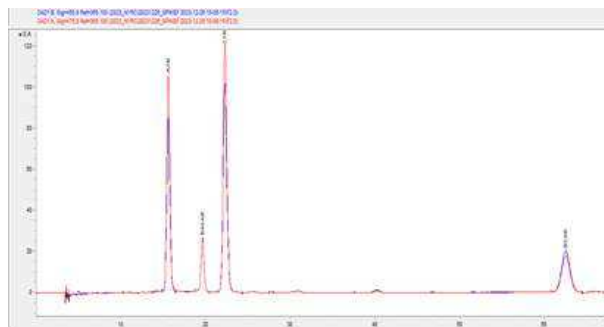


**Рис. 1.** Пример хроматограммы калибровочной смеси 12 каротиноидов с концентрацией 2,5 мкг/см<sup>3</sup>

объёму), с последующей очисткой экстракта методом твердофазной экстракции. Каротиноиды из кормов, содержащих более 10 % жира, экстрагировали гексаном, предварительно омылив водно-спиртовым раствором гидроксида 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,  $\beta$ -апо-8-каротеналь,  $\beta$ -каротин

**Таблица 1.** Оптимальные условия хроматографического разделения

Аналитическая колонка	УМС 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 <sup>3</sup> /мин
Детектирование	450 и 470 нм

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО РАЗРЫВА СВЯЗИ С–N В АЛКИЛВЕРДАЗИЛАХ

Е. С. Ковальская<sup>1</sup>, А. Е. Курцевич<sup>2</sup>, Р. Р. Валиев<sup>2</sup>  
 Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ П. В. Петунин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30  
 esk42@tpu.ru

<sup>2</sup>Национальный 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 С–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 хромофорными фрагментами. Нами был синтезирован ряд их производных, содержащих раз-

личные функциональные группы и выяснено, что не все они одинаково эффективно подвергаются фотоиницируемому 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.

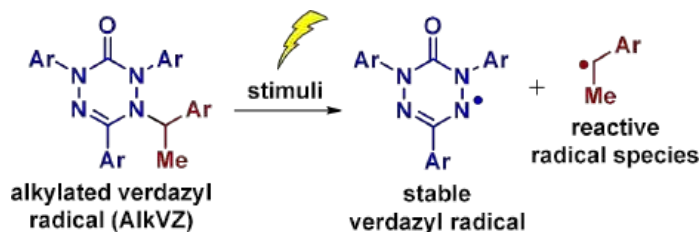


Схема 1. Фотоиницируемый гомолиз алкилвердазилов

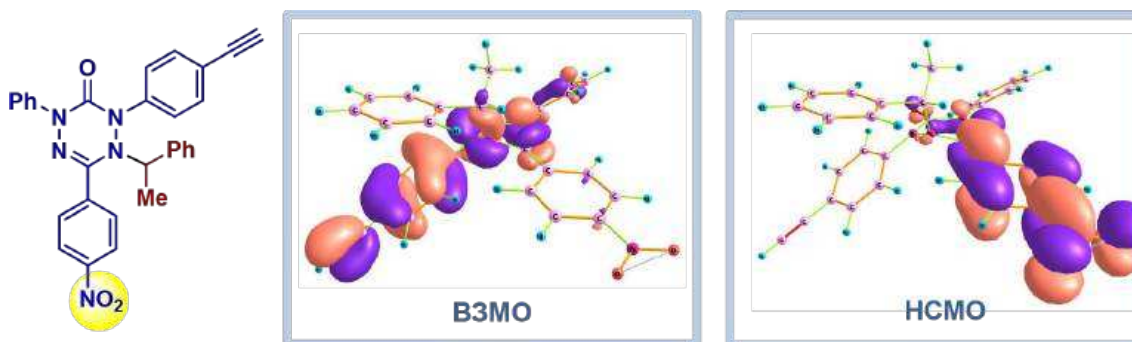


Рис. 1. Визуализация граничных орбиталей ВЗМО и НСМО для алкилвердазила **1**

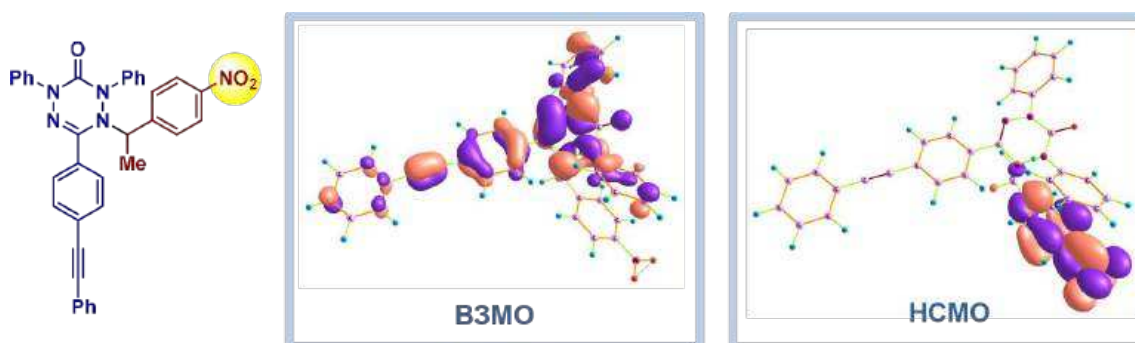


Рис. 2. Визуализация граничных орбиталей ВЗМО и НСМО для алкилвердазила **2**

### 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. Тойкка  
Научный руководитель – к.х.н., доцент М. А. Тойкка

*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 ГЭРами 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<sub>12</sub>), декановой, октановой, гексановой и бутановой кислот. Исследование эфиров, не встречающихся в природных жирах кислот C<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>, было проведено для более подробного изучения экстракционной способности ГЭРа. Анализ состава всех фаз был выполнен с помощью <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии с накоплением сигнала.

На основе полученных данных была выявлена зависимость содержания глицерина в модельной смеси от длины цепи жирной кислоты.