужного качества при меньших затратах.

Механизм получения никелевого покрытия на поверхности изделия можно представить следующим образом. Стальной тигель помещается в электролизер, где под действием электрохимических реакций никель осаждается на стальной подложке [3].

Катодный процесс:



Анодный процесс:



Данная работа посвящена исследованию скорости роста гальванического покрытия при различных параметрах электролиза, а также проверка устойчивости получаемого никелевого покрытия к термическому воздействию.

В работе использовали стандартный сульфатный электролит с некоторыми добавками, обеспечивающими равномерный рост покрытия. Исследование процесса устойчивости никелевого покрытия к термическому воздействию проводилось при 900 °С.

Для получения гальванического покрытия необходимо подготовить поверхность. Этот процесс осуществляют при помощи анодного травления, который заключается в удалении загрязнений с верхних слоев изделий. Далее тигли подвергались электрохимическому покрытию никелем при оптимальном значении плотности тока и времени, которое соответственно составляло 2,5 А/Дм² и 30 минут. Для контроля толщины слоя осажденного металла на цилиндрической поверхности использовали метод капли, а также определяли пористость покрытия методом погружения [4].

Затем изделия подвергали термическому воздействию в муфельной печи с последующим охлаждением до комнатной температуры. Качество покрытия определяли визуально по вздутиям и отслаиваниям осажденного слоя.

В ходе проведенных исследований были подобраны оптимальные значения плотности тока и времени для конкретных образцов. Добились получения качественной поверхности без дефектов. Термическая обработка никелированных тиглей показала, что данное покрытие выдерживает многократные операции нагрев-охлаждение и при этом не отслаивается.

Список литературы

1. Левинзон А.М. *Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа*. – Л. : Машиностроение, 1983. – 96 с.
2. Хоперия Т.Н. *Химическое никелирование неметаллических материалов*. – М. : Металлургия, 1982. – 144 с.
3. Кудрявцев Н.Т. *Электролитические покрытия металлами*. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
4. Осетров А.Ю., Зарапина И.В., Лужнова Д.А. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2023. – Т. 37. – № 2. – С. 72–74.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Cs-137 В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

А. К. Суетина, А. В. Воронина

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. В. Воронина

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Физико-технологический институт

Россия, Екатеринбург

annasuetina@mail.ru

Наиболее опасным техногенным радионуклидом считается Cs-137 с периодом полураспада 30,17 лет [1]. Изотоп обладает высокой радиотоксичностью и повышенной растворимостью в водных средах.

Сам по себе Cs-137 не существует в природе, он возникает как результат активации стабильного изотопа Cs-133 под действием нейтронов. Таким образом, образование Cs-137 связано с ядерными процессами, в которых происходит изменение структуры атомного ядра и образуются новые радиоактивные изотопы. Один из основных способов распространения радионуклидов в природе – это загрязнение вод с радиоактивными веществами. Такие воды характеризуются разнообразием радионуклидов и химического состава [2]. Загрязнение водоемов может произойти в результате непосредственного осаждения радиоцезия из атмосферы на его зеркало или смыва дождевыми и талыми водами радионуклида, осевшего на поверхность земли и растительность в зоне питания водоема. Распространение Cs-137 в окружающей среде представляет серьезную опасность для экосистем и здоровья людей из-за его радиоактивности. Для обеспечения безопасности необходимо контролировать и уменьшать загрязнение водоемов радиоактивными веществами, принимать меры по предотвращению распространения радионуклидов, особенно Cs-137, в водных системах.

Контроль содержания Cs-137 в природных водах является одной из важнейших задач для обеспечения радиационной безопасности населения. Источники водоснабжения, водоемы и

скважины, используемые для контроля радиоактивных отходов, нуждаются в особом внимании и наблюдении для отслеживания перемещения радионуклида Cs-137 в почве, растениях и осадках на дне. Вследствие достаточно низкой удельной активности радионуклида Cs-137 для его определения в водах необходим такой метод как концентрирование. Одним из методов концентрирования является упаривание воды до минимального объема, но он является длительным, трудоемким и не может дать низкий предел обнаружения. В связи с этим при определении Cs-137 широкое применение нашли методы концентрирования с помощью селективных сорбентов. Для очистки водных объектов от данного радионуклида проводятся многочисленные исследования с целью поиска, разработки новых или модификации существующих сорбционных материалов, применяемых на практике. Требуемый предел обнаружения радионуклида Cs-137 в водах составляет от 0,001 до 0,01 Бк/л для каждого конкретного случая.

В результате проведенных исследований был разработан вариативный метод определения Cs-137 в природных водах с низким пределом обнаружения. Для проведения концентрирования было выбрано несколько ферроцианидных сорбентов на основе различных носителей. Операция проводилась из проб природных вод различного объема. Установлена зависимость выхода цезия в концентрат от объема пробы, массы сорбента, скорости пропускания воды. Показано влияние типа носителя на эффективность регистрации концентрата на сцинтилляционном

гамма-спектрометре и обеспечиваемый совокупностью условий анализа предел обнаружения радионуклида. Выход Cs-137 в концентрат по разработанному методу составил 98 ± 2 %. При определенном соотношении массы сорбента и объема пробы данный метод способен обнаруживать наличие Cs-137 в природных водах с чувствительностью от 0,001 до 0,01 Бк/л.

Эффективность метода определения Cs-137 с использованием ферроцианидных сорбентов была успешно подтверждена во время радиоэкологического мониторинга водоемов и рек Уральского региона, а также в скважинах ПХРО ФГУП «ФЭО». На основе проведенных исследований было установлено, что во всех образцах

содержание Cs-137 не превышает допустимого уровня для питьевой воды, установленного на отметке 11 Бк/л. Также полученные результаты показали, что содержание Cs-137 в водах озёр Сунгуль, Большие Касли и р. Исеть в районе Муслюмова согласуется с данными, представленными в литературе. Загрязнение Cs-137 вод городского пруда и Нижне-Исетского водохранилища на реке Исеть в черте г. Екатеринбурга связано с Чернобыльским следом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013).

Список литературы

1. Моисеев А.А., Рамзаев П.В. Цезий-137 в биосфере. – М., 1975.
2. Москальчук Л.Н., Баклай А.А. // Радиохимия. – 2019. – Т. 61. – № 4. – С. 334–338.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ АНОДНООКИСНОГО ПОКРЫТИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ТВС ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РЕАКТОРОВ

В. Д. Супруненко

Научный руководитель – технолог цеха ИТВС-руководитель группы Э. Б. Асанов

ПАО Новосибирского завода химконцентратов
Россия, г. Новосибирск
nzhk@rosatom.ru

В статье приведены результаты исследования отработки режимов процесса нанесения анодно-окисного покрытия концевых деталей тепловыделяющих сборок из алюминиевых сплавов для исследовательского реактора в Боливии.

Основной задачей по созданию безопасности при эксплуатации ядерного реактора является использование надежного ядерного топлива, устойчивого к ядерным превращениям и имеющего в своем составе надежные и качественные материалы.

В настоящий момент одним из основных направлений цеха производства исследовательских тепловыделяющих сборок (далее – ТВС) на ПАО «НЗХК» является создание ТВС для нового исследовательского ядерного реактора, главного объекта Центра ядерных исследований и технологий (ЦЯИТ), который Росатом строит в Боливии.

Впервые на исследовательском реакторе типа ВВЭР определено такое требование к кон-

цевым деталям, как использование анодно-окисного покрытия на хвостовиках ТВС на картинке 1.

Данное покрытие будет служить защитным слоем, и исключит разрушение хвостовика в корпусе реактора из нержавеющей стали, что будет препятствовать образования гальванической пары, тем самым данное покрытие позволит исключить растворение хвостовика ТВС.

Основное требования заказчика – это обеспечение толщины анодного слоя не менее 40 мкм на алюминиевом хвостовике из специального сплава САВ 6. При изучении НД для получения защитных анодных покрытий было установлено, что для нанесения анодно-окисных покрытий на алюминиевые изделия требуется, чтобы изделия имели шероховатость Rz меньше или равной 1,6 мкм, что в свою очередь противоречит технологии механической обработки (фрезеровки), которая обеспечивает шероховатость по чертежу Rz не менее 6,4 мкм. Для достижения шероховатости Rz 1,6 мкм были изменены и подобраны

режимы фрезеровки, подобран альтернативный инструмент, произведена ступенчатая обработка деталей и внедрена полировка изделий для получения требуемой шероховатости.

Следующим шагом необходимо было отработать режимы анодировки хвостовиков ТВС. Использование имеющейся оснастки в процессе нанесения покрытия не обеспечивало требуемое качество покрытия: из-за точечного контакта с изделием оставались пригары в местах контакта оснастки и изделия, что является браковочным признаком.

Для обеспечения контакта с изделием сконструирована и изготовлена новая оснастка, позволяющая анодировать одновременно до 15 изделий.

Полученное анодно-окисное покрытие концевых деталей ТВС отвечает требованиям заказ-

чика по толщине анодного слоя и шероховатости поверхности.



Рис. 1. «Вид хвостовика с твэлами ТВС»

Список литературы

1. Павлова Л.И., Синявского В.С. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. – М. : Металлургия, 1986. – 152 с.

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗВОДНОГО ХЛОРИДА ЛИТИЯ

М. В. Толмачева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. Б. Егоров

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30
mvt14@tpu.ru

Среди соединений лития большим спросом пользуется хлорид лития, который является исходным продуктом для получения металлического лития, поэтому получение чистой безводной соли имеет важное значение в технологии лития [1]. Сложность получения безводной соли основывается на свойстве обратимо поглощать пары воды при изменении температуры и влажности окружающего воздуха. Известно, что полностью вода удаляется из структуры моногидрата хлорида лития при температуре выше 94 °С в изолированной от атмосферы среде [2].

Предварительно были проведены эксперименты по обезвоживанию кристаллогидрата хлорида лития при его спекании с солями аммония – нитратом или хлоридом. В ходе проведенного эксперимента было выявлено, что в системе с нитратом аммония в ходе реакции образуется нитрат лития, который является неустойчивым при температуре и разлагается до

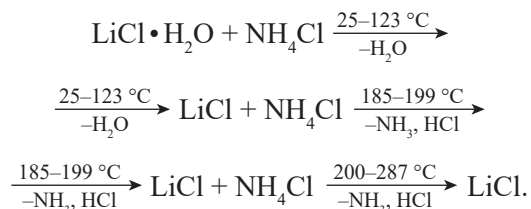
оксида лития. В связи с этим был сделан вывод, что нитрат аммония для обезвоживания хлорида лития использовать невозможно.

Эксперимент с хлоридом аммония является более эффективным, в этом случае вода испаряется из структуры кристаллогидрата хлорида лития и происходит разложение хлорида аммония до газообразных продуктов, а в остатке остается только безводный хлорид лития.

Для детального исследования получения безводного хлорида лития с использованием хлорида аммония был проведен термогравиметрический анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии на ТГА/ДСК/ДТА анализаторе марки SDT Q600 со скоростью нагрева 10 °/минуту в токе воздуха до 400 °С. На аналитических весах отбирались навески соединений в равных количествах, перетирались в агатовой ступке. Смесь соединений переносилась в тигель, который помещали в термоанали-

затор и проводили запись термогравиметрических кривых.

Согласно проведенному анализу взаимодействия хлорида аммония с кристаллогидратом хлорида лития с получением безводной соли происходит по следующей схеме:



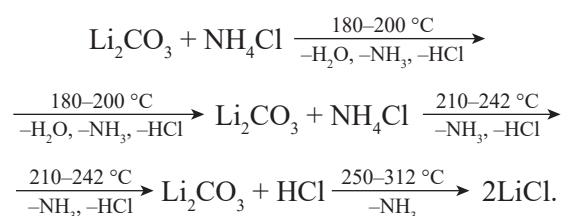
Было рассчитано теоретическое и практическое количество воды, испарившееся из структуры кристаллогидрата. Экспериментально испарилось меньше воды, чем составило теоретическое значение. Возможно это было связано с тем, что при нагревании в термоанализатор подавали воздух, который содержал в своем составе воду. Приняв во внимание данный факт было предложено отказаться от обезвоживания хлорида лития его спеканием с хлоридом аммония, а использовать для получения безводного хлорида лития спекание хлорида аммония с безводным карбонатом лития.

Суть способа заключается в том, что по мере разложения хлорида аммония выделяется хлороводород, который может вступать в реакцию с карбонатом лития. Механизм взаимодействия регистрировали с помощью ТГА/ДСК/ДТА анализатора марки SDT Q600 со скоростью нагре-

ва 10 °/минуту в токе атмосферного воздуха до 400 °С.

Для осуществления твердофазной реакции были отобраны на аналитических весах навески солей в мольном соотношении 1:1 и перетерты в агатовой ступке.

Согласно полученным данным на кривой ДСК имеется 3 пика. Первый пик соответствует началу разложения хлорида аммония, что подтверждается уменьшением массы образца. Второй пик соответствует полному разложению хлорида аммония до газообразного хлороводорода, который начинает взаимодействовать с карбонатом лития. При температуре выше 280 °С на кривой ТГ изменение массы не регистрируется, что указывает на образование безводного хлорида лития. Ниже представлены вероятные стадии взаимодействия карбоната аммония с карбонатом лития с получением безводного хлорида лития:



Таким образом, данные полученные термогравиметрическим анализом показывают, что возможно получить безводный хлорид лития по твердофазной реакции взаимодействия карбоната лития с хлоридом аммония.

Список литературы

1. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. Литий, его химия и технология. – М. : Атомиздат, 1960. – 199 с.
2. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. – М. : Химия, 1970. – 407 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ИНЕРТНОСТИ ТРУБЧАТОГО ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЯ, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ЛАНТАНА И ХРОМА

Т. Е. Ултургашев

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ ТПУ В. В. Шагалов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

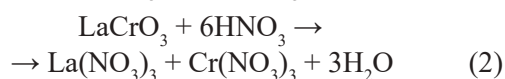
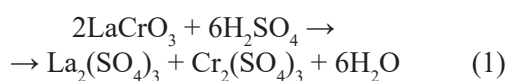
teu1@tpu.ru

Одним из наиболее перспективных материалов для производства нагревательных элементов является хромит лантана – LaCrO_3 (ХЛ). Он имеет максимальную температуру плавления среди

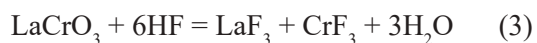
хромитов редкоземельных элементов – 2500 °С. ХЛ также применяют в настоящее время для изготовления топливных элементов с твердым электролитом, электродов МГД-генераторов,

ИК-излучателей, катализаторов дожигания отходящих газов автомобилей [1].

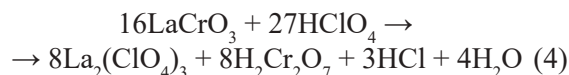
Исследование химической инертности трубчатого электронагревателя (ТЭН) проводилось с помощью таких реагентов как кислоты, щелочи, соли. Для удобства проведения растворения ТЭН предварительно измельчили в железной ступке. Растворение велось в термостойкой колбе или в тефлоновом стакане на песочной бане. Для начала провели реакции (1), (2) с азотной и серной кислотами при температуре равной 200 °С в течении 4 часов, но нагреватель практически не растворился в реагентах, раствор принял зеленый цвет, что говорило о присутствии трехвалентного хрома в малом объеме [2].



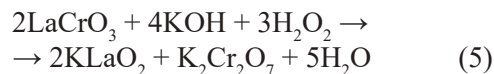
В третьем опыте (3) использовали плавиковую кислоту для растворения ТЭНа при 150 °С в течении 4 часов т. к. фтор реагирует со стеклом, то был использован тефлоновый стакан. Этот способ также не смог растворить исходный компонент в нужном количестве.



Для следующей реакции (4) нагреватель провзаимодействовали с хлорной кислотой в течении 4 часов и температуре 200 °С. Этот реагент растворил ТЭН немного, но раствор стал оранжевого цвета, следовательно, было образование шестивалентного хрома [2]. Эта кислота окислила хром, который был изначально трехвалентный.



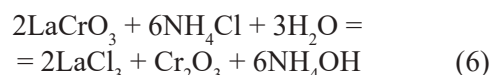
После кислот использовали щелочь с пероксидом водорода (5). Смесь измельченного трубчатого электронагревателя с гидроксидом калия поместили в тефлоновый стакан, а затем по каплям начали добавлять H_2O_2 . Также не было никаких видимых результатов.



Далее попытались использовать реакцию сплавления нагревателя с солью хлорида аммония в стакане из стеклоуглерода (6) при температуре 250 °С. Для этого взяли навеску исходного компонент равной 3 грамма, рассчитали сколько нужно взять NH_4Cl , по стехиометрии получилось 2,02 грамма.

$$n(\text{LaCrO}_3) = m(\text{LaCrO}_3)/M(\text{LaCrO}_3) = 3/239 = 0,0126 \text{ моль.}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot 6 \cdot 0,0126/2 = 2,02 \text{ г.}$$



Этому опыту также не удалось перевести ТЭН из твердого состояния в жидкое.

Исходя из всех полученных результатов трубчатый электронагреватель из хромит лантана является чрезвычайно химически инертным материалом к различным реагентам (кислоты, щелочи, соли) в условиях как растворения, так и сплавления. Обладая такими свойствами, хромит лантана можно применять как материал для тиглей, которые можно использовать в агрессивных средах.

Список литературы

1. Шевчик А.П. Дисс. резистивные материалы и изделия на основе хромита лантана, доктор технических наук. – М. : Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2012. – 40 с.
2. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – М. : Наука, 1979. – 219 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ ИЗ ЕГО КАРБОНАТА

А. А. Шалафанова, Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева

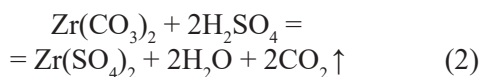
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю. В. Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

aas307@tpu.ru

Чистый цирконий и его сплавы широко используют во многих отраслях промышленности, от ядерной энергетики и химического аппаратостроения до производства медицинского инструмента и ювелирного дела. В качестве конструкционного материала применяется для изготовления труб, слитков, листов, фольги. Для специальных технологических покрытий и приготовления многокомпонентных смесей используют порошок циркония [1]. Наиболее важными соединениями циркония в процессе производства являются его хлориды и сульфаты.

Цель работы заключалась в получении сульфата (ZrSO_4) и хлорида циркония (ZrCl_4). Исходным веществом является карбонат циркония. Экспериментальных данных об этом соединении очень мало, однако по имеющимся термодинамическим параметрам есть возможность предположить протекание следующих реакций:



Согласно термодинамическим расчетам, энергия Гиббса для каждого из опытов имеет от-

рицательное значение, следовательно, все реакции возможны даже при комнатной температуре.

В качестве первого эксперимента порошок карбоната циркония массой 10 г был растворен в соляной концентрированной кислоте объемом 7,4 мл при комнатной температуре. На практике данная реакция не протекала, растворение карбоната не произошло. Для второго опыта 10 г карбоната циркония было растворено в серной кислоте объемом 6,5 мл. Порошок полностью растворился. Стакан с раствором нагрелся. Полученный раствор сульфата циркония был помещен в тигель для упаривания и оставлен при комнатной температуре для испарения воды. Через неделю в тигле образовался плотный белый осадок. Чтобы удалить остаток влаги и подготовить порошок к необходимым анализам, тигель нагревался на электрической плите в течение 20–30 минут. Далее порошок был измельчен в ступке, были проведены термический и рентгенофлуоресцентный анализы.

Рентгенофлуоресцентный анализ позволил установить элементный состав полученного порошка. Термический анализ позволил получить более полное представление о составе образца.

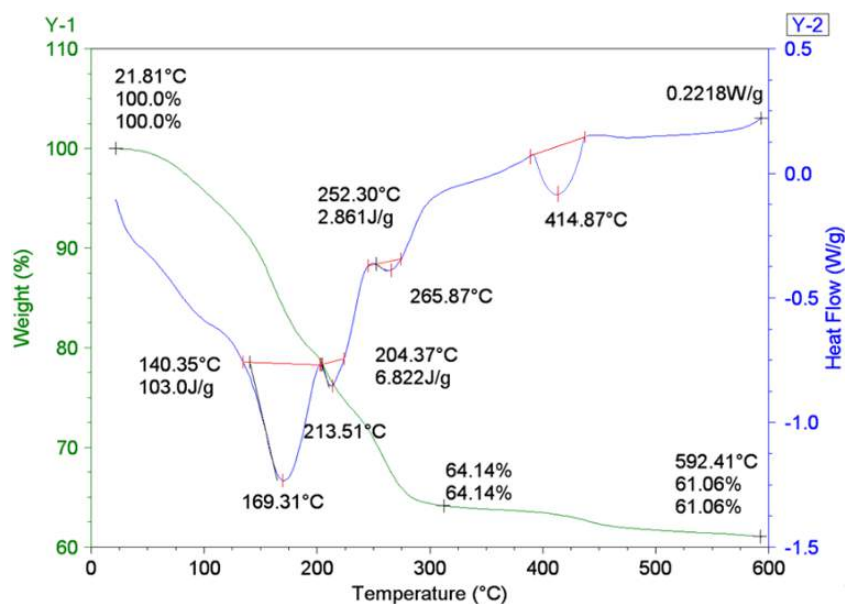


Рис. 1. Термические кривые, полученные при анализе образца сульфата циркония

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии представлены на рисунке 1.

Температура начала термического анализа 21 °С. Нагревание производилось до температуры 600 °С. На данном температурном интервале выделено 4 тепловых эффекта (4 пика). На участке температур от 21 °С до 140 °С происходит поглощение тепла в процессе нагревания образца, а также испарение оставшейся воды – масса образца уменьшается. При температуре 140,3 °С наблюдается первый тепловой эффект – предположительно плавление карбоната циркония, оставшегося после реакции получения сульфата. Согласно справочным данным, тем-

пература плавления карбоната циркония составляет 135 °С. Тепловой эффект, наблюдаемый при температуре 213,5 °С, связан с удалением межслоевой (связной воды). При температуре 265,9 °С наблюдается третий тепловой эффект – испарение остатков серной кислоты. Согласно справочным данным температура испарения серной кислоты концентрации 98 % составляет 279 °С. При температуре 414,9 °С наблюдается четвертый тепловой эффект – плавление сульфата циркония. Согласно справочным данным, температура плавления сульфата циркония составляет 410 °С.

Список литературы

1. Миллер Г.Л. *Производство металлического циркония*. – М. : Государственное издательство иностранной литературы, 1955. – 392 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ ГИДРИДОВ СПЛАВОВ РЗМ–Fe–В ПОСЛЕ ПРОЦЕССА ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

М. И. Якубова, Д. К. Грачева, И. К. Кикенина, В. М. Илекис
Научный руководитель – инженер-исследователь Е. К. Грачев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65
shachnevamr@yandex.ru

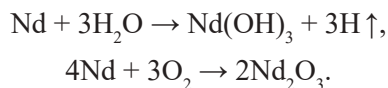
В настоящее время ежегодно растущий спрос на высококоэрцитивные магнитные материалы, играющие важную роль для промышленности, экологии и экономики многих страны, вызывает необходимость внедрения оптимальной технологии рециклирования отработавших магнитных сплавов. Метод тонкого помола является одним из этапов технологии рециклирования магнитных материалов на основе РЗМ. Данный метод представляет собой механический способ измельчения, в результате которого получается мелкодисперсный порошок, обеспечивающий требуемые высокие магнитные свойства. Процесс тонкого помола порошков гидридов вторичных магнитных сплавов позволяет получать порошки мелкой фракции размером от 3 до 5 мкм. Свойства конечных магнитов напрямую зависят от гранулометрического состава тонкоизмельченного порошка и таких его свойств, как насыпная плотность, слипаемость, гигроскопичность и взрываемость.

В данной работе исследовался метод тонкого помола порошков гидридов отработавших магнитных сплавов на планетарной шаровой мельнице. Данный процесс необходим в технологии рециклирования, так как в результате процесса водородного охрупчивания, даже с предварительной термообработкой, невозможно получить порошки с размером частиц 3–5 мкм.

Процесс измельчения порошков гидридов проводится в органических растворителях, способствующих повышению эффективности процесса, а именно препятствует распылению материала, коагуляции частиц и уменьшает трение между размольными телами, чем уменьшает вероятность образования намолы в измельченных образцах в виде мелких частиц из размольного материала. В качестве размольных тел применялись шары различного диаметра из конструкционной стали марки ШХ-15, что обеспечивает практически полное отсутствие сколов от соударений размольных тел в конечных образцах.

В качестве органических растворителей были рассмотрены технический этиловый спирт, технический ацетон и гексан. В результате исследования влияния различных органических растворителей на свойства порошков гидридов с помощью анализа конечных образцов на сканирующем электронном микроскопе в качестве органической среды был выбран технический ацетон. Однако по полученным результатам анализа поверхности тонкоизмельченных порошков гидридов было установлено высокое содержание кислорода и органических соединений, идентифицированных по скоплению углерода на их поверхности.

Свойства тонкоизмельченных порошков гидридов также во многом зависят от выбранного режима измельчения и аппарата измельчения. Размер частиц измельченного порошка напрямую зависит от времени измельчения и диаметра размольных тел – шаров. Но, помимо этого, увеличение времени тонкого помола влияет и на окисляемость порошков и адсорбцию кислорода на поверхности, с образованием кислородсодержащих фаз. В результате взаимодействия материала с остаточной влагой или кислородом воздуха образуются фазы Nd_2O_3 и $\text{Nd}(\text{OH})_3$, образующихся по реакциям:



Появление данных фаз значительно ухудшает магнитные свойства конечных высококоэрцитивных магнитов. Также требуется избегать перегрева измельчаемого материала, ввиду достаточно высокого содержания сорбированного водорода. Перегрев материала может вызвать испарение растворителя и десорбцию водорода, что несет большую взрывоопасность процесса.

В результате исследования конечных образцов было выявлено превышающее значение кислорода (более 1 %), что может быть связано с неправильно подобранным режимом измельчения. Во время охлаждения, занимающее достаточно длительное время в сравнении с процессом непосредственно самого измельчения, порошок мог окислиться остаточной влагой в растворителе. Поэтому, требуется найти оптимальное время измельчения, для получения фракции порошков нужного размера и отсутствия нагрева системы за время охлаждения.

Кроме того, для уменьшения содержания кислорода в конечных образцах все предварительные стадии, а именно загрузка и выгрузка материала в помольный стакан, просеивание и сушка материала должны обязательно проводиться в инертной атмосфере.

В докладе авторами будут представлены подробные результаты исследования влияния органических растворителей и режима тонкого помола на свойства образцов гидридов.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абашин И.А.	317	Белецкая И.П.	134
Абрамова Д.Ф.	210	Белинская Н.С.	391
Абрамов В.А.	134	Белкова Н.В.	25, 226
Абрамов П.А.	31	Белоконь Ю.Н.	130
Абуляисова Л.К.	206	Белоусов П.Е.	57
Аверина А.И.	227	Белякович Д.И.	234
Аверина Ю.М.	349	Бембеева В.Э.	408, 409
Агеев А.А.	431, 440	Бендре Ю.В.	113
Агешина А.А.	199	Берёзин А.С.	140
Адекенов С.М.	206	Бирин К.П.	41
Азнагулов Р.Ф.	210	Бирюков К.О.	124
Акимов Ал.С.	316	Бирюков М.В.	212
Акимов А.С.	316	Блинова А.А.	42
Аккуратов А.В.	166, 170	Бобров П.С.	142, 182
Алина А.В.	319	Богданов И.А.	346, 376, 384
Алкхудар О.	27	Богинич К.А.	96
Алтынов А.А.	346, 355, 358, 374, 376, 384	Богомяков А.С.	147, 155, 197
Амбарцумян А.А.	405	Болдырев Н.П.	139
Амшеев Д.Ю.	229	Болдышев Д.В.	419
Анзельм Е.Г.	406	Болотин Д.С.	159
Анисимова В.А.	57	Бондаренко М.А.	43
Антонкин Н.С.	135, 177	Борисов В.А.	401
Антонов А.В.	320, 372	Борисов В.С.	317
Ардашов О.В.	127	Боровой В.Ю.	45
Аркинова С.Б.	329	Бородаевский М.М.	325
Архипова И.А.	322	Борсынбаева А.М.	152
Архипова М.А.	405	Боярский В.П.	125
Асаченко А.Ф.	134	Брагина С.К.	235
Ауелбекова А.Ж.	261	Брылев К.А.	78
Аунг Чжо Ньейн	37	Брюхов Р.Д.	45, 46
Афанасьев О.И.	124	Букатая Я.Е.	326
Багдагулян А.С.	80	Булатов А.В.	246, 254, 256, 263, 267, 286, 296, 300
Баданова Р.Р.	136	Булышева Е.О.	220, 237
Баданов И.К.	136	Бурилов А.Р.	128
Баженова О.А.	230	Бурлов И.Ю.	48
Байкова С.О.	125	Бутикова Е.А.	279
Байков С.В.	125	Бухалин В.В.	138
Бакаев И.В.	39, 67, 98	Ваганов Р.А.	334
Бакай К.А.	308	Валиев Р.Р.	250
Баклагин В.Л.	138	Варвашеня Р.Н.	284, 309, 314
Балалаева А.И.	124	Вацадзе С.З.	126
Балтабаева Н.М.	40	Ващенко А.С.	327
Бардина Е.Э.	41	Виноградова К.А.	140
Баронин М.Е.	232	Винокуров Н.А.	279
Бартули С.И.	323	Вишенкова Д.А.	266, 304
Басов Н.В.	279	Вишнякова Е.Е.	142, 182
Батухтина А.С.	282	Власов В.А.	51
Баушева О.М.	407	Волгина Т.Н.	21
Бейсембаева Д.А.	289	Володина Н.Ю.	238
Беккер Г.В.	161, 213, 233	Волчо К.П.	127, 133, 277

Вольф А.В.	33	Денисова Ю.В.	244
Воробьев А.Ю.	186	Димова Л.М.	79
Ворожцова Ю.С.	240	Дитц А.А.	66, 93
Воронина А.В.	443	Дмитриева А.А.	414
Воротникова Н.А.	117	Дмитриева Н.В.	415
Воротников Ю.А.	117	Догадина А.А.	149
Воткина Д.Е.	241	Долгова А.В.	47
Врона К.Т.	410	Дорожко Е.В.	297
Вшивцев М.А.	100	Дрозд А.Г.	290
Выштакалюк А.Б.	210	Дрокин Е.А.	134
Габдулхаев К.Р.	47	Дружинина К.С.	245
Газизов Д.И.	143	Дубиненко Г.Е.	158
Газизов А.С.	128	Дубинина Ю.В.	325
Гайслер Е.В.	279	Дубровина В.А.	151
Гайфулин Я.М.	78	Дуйсенали А.М.	152
Гак В.В.	207	Дырхеева Н.С.	133
Галяпина П.Н.	285	Дьяченко Ф.А.	268
Ганеева Ю.М.	388	Егорова В.В.	339
Гарифуллин Б.Ф.	210	Егоров К.А.	172
Гаркуль И.А.	387	Елисеева М.И.	323
Гафуров З.Н.	225	Елькина Ю.С.	51
Гибя И.С.	27	Еркович А.В.	244, 274, 285
Гильгенберг Д.Д.	144	Ерланулы А.	152
Глаговский П.Б.	266, 304	Есеналиева А.Б.	152
Гладыш П.В.	329	Естаева М.Т.	154
Глушко В.А.	48	Ефанова А.О.	340, 389
Глушков А.В.	144, 151	Ефанов Д.Е.	155
Глушков А.В.	145	Жаворонок М.Ф.И.	246
Годунов П.А.	286	Железнова Т.Ю.	336
Головина К.С.	158	Жерин И.И.	417
Голомолзина И.В.	147, 197	Жирников И.Д.	418
Гольцман Б.М.	50	Жиров Н.	316
Гончарова Е.Д.	330	Житов Р.Г.	354
Гончаров К.В.	421	Журавков С.П.	425
Горбунова Ю.Г.	41, 224	Заглядова С.В.	322
Горленко Н.П.	33	Загузин А.С.	53
Готфрид Д.В.	332	Зайцева Ю.М.	271
Грачева Д.К.	412, 419, 423, 449	Зайцев Д.В.	419
Грачев Е.К.	412	Заморецков Д.С.	166
Грива Д.В.	333	Зарипова А.С.	439
Григораш М.С.	326, 334, 375	Захаренко А.Л.	133
Грозеску А.Ю.	306	Зверева К.М.	172
Губанов А.В.	116	Звягина Е.Е.	54
Губа Э.А.	439	Зильберг Р.А.	220, 237
Гулиева Р.М.	148	Зленко С.О.	156
Гуляева Е.С.	226	Золин Р.С.	55
Гуляндина К.С.	287	Зыбалов М.Д.	212
Гуренкова А.А.	288	Зюзин Е.А.	138
Гусев А.В.	332, 336	Иванов А.А.	117
Гусев Н.В.	413	Иванов А.В.	89
Гусельникова О.А.	241	Иванова И.К.	248
Гущин А.Л.	39, 41, 67, 98	Иванов В.К.	248
Давыдкина А.Е.	289	Иванов Д.М.	32, 207
Дамзина А.А.	242	Иванов Р.А.	212
Даниленко Н.В.	167	Игумнова О.А.	158
Данилович Д.П.	65, 75	Игумнов М.С.	57
Дементьев А.Ю.	334, 368	Илекис В.М.	58, 108, 122, 423, 449
Деменчук Ю.С.	337	Ильина И.В.	127

Ильин М.В.	159	Конюхов Д.Е.	425, 436
Илькова А.А.	198	Копытов М.А.	363
Ильков К.В.	198	Копычева У.Н.	347
Ионин В.А.	148	Корниенко Т.Е.	133
Исакова Ю.Е.	212	Коробейников Н.А.	70
Испирян А.З.	249	Короткова Д.С.	349
Кабиева С.К.	176, 200	Корчунов И.В.	74
Казакова О.А.	332, 336	Костин М.А.	27
Казьмина О.В.	116	Котелков А.А.	71
Кайгородов Е.А.	32	Котехова В.Д.	163
Каймонов М.Р.	60	Котоногов Д.В.	72
Калачева Л.П.	248	Кочеткова А.Я.	427
Калиев Т.А.	329	Кочубеев А.А.	165
Калинина М.А.	26	Кошляков П.В.	265
Калинина М.В.	341	Краснокутская Е.А.	206
Калинин Д.Г.	245	Крехова Ф.М.	296, 300
Канищева Е.М.	61	Кривцова Н.И.	385
Кантаев А.С.	408	Крисанова П.К.	350, 351
Каныгин В.В.	279	Кротов Г.А.	326
Капкан С.А.	148	Кротов Д.Д.	293
Капустина О.В.	62	Крюков Д.А.	350
Карасёва А.А.	343	Кубанская А.С.	74
Карогодина Т.Ю.	186	Кудрявцева М.С.	378
Касанова А.Ж.	154	Кудряшов М.А.	100
Касимова Г.А.	136	Кузин М.Я.	428
Катаев В.Е.	210	Кузнецова Е.А.	128
Кашеков Д.Ю.	421	Кузнецова С.А.	35
Кащеев В.А.	402	Кузнецов И.Е.	166, 170
КАбальетдинов А.З.	128	Кузьменко П.М.	252, 270
Кетков С.Ю.	221	Кузьмина Н.С.	209
Киеу Б.Т.	422	Кузьмин В.Р.	167
Кикенина И.К.	412, 419, 423, 449	Куксёнок В.Ю.	156
Ким К.Б.	57	Куксина М.В.	163
Кинжалов М.А.	128	Куликова А.В.	429
Киргина М.В.	340, 361, 366, 389	Куликова О.М.	213
Кирсанов Д.О.	256	Курбатова В.Д.	253
Киселев О.	161, 213	Куренкова А.Ю.	222
Киселёв О.	175	Курцевич А.Е.	250
Кисель К.С.	63	Кустов Л.М.	83
Кисилев О.В.	233	Кутугин В.А.	116
Клешнина А.Д.	292	Кутузова В.П.	353
Клещина П.К.	293	Кучерявый А.Д.	297
Клюшев Ф.К.	65	Лаврик О.И.	133
Коваленко Н.С.	362	Лаврова М.К.	75
Ковальская Е.С.	250	Лаврова Т.В.	275
Козлова В.К.	33	Лакеев А.П.	298
Козлова Е.А.	222	Ларина В.В.	293
Козлов А.С.	124	Ларионов В.А.	130
Козлов В.В.	344	Леденёв М.М.	76
Кокорина Ю.С.	346	Леднева А.И.	168
Колесникова А.А.	424	Летягин Г.А.	147, 155, 197
Колесникова Ю.А.	162, 313	Ли-Жуланов Н.С.	127, 277
Коломеец Д.А.	279	Литвинова Ю.М.	78
Кольцова А.В.	294	Лодянов Ю.О.	267
Комаров Д.В.	66	Лолаева А.В.	166, 170
Комлягина В.И.	39, 67, 98	Лукина В.И.	354
Конкина К.А.	68	Лукьянов Д.М.	355
Конон М.Ю.	65, 75	Лысенко Е.Н.	51

Львова Е.В.	229	Мысина Ю.С.	249
Люляев А.В.	172	Мышова А.Е.	158
Люляев А.	171	Мячина К.А.	180
Лякишева И.В.	173	Набоков Н.А.	362
Ляпков А.А.	21	Назарова Г.Ю.	320, 329, 341, 357, 372, 396
Ляпко Е.А.	79	Найверт Е.С.	433
Мазманян Дж.С.	80	Нальгиева Х.В.	363
Мазманян С.В.	80	Неганова М.Е.	133
Макаркина А.В.	317	Нелюбова Е.Д.	365
Макарова В.М.	81	Нестеренко И.С.	308
Макова А.С.	83	Нецкина О.В.	36
Макотченко Е.В.	41	Низов Е.Р.	259
Максимов Н.Е.	394	Никитин И.В.	365
Малеева К.А.	262	Никифоров В.А.	434
Малеев В.И.	130	Николаева О.О.	40
Мальшева А.С.	134	Николаева Ю.А.	301
Мальцев В.В.	329, 357	Никонов Д.А.	435
Маляр Ю.Н.	148	Нифталиев С.И.	57
Маматова А.М.	427	Новикова А.П.	96
Манакова А.Ю.	84	Новопашин А.О.	366
Маноха А.Н.	33	Носков Д.М.	181
Мансур Г.	327	Нурпейис Е.	261
Маркова У.О.	254	Нючев А.В.	209
Мартемьянов Д.В.	431	Овчинников В.В.	425, 436
Мартынов А.Г.	224	Огнева А.А.	122
Маслова Е.В.	68	Ольчев Д.А.	142, 182
Матвеев А.В.	358	Олюнина Т.В.	421
Медведев М.А.	175	Орешина А.А.	341
Меженин А.В.	85, 116	Орлова М.М.	303
Мелесова М.А.	256	Орляхина М.П.	304
Мендибаева А.Ж.	176	Осипов А.В.	183
Меркулова Д.В.	276	Осипова Е.С.	226
Метальникова Н.М.	177	Остапенко М.Г.	268
Мещева Д.А.	300	Отвагин В.Ф.	209
Миклашевич А.А.	430	Охотникова Е.С.	388
Микулов В.А.	359	Павлова А.В.	133
Минаев Н.С.	179	Павлова К.В.	263
Минина Т.М.	148	Павлова А.А.	262
Мин Хеин Хтет	87	Павловский А.В.	145
Митюрёв С.А.	351	Павловский В.И.	144, 145, 151
Михайлов М.А.	115	Панкратова Е.С.	185
Михалко К.А.	57	Панфилов М.А.	186
Можайцев Е.С.	133	Паппел К.Х.	367
Молоков П.Б.	108	Папулова Э.Л.	102
Молочкова Д.А.	97	Папаян Г.Б.	80
Морозков И.В.	88	Патрихин М.Ю.	368
Морозова Я.П.	323, 353, 361, 366, 395	Передерин Ю.В.	448
Москаленский А.Е.	186	Петраков А.И.	301
Мочалов Л.А.	100	Петрова Е.Г.	322
Муллоярова В.В.	27	Петрова Ю.Ю.	339
Мункуев А.А.	133	Петрунин С.М.	55
Муравьёв А.Д.	89	Петунин П.В.	218
Мурашко А.М.	91	Петухов А.Н.	378
Мурашко Я.О.	431	Пластинина Д.М.	265
Мусатова К.Н.	257	Платонова А.Н.	96
Муслимова А.В.	58, 108, 412	Плева В.К.	266
Мухаметдинов Ч.Р.	258	Плотников Е.В.	204, 290
Муханов В.А.	89	Поваляев П.В.	339

Подмазова С.В.	326	Саргсян А.А.	80
Подрезова Л.Н.	402	Саргсян Т.М.	80
Подтуркина А.В.	127	Саркисов Ю.С.	33
Позмогова Т.Н.	117	Саттарова А.Р.	194
Поклонов П.Ю.	365	Сафинская Я.В.	195
Покровский А.Г.	279	Сафронова В.А.	308
Покрышкин К.В.	370	Сафронова С.С.	100
Полошков Н.Е.	371	Сахапов И.Ф.	225
Полушин Г.В.	116	Селиванова М.М.	271
Полынцев З.А.	336	Селищева С.А.	379
Помогаева А.Е.	92	Семенова Е.А.	65, 75
Пономарев К.Ю.	133	Семенов Н.А.	131
Попандопуло Е.А.	45	Семешкина Д.Д.	102
Попик В.М.	279	Семин В.О.	268
Портнягин А.С.	248	Сенотрусов А.В.	245
Постников П.С.	32, 207, 241	Сергеев Н.П.	85
Потапенко Л.С.	93	Серомлянова К.А.	271
Потемкин Д.И.	387	Сидельцев М.Е.	166
Почивалов А.С.	246, 263, 267	Силин Г.Е.	422
Прач А.А.	284, 314	Симакин Д.П.	438
Прийма А.Д.	308	Синько Н.С.	404
Примерова О.В.	185	Синяшин О.Г.	29
Приходько И.В.	238	Скирдин К.В.	46
Прокопьева О.В.	439	Сладков Д.Ю.	375
Прохоров И.О.	100	Слаповская Е.А.	100
Пудовик М.А.	128	Слугина В.А.	104
Путнин И.О.	187	Смирнов А.А.	252, 270
Пухнярская Д.С.	310	Смирнова А.А.	102
Пчелинцева И.В.	380	Смирнова В.Б.	421
Пякилла Б.И.	305	Смирнова К.А.	147, 197
Раджабов А.Д.	188	Смирнова С.С.	271
Радюш Е.А.	131	Смолобочкин А.В.	128
Разумов И.А.	279	Смольская Е.А.	104
Райымкулова К.М.	95	Смороков А.А.	406, 409, 430, 434
Ракитин А.Р.	367	Снытников П.В.	387
Рассказова М.А.	134	Соколов М.Н.	115
Рахимбеков К.А.	42, 96, 97	Солдатов Н.С.	32, 207, 213
Рахимова Л.Ю.	190	Солодов Е.В.	439
Ржаницына О.Ф.	102	Солярский Н.И.	440
Ржевский С.А.	134, 199	Сорокин А.В.	198
Ригер Е.Н.	306	Сорокина И.В.	133
Рогачев А.Д.	277, 279	Соснина Д.В.	346, 376
Романенко Г.В.	147, 155, 197	Сотникова М.А.	279
Ромашев Н.Ф.	39, 67, 98	Софронов В.Л.	417
Ростова Д.П.	191	Старцев А.Е.	442
Ротарь О.В.	21	Степанова Е.А.	378
Рыжик Д.М.	99	Степура И.А.	191
Саварец А.Р.	102	Стерлигов Г.К.	199
Садыхов Г.Б.	421	Стрижова А.В.	272
Салахутдинов Н.Ф.	127, 133, 279, 281	Судаков Д.О.	385
Самаров А.А.	238, 252, 270	Суетина А.К.	443
Самойлов Е.Р.	326, 334	Сумина А.А.	379
Самородова Е.И.	192	Супруненко В.Д.	444
Самсонов И.А.	320, 372	Суслов Е.В.	133
Санникова В.А.	140	Суханова Т.Е.	306
Сапрыгина А.В.	374	Сыздыков А.Қ.	200
Сараев А.А.	222	Сысоева А.А.	187, 202
Саратовский А.С.	75	Тажмуликов Д.Б.	380

Тайгина М.Д.	140	Харькова А.С.	275
Тарасова Е.С.	134	Хачиниколаев В.В.	343
Твердов И.Д.	47	Хлебников А.И.	200
Твердохлебов С.И.	158	Хозяинов В.С.	148
Темерев С.В.	257	Холодова В.В.	110
Тер-Акопян М.Н.	83	Холодова И.А.	440
Терес Ю.Б.	220, 237, 258	Хоменко Т.М.	127
Теркина А.К.	381	Хомякова Ю.В.	329
Титаева А.М.	383	Цивадзе А.Ю.	224
Титаев К.М.	383	Цыпышев Д.О.	127
Ткачук С.А.	417	Чакалов Э.Р.	27
Тойкка М.А.	252, 270	Чаш-оол Н.Н.	276
Токарев Д.С.	109	Чебанова Е.С.	389
Токорев Д.С.	121	Челноков В.В.	349
Толмачева М.В.	445	Чепанова А.А.	133
Толстикова Т.Г.	133	Черников М.А.	423
Толстиков С.Е.	147, 155	Чернова А.П.	282, 288, 289, 310
Толстой П.М.	27	Чернов Г.Н.	161, 213, 233
Томиков А.В.	203	Черных А.П.	349
Топчий М.А.	134	Чернышева Е.А.	322
Торчакова О.М.	384	Чернышов А.О.	112
Трапезоньян А.А.	274	Чернышов М.Н.	391, 392
Третьякова М.С.	290	Чеснокова А.В.	83
Тришина А.В.	191	Чесноков Е.Н.	265
Тупикина Е.Ю.	27	Чугунова Е.А.	128
Туралин К.Н.	385	Чуев Е.А.	215
Тургенбаев К.А.	152	Чуланова Е.А.	131
Турсынова Б.Г.	143	Чумачкова Е.Г.	113
Турушева Е.В.	105	Чурина С.С.	394
Уваров А.В.	204	Чусов Д.А.	124
Угай В.Л.	206	Шабельникова А.М.	277
Ултургашев Т.Е.	446	Шаблыкин Д.Н.	378
Ульев Л.М.	392	Шагалов В.В.	436
Урбанов А.В.	106	Шалафанова А.А.	448
Урлуков А.С.	387	Шамшурин М.В.	115
Усков С.И.	387	Шананина В.А.	330
Усольцева И.О.	448	Шарафеев Ш.М.	54, 116
Ушаков А.О.	58, 108	Шарин М.К.	412
Фазылзянова Г.Р.	388	Шарф А.А.	40
Фазылов С.Д.	176	Шарычев И.П.	287
Федин М.В.	28	Шафер С.Е.	395
Федорова И.И.	207	Шафран Т.А.	396
Федоров А.Ю.	209	Шачнева М.И.	419
Федоров В.С.	109	Шевалёв Р.М.	267
Федотова Е.А.	209	Шеин А.Л.	48
Федченко К.И.	330	Шелеметьева Н.К.	216
Филатов А.А.	350, 351	Шемякин С.В.	428
Филатов Е.Ю.	387	Шепелев И.А.	398
Филиппов И.Р.	140	Шестакова А.В.	310
Филиппов О.А.	226	Шестопалов М.А.	117
Фокин С.В.	147, 197	Шеховцов В.В.	54
Фоминых А.С.	284, 309	Шивцов Д.М.	399
Фролова А.О.	253	Шинкин К.Д.	312
Хабаров А.М.	138	Шишов А.Ю.	227, 254, 256, 259, 280, 286, 296, 300
Хабибулина Л.Р.	210	Шпанич Е.А.	118
Хайбрахманова Э.А.	190	Шремзер Е.С.	41
Харина К.В.	245	Шубина Е.С.	226
Харин С.В.	212	Шургая Н.С.	119

Шуриков М.К.	218	Юсупова Т.Н.	388
Шурупова О.В.	199	Яковлева В.А.	325
Шурупова О.Е.	134	Яковлев В.А.	379
Щербаков П.С.	418	Якубова М.И.	122, 412, 423, 449
Эськова Д.Д.	313	Янович Г.Е.	284, 314
Южакова С.И.	268	Яровая О.И.	281
Юнин М.А.	212	Яхваров Д.Г.	29, 225
Юркова В.Е.	121		

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы

XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского

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 15.05.2024. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 53,27. Уч.-изд. л. 48,18.
Заказ 161-24. Тираж 100 экз.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ