

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»
ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ
ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА

**ТРЕТИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ,
ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА»**



III INTERNATIONAL SYMPOSIUM
ISCHEM 2024

Сборник тезисов докладов

г. Санкт-Петербург
5 – 7 июня 2024 г.





**Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»**



**ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова**

Спонсоры Симпозиума



**ООО «ХОЛДИНГОВАЯ КОМПАНИЯ
«ПИГМЕНТ»**



ООО «НП-ВИЖН»



ООО «МПБА ДИАГНОСТИКА»



ГЕККОН

ООО «ГЛАСС СИСТЕМ СТРОЙ»

Информационный спонсор



**ЖУРНАЛ
«ЦЕМЕНТ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ»**

Партнер культурной программы



**МУЗЕЙ АНТРОПОЛОГИИ И ЭТНОГРАФИИ
ИМ. ПЕТРА ВЕЛИКОГО (КУНСТКАМЕРА)
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (МАЭ РАН)**

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова*

**ТРЕТИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ,
ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА»
ISCHEM 2024**



Сборник тезисов докладов

5–7 июня 2024 г.
г. Санкт-Петербург

Третий международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства»: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 5–7 июня 2024 г. – СПб: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2024. – 254 с.

ISBN 978-5-00105-920-2

В сборнике представлены тезисы докладов Второго международного симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», прошедшего 5–7 июня 2024 г. в г. Санкт-Петербурге.

Издание осуществлено с оригинала, подготовленного Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ КИ - ИХС) на основе MS Word файлов, представленных авторами докладов. Техническое редактирование касалось только ошибок, обусловленных дефектами подготовки исходных файлов.

ISBN 978-5-00105-920-2

© Коллектив авторов, 2024

© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО	17
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	
ИОНОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ГЛИН. ЭФФЕКТЫ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ Агафонов А.В., Гришина Е.П.	21
СИНТЕЗ 2D НАНОУГЛЕРОДОВ КАРБОНИЗАЦИЕЙ СЛОЖНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В УСЛОВИЯХ ПРОЦЕССА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Возняковский А.А.	22
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ N-ГЕТЕРОБИФЕНИЛЕНАМИ (МЯГКИЕ КОЛЛОИДНЫЕ СТЕКЛА): МОДУЛЯТОРЫ АКТИВНОСТИ МИКРОМИЦЕТОВ, КОМПЛЕКСОНЫ ДНК, БАКТЕРИО-, ФУНГИ- И ЦИТОСТАТИКИ Демидов В.Н., Иванова А.Г., Касьяненко Н.А., Шаройко В.В., Пастон С.В., Богомолова Е.В., Цветкова И.Н., Вошиков В.И., Глебова И.Б., Пахомова Т.Б.	24
ПРИМЕНЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В МЕДИЦИНЕ, КОСМЕТИКЕ И СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ Долматов В.Ю., Руденко Д.В., Яковлев Р.Ю., Шилова О.А., Панова Г.Г., Хамова Т.В., Блинова М.А.	26
НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ДНК. ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА Касьяненко Н.А.	26
АТРАНЫ – ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ БИОАКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Кочина Т.А., Кондратенко Ю.А.	28
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ АЛЬФА- И БЕТА-ТАНТАЛА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ Кузнецов С.А.	29
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ d-МЕТАЛЛОВ: СИНТЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ, АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ Луценко И.А., Еременко И.Л.	30
НАНОРАЗМЕРНЫЙ ГИБРИДНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ: МЕХАНИЗМЫ АКТИВНОСТИ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ Рожкова Н.Н., Данилова-Третьяк С.М., Евсеева Л.Е., Николаева К.В., Рожков С.С.	31
МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ДЕНДРИМЕРОВ Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э.	32
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРОЛАТОВ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ГЕМОСТАТИЧЕСКОЙ, РАНОЗАЖИВЛЯЮЩЕЙ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ Хонина Т.Г., Чупахин О.Н.	33

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕПЕНЬ БИООБРАСТАНИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КЛИМАТИЧЕСКИХ МОРСКИХ ИСПЫТАНИЙ В ТРОПИКАХ И ОКОЛО ПОЛЯРНОГО КРУГА

Шилова О.А., Халаман В.В., Нгуен Ван Чи, Кондратенко Ю.А., Глебова И.Б., Соколов Г.С., Вошиков В.И., Полетаев К.А., Кочина Т.А. 34

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК ЭКСТРАГЕНТЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ В АГРАРНОЙ И ПИЩЕВОЙ ХИМИИ

Шишов А.Ю., Крехова Ф.М., Маркова У.О., Низов Е.Р., Мелесова М.А., Мешева Д.А. 35

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МИКРО- И МАКРОМАСШТАБНЫЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Абиев Р.Ш. 39

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ СМЕКТИТА ДЛЯ АДСОРБЦИИ АНТИБИОТИКОВ

Аликина Ю.А., Парих К.А., Голубева О.Ю. 40

3D СВОЙСТВА НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ДОСТАВКИ ДЦРНК В РАСТИТЕЛЬНЫЕ КЛЕТКИ

Ахметова А.И., Попова Е.В., Тихомирова В.Е., Кост О.А., Яминский И.В. 41

ИЗУЧЕНИЕ РАДИОПРОТЕКТОРНЫХ И ГЕРОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ВОДНОГО РАСТВОРА ЛИГНИНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СТЕБЛЕЙ ОВСА

Раскоша О.В., Ермакова А.В., Башлыкова Л.А., Старобор Н.Н., Карманов А.П., Кочева Л.С. 42

ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИНДИЯ-ОЛОВА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ В МИКРОФЛЮИДНЫХ ЧИПАХ

Белов Д.А., Естрапов А.А. 44

ФУЛЛЕРЕНОЛ C₆₀(ОН)₂₀: АНТИРАДИКАЛЬНАЯ, ЦИТОПРОТЕКТОРНАЯ, ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ И САМООРГАНИЗАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И КУЛЬТУРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

Борисенкова А.А., Еропкин М.Ю., Коновалова Н.И., Титова А.В., Маркова М.А., Лютова Ж.Б. 45

РАЗРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА-ПИНЕНА

Бразовская Е.Ю., Беляева К.А., Голубева О.Ю., Омаров Ш.О., Сидоренко А.Ю., Халимонюк Т.В. 46

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПУТЕМ РАЗРАБОТКИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ С ДОБАВКАМИ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Варьян И.А., Тюбаева П.М., Попов А.А. 47

НАНО-ИНКАПСУЛЯЦИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ МЕТОДОМ АСО ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УРОЖАЙНОСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Гаджимурадов С.Г., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И. 48

НОВЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ МЕДИ И ИТТРИЯ, НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В. 48

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ В МЕДИЦИНЕ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Голубева О.Ю., Бразовская Е.Ю., Ульянова Н.Ю., Аликина Ю.А., Владимировна Е.В., Шамова О.В. 49

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

СИНТЕЗ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ И БИОМЕДИЦИНЫ

Гулина Л.Б., Шиловских Э.Э., Толстой В.П. 51

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Дабижа О.Н., Комогорцева М.В., Шилова О.А. 52

КАЛИЙ-ТИТАНАТНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДОПИРОВАННЫЕ МАГНИЕМ, ДЛЯ АДСОРБЦИИ ИОНОВ СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Кучаева С.К., Синельщикова О.Ю., Куриленко Л.Н. 53

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА РАДИКАЛ-СВЯЗЫВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АРАБИНОГАЛАКТАН-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Зверева М.В., Хитева Т.В., Карпова Е.А. 54

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВЕТОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Зеленина Е.В., Сычев М.М., Снятков И.В., Чуркина А.В. 56

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Иванова А.Г., Лезова О.С., Красин И.А., Галушко А.С., Губанова Н.Н., Панова Г.Г., Шилова О.А. 57

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ЛИГНИНОВ

Кочева Л.С., Шапошникова Л.М., Рачкова Н.Г., Карманов А.П. 58

ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Красильникова Л.Н., Смешко А.В., Алексеев В.А., Шилова О.А., Кочина Т.А., Долматов В.Ю., Епимахов В.Н. 60

КОМПЛЕКСЫ СУЛЬФАНИЛАМИДХИТОЗАНА И ЦИСТЕИНОВЫХ ПРОТЕАЗ В КАЧЕСТВЕ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Лавлинская М.С., Сорокин А.В., Гончарова С.С., Кондратьев М.С., Файзуллин Д.А., Зуев Ю.Ф., Холявка М.Г., Артюхов В.Г. 60

БИОГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ И КЛЕТОК МИКРООРГАНИЗМОВ

Лаврова Д.Г., Звонарев А.Н., Терентьев В.В., Шадрина Е.В., Хонина Т.Г. 61

САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ НАНОЧАСТИЦЫ СУЛЬФИТНОГО ЛИГНИНА КАК АКТИВАТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ

Луговицкая Т.Н., Данилин Л.М., Рогожников Д.А. 62

ПОВЕДЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНАМИ ОЛИВКОВОГО МАСЛА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Лютюва Ж.Б., Кучина В.А., Маркова М.А., Титова А.В., Хижняков Р.Р., Борисенкова А.А. 63

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ОКСИДАМИ ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЯ

Мальцева Н.А., Михальчук В.М., Лыга Р.И., Чабак И.Е., Глазунова В.А., Николаева О.Ф. 64

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

ДЕКАЗАМЕЩЕННЫЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНЫ: СИНТЕЗ И ФОРМИРОВАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ СИСТЕМ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ	
Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Мостовая О.А., Кижняев В.Н., Стойков И.И.	66
БИОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА В ФОСФАТ	
Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Минзанова С.Т., Бадеева Е.К.	64
ПОВЕДЕНИЕ АКТИНИДОВ В ПРОЦЕССЕ БИОРЕМЕДИАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С КОМПЛЕКСНЫМ ЗАГРЯЗНЕНИЕМ	
Мясников И.Ю., Новиков А.П., Артемьев Г.Д., Сафонов А.В.	67
ДИЗАЙН, АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЛИЗОЦИМА И ПАМАМ-ДЕНДРИМЕРОВ С ЯДРОМ ТИАКАЛИКСАРЕНА	
Падня П.Л., Шиабиев И.Э., Мостовая О.А., Волошина А.Д., Петров К.А., Стойков И.И.	68
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК ПРИ СИНТЕЗЕ ГИДРОКСИАПАТИТА	
Папезжук М.В., Иванин С.Н., Волынкин В.А.	67
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭКОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА	
Подзорова М.В., Тертышная Ю.В.	71
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК «ТАУНИТ-М» ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ	
Понаморева О.Н., Гутник И.В., Оськин П.В., Щавелева Е.Н., Алферов В.А.	72
ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИСАХАРИДОВ КАК НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЙ	
Просмыцкая Ю.С., Лаппо Д.Д., Савицкая Т.А.	72
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЪЕДОБНЫЕ ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ С БИОЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	
Савицкая Т.А., Кимленко И.М., Безносик Т.В., Гриншпан Д.Д.	74
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ $3d-4f$ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С НИКЕЛЕМ И АЛАНИНОМ	
Семешкина Д.Д., Долженко В.Д.	76
ПОИСК ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ, ОКАЗЫВАЮЩИХ ВЛИЯНИЕ НА СИСТЕМУ СВЕРТЫВАНИЯ КРОВИ, В РЯДУ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-R-2-ГИДРОКСИ-4-ОКСО-2-БУТЕНОВЫХ КИСЛОТ	
Собин Ф.В., Пулина Н.А., Старкова А.В., Кузнецов А.С., Кожухарь В.Ю., Полежаева В.Д., Намятова К.В., Собина А.Н.	76
РАЗРАБОТКИ СУПЕРАБСОРБЕНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА	
Сорокин А.В., Журавлев И.А., Лавлинская М.С.	77
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР-ПОРФИРИН НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ	
Тертышная Ю.В., Жданова К.А., Брагина Н.А.	78

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

НОВЫЕ БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БЕСШРАМНОГО ЗАЖИВЛЕНИЯ РАН НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК Тюбаева П.М., Ольхов А.А., Попов А.А.	79
СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К КОНСТРУИРОВАНИЮ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $3d$ И $4f$ МЕТАЛЛОВ Уварова М.А., Луценко И.А., Еременко И.Л.	80
СИНТЕЗ НАНОЛЮМИНОФОРОВ $GdF_3:Tb$ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ Устабаев П.Ш., Зыкова П.Д., Бахметьев В.В.	81
КЕРАМИКА ИЗ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, ДОПИРОВАННАЯ ГАДОЛИНИЕМ И СТРОНЦИЕМ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ИМПЛАНТАТЫ Федорова Е.А., Фадеева И.В., Давыдова Г.А., Кнотько А.В., Рау Д.В.	82
ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СМОЛЫ Фоменко Ю.А., Виладчева Ю.Ю.	84
ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИСТЕИНОВЫХ ПРОТЕАЗ С ПОЛИСАХАРИДАМИ Холявка М.Г., Гончарова С.С., Редько Ю.А., Лавлинская М.С., Сорокин А.В., Кондратьев М.С., Артюхов В.Г.	85
ПРОЗРАЧНОЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ $ZnO-SnO_2-Fe_2O_3$ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ОПТИЧЕСКИХ ЭНДОСКОПОВ Хомутичкина Л.Л., Шишкина А.С., Мухтубаев А.Б., Евстропьев С.К., Мешковский И.К., Караваева А.В., Багров И.В.	86
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АДГЕЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ «ЦЕМЕНТНАЯ МАТРИЦА – АРМИРУЮЩЕЕ ВОЛОКНО» В КОМПОЗИТАХ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ Шведова М.А., Артамонова О.В., Славчева Г.С., Котова К.С.	87
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МЕТАЛЛАЦИКЛЫ РУТЕНИЯ С ЛИГАНДАМИ ПИРИДОНОВОГО ТИПА: ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРАХ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ Шутков И.А., Мельничук Н.А., Борисова Н.Е., Милаева Е.Р., Назаров А.А.	88
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Gd НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ $BiFeO_3$ Абдурахманов М.Г., Гюлахмедов Р.Р., Фараджев Ш.П., Алиханов Н.М-Р.	93
ГЕОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО КАОЛИНИТА Алексеев А.А., Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.	94
СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,3- C]ХИНОЛИНОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ ФИШЕРА Алексеев Р.С., Теренин В.И.	95
МОНОГЛИЦЕРОЛАТ ЖЕЛЕЗА (III) КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ГЕМОСТАТИЧЕСКОЕ СРЕДСТВО Алексеев С.Г., Тишин Д.С., Ларионов Л.П., Добринская М.Н., Изможерова Н.В., Хонина Т.Г.	96
СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ И РУТЕНИЯ С ЛИГАНДАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА: ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ Антонец А.А., Ворошилкина К.М., Милаева Е.Р., Назаров А.А.	98

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РАМАНОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ В СОЧЕТАНИИ СО СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИЕЙ НА ЧИПЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Ахьямова А.Ф., Абукаев А.Ф., Мельников А.П., Рулев И.И., Иванов Д.А. 99

РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Балабанова Е.А., Долгин А.С., Балабанов С.В., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Сычев М.М. 99

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА ПОРОШКА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ КЕРАМИКИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Бастриков Р.М., Жиренкина Н.В., Поливода Д.О., Машковцев М.А., Тарасова Н.А. 100

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 С ДОБАВКОЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Белоусова О.Л., Федоренко Н.Ю., Хамова Т.В. 102

ПРОГНОЗНАЯ ОЦЕНКА ВЫХОДА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ОТ КИСЛОРОДНОГО БАЛАНСА МОЩНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Блинова М.А., Долматов В.Ю. 102

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА

Бондарь Е., Дмитриева Е., Лебедев И., Федосимова А., Ибраимова С., Шонгалова А., Исаева У. 104

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАЗЛИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Быкова Е.Н., Гофман И.В., Возняковский А.П., Возняковский А.А. 105

ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ

Васькевич В.В., Коваленко Д.Л., Нгуен Туан Ань, Гайшун В.Е., Алешкевич Н.А., Нгуен Тиен Вонг 107

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ГЕЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕОЛИТА ВЕТА

Вострикова В.Д., Неизвестная С.В., Бразовская Е.Ю. 109

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ВАКУУМНО-КОМПРЕССИОННЫМ МЕТОДОМ

Гайшун В.Е., Косенок Я.А., Семченко А.В., Тюленкова О.И., Шилова О.А., Кузьмин В.Г., Лебедев А.С., Рыжков В.М., Манин Ю.А. 110

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК МАГНИЯ И НИКЕЛЯ ОКСИДАМИ ХРОМА И КОБАЛЬТА

Гатина Э.Н., Быстревский И.Д. 111

ВЫБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ФУНГИСТАТИЧЕСКОГО И БИОСТАТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЗАЩИТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Глебова И.Б., Власов Д.Ю., Демидов В.Н., Орлова М.И., Краснов К.А., Мыльникова А.Ю., Шилова О.А. 112

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Голубева Н.К., Кочина Т.А. 113

ФОРМИРОВАНИЕ СМЕКТОГЕННОГО МЕЗОМОРФИЗМА У ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ АДАМАНТАНА

Горбачев С.А., Зуев В.В. 114

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МАГНИТО-КАЛОРИЧЕСКИХ И МАГНИТО-МЕХАНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПНИКТИДОВ МАРГАНЦА

Гурбанович А.В., Гурбанович А.В., Митюк В.И., Барайшук С.М., Ткаченко Т.М., Головчан А.В., Вальков В.И., Аникеев С.Г. 115

ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА СТРУКТУРУ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА

Додина Е.П., Ольхов А.А., Тертышная Ю.В., Карпова С.Г. 116

ПОЛИМЕРЫ-НОСИТЕЛИ ИНСУЛИНОМИМЕТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ

Дубров Е.Н., Меркушева С.С., Иванов А.Г. 117

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА БИОАКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ Cu/Ag/Cu₂O

Евдокимова А.В., Шибаева В.Д., Алексеева О.В., Агафонов А.В., Вохидова Н.Р. 118

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ 3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ МЕТАКРИЛАТОМ НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂

Евдокимова Е.Н., Кочина Т.А. 119

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗОВАННОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Жижель П.Е., Цыганкова Н.Г., Савицкая Т.А., Гриншпан Д.Д. 120

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ НИТРАТА ЦИРКОНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Жиренкина Н.В., Поливода Д.О., Карташов В.В. 121

ФОСФОНОЛИЗ КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА Al[OC(C₆F₅)₃]₃

Завгородний А.С., Тимошкин А.Ю. 123

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СОРБАТА КАЛИЯ

Калле П., Беззубов С.И., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г. 123

БИОМЕДИЦИНСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРИРОДНЫХ ЛИГНИНОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Карманов А.П., Кочева Л.С., Раскоша О.В. 124

ПОЛУЧЕНИЕ НАНО- И МИКРОДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Кимленко И.М., Савицкая Т.А., Столбунова Ю.А., Гайшун В.Е., Косенок Я.А. 126

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na₂O-B₂O₃-SiO₂, ЛЕГИРОВАННОЙ NiO

Клюшев Ф.К., Конон М.Ю., Семенова Е.А., Данилович Д.П., Аликин М.Б., Тагильцева Н.О., Антропова Т.В. 128

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ $\text{TiO}_2\text{-Fe@SiO}_2$	
Коваленко А.С., Николаев А.М., Яковлева А.А., Анохина П.В., Шилова О.А.	130
НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-ZrSiO}_4$: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Коптелова Л.А.	131
НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫЕ ЦИТРАТЫ Ln И Ti, ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ТИТАНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ	
Коротеев П.С., Билида Е.Ю., Бабешкин К.А., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н.	133
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) – СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ, СТРУКТУРНЫЕ ВАРИАЦИИ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ	
Кошенкова К.А., Луценко И.А., Еременко И.Л.	134
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$	
Лаврова М.К., Конон М.Ю., Семенова Е.А., Данилович Д.П., Саратовский А.С., Анфимова И.Н.	135
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ В ФЕНТОН-ПОДОБНОМ ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА Б	
Магомедова А.Г., Исаев А.Б., Оруджев Ф.Ф.	136
РАЗРАБОТКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАН-ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ НАНОПЛЕНОК МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ НАНОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ	
Максумова А.М., Гафурова М.Н., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И., Хамидов М.А.	137
АКТИВНОСТЬ ЛЕКТИНОВ ДВУХ РОДСТВЕННЫХ ШТАММОВ <i>ASPERGILLUS NIGER</i>	
Миндубаев А.З., Клементьев С.В., Кобелев А.В., Минзанова С.Т.	139
БЕТАИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНА ДЛЯ ЗАЩИТЫ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ ОТ ГЕРБИЦИДОВ	
Назарова А.А., Падня П.Л., Зеленихин П.В., Стойков И.И.	140
РЕАКЦИОННОТВЕРДЕЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОДЕРЖАЩИХ НАТРИЙ ИЛИ КАЛИЙ КАЛЬЦИЕВЫХ ФОСФАТОВ	
Одинаева А.Т., Кнотько А.В.	141
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	
Подсосонная А.Д., Шиманская А.Н., Федоренко Н.Ю.	142
ЗАЩИТНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ, ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ	
Глебова И.Б., Иванова А.Г., Полетаев К.А., Беззубова Е.А., Николаев А.М., Фоменко Ю.А., Шилова О.А.	143
ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОРОШКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ	
Поливода Д.О., Жиренкина Н.В., Галиаскарова М.Р., Бастриков Р.М., Тюшняков М.И., Машковцев М.А.	144

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

АКТИВАЦИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ГИБРИДНОЙ НАНОВОЛОКОКОННОЙ МЕМБРАНЕ ПВДФ\С	
Рабаданова А.А., Селимов Д.А., Шуайбов А.О., Оруджев Ф.Ф.	145
НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ НА БИОЛОГИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ, КАК КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	
Рыбочкин П.В., Борзова Д.В., Соромотин В.Н., Каманина О.А.	147
1-АМИНОАЦИЛОКСИГЕРМАТРАНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ	
Савельев Г.К., Лёзов Д.В., Кочина Т.А., Романенко М.Н., Антонец К.С., Нижников А.А.	148
ФОТООКСИГЕНАЦИЯ ВОДЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОРИСТЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА	
Саратовский А.С., Гаврилова М.А., Гаврилова Д.А., Змитриченко Ю.Г., Евстропьев С.К.	149
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛАСТИН СИЛИКАТНОГО НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА, ДОПИРОВАННОГО ZnO, ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ	
Саратовский А.С., Гирсова М.А., Сенчик К.Ю., Змитриченко Ю.Г., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.	150
ГАДОЛИНИЙ- И СТРОНЦИЙ- ДВОЙНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ	
Семенова В.В., Фадеева И.В., Давыдова Г.А., Яковский Д.С., Волчкова Е.В., Рау Д.В.	151
СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ КОМПОЗИЦИОННЫХ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОГРАФЕН	
Семченко А.В., Сидский В.В., Коваленко Д.Л., Гайшун В.Е., Никитюк Ю.В., Шилова О.А.	153
ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ	
Семченко А.В., Сидский В.В., Коваленко Д.Л., Гайшун В.Е., Никитюк Ю.В., Шилова О.А.	155
ФОТОЛЮМИНСЦЕНЦИЯ, КАТОДОЛЮМИНСЦЕНЦИЯ И СЦИНТИЛЛЯЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $(Gd, Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:RE$ (RE = Ce, Tb, Eu)	
Смыслова В.Г., Карпюк П.В., Лелекова Д.Е., Коржик М.В., Мечинский В.А., Бондарев А.Г.	156
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ АГРОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА	
Тертышная Ю.В., Подзорова М.В., Луканина Ю.К.	158
САМООРГАНИЗАЦИЯ КОНЬЮГАТОВ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПОЛИМЕРАМИ И ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	
Титова А.В., Звягина Д.В., Маркова М.А., Лютова Ж.Б., Попугаев А.В., Арутюнян А.В., Борисенкова А.А.	158
МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Fe_3O_4 , МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЛИЦЕРОЛАТАМИ ЖЕЛЕЗА И КРЕМНИЯ, ДЛЯ ОНКОУРОЛОГИИ	
Тишин Д.С., Фролова В.М., Валова М.С., Демин А.М., Минин А.С., Уймин М.А., Замятин А.В., Хонина Т.Г.	160
СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФАРМЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ	
Ухинова М.В., Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В.	161

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

КЕРАМИКА ИЗ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ, ДЛЯ МЕДИЦИНЫ Фадеева И.В., Новиков М.М., Черобыло С.А., Давыдова Г.А., Проскурин В.А., Рау Д.В.	162
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ Федоренко Н.Ю., Белоусова О.Л., Кудряшова Ю.С., Абиев Р.Ш., Мякин С.В., Ершов Д.С.	163
МОНОКРИСТАЛЛЫ $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Сырников П.П., Халипов А.В., Залесский В.Г., Зайцева Н.В., Лушников С.Г.	165
ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ Хамидов А.М., Музаффаров Ж.М., Рузимурадов О.Н.	166
НЕТКАННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА Хан О.И., Ольхов А.А., Карпова С.Г., Маркин В.С., Станишевский Я.М.	167
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СИЛИКАТНОГО ПОРИСТОГО СТЕКЛА Цыганова Т.А., Анфимова И.Н., Мякин С.В., Антропова Т.В.	169
КОМПЛЕКСЫ ДНК С КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МАРГАНЦА Шатица М.П., Демидов В.Н., Касьяненко Н.А.	170
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИ(АМИДОАМИННЫХ) ДЕНДРИМЕРОВ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЯДРОМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЯДА КАТЕХОЛАМИНОВ Шиабиев И.Э., Падня П.Л., Мостовая О.А., Стойков И.И.	171
ПОТЕНЦИАЛ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АСПАРАГИНАТА ХИТОЗАНА В РАЗРАБОТКЕ АГРОНАНОБИОХИМИКАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ Шипенок К.М., Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б.	172
ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ	
СОЗДАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕДЬ-СОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ОЦЕНКА ИХ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРИРОДНЫЕ МИКРОБНЫЕ СООБЩЕСТВА Александрова Г.П., Беловежец Л.А.	175
ПОЛУЧЕНИЕ РАНЕЗАЖИВЛЯЮЩИХ ПЛАСТИН НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА МЕТОДОМ ЛИОФИЛИЗАЦИИ Алмаев Б.Ф., Базунова М.В.	176
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АСКОРБАТОМЕТИОНИНАТА МЕДИ Блинов А.В., Гвозденко А.А., Голик А.Б., Вакуленко М.В., Артюшин С.В.	177
ТЕРМОСТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА ПРИ НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ ДО 1600 °С Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.	178
СИНТЕЗ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ЦЕРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ, ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Дробышевская Н.Е., Здравков А.В., Химич Н.Н.	179

ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНИОНОВ ПОРОШКАМИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ Вахрушев Н.Е., Ильичева А.А., Михаленко И.И., Коновалов А.А., Подзорова Л.И.	181
КАЛЬЦИЕВОФOSФАТНЫЕ СТЕКЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ТИТАНА Ветчинников М.П., Зинина Э.М., Голубев Н.В., Зиятдинова М.З., Озерова А.И., Сигаев В.Н.	182
ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ Власенко А.Б.	183
БЛОЧНЫЕ НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ИЗГОТОВЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Долгин А.С., Сычев М.М., Черемисина О.А., Вишневецкая Т.А., Мальцева Н.В., Волобуева А.С.	185
КЕРАМОБЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА Дякин П.В., Пивинский Ю.Е.	186
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВКВС ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СОСТАВА Дякин П.В., Пивинский Ю.Е.	186
ДИАГНОСТИКА АДГЕЗИИ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ Евдокимов Ю.М., Мещеряков А.В., Русских Д.В., Прохоров В.Ю.	187
РЕНГТЕНОКОНТРАСТНЫЙ СТЕКЛОПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛОМБИРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ Зинина Э.М., Пугачёва С.А., Зиятдинова М.З., Ветчинников М.П., Сигаев В.Н.	188
ПЬЕЗОФОТОТРОННЫЙ ЭФФЕКТ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД – ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III) Кадиев М.В., Оруджев Ф.Ф.	189
О ВЛИЯНИИ ГЛИЦЕРИНА НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ АГРЕГАТОВ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ АЦЕТАТА ХИТОЗАНА Калеева В.В., Базунова М.В.	191
ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ПРЕКУРСОРОВ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ Кашфразьева Л.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Игнатьева А.В.	193
CATALYTIC AND INHIBITORY ACTION OF FULLERENOL – C ₆₀ (OH) ₂₄ ON THE REPRODUCTION AND RESILIENCE OF STREPTOCOCCUS THERMOPHILES Kuznetsov V.V., Charykov N.A., Keskinov V.A., Gerasimova L.V., Blotskaya E.A., Kulenova N.A.	195
ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ВОДЫ МЕТОДОМ УЛЬТРАМИКРОСКОПИИ НА СОДЕРЖАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРИМЕСЕЙ Курьяков В.Н.	196
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОДИФИКАЦИИ ГЕМОГЛОБИНА ЭРИТРОЦИТОВ В УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ КРАСНЫМ СВЕТОМ В ПРИСУТСТВИИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА Лысенко Ю.А., Королева К.В., Артюхов В.Г.	197

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСАХАРИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И ПОЛИМЕРАМИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА

Михайлов В.И., Торлопов М.А., Васенева И.Н., Мартаков И.С., Легкий Ф.В., Вавринчук К.С., Ситников П.А. 199

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF Co-DOPED TiO₂ NANOCOMPOSITE FOR PHENOL PHOTODEGRADATION

Musaev Kh.V., Sulstonov K.N., Parmonov A.V., Ruzimuradov O.N. 200

РАНОЗАЖИВЛЯЮЩИЕ ПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Базунова М.В., Набутова К.В., Яхина Г.С. 201

ФОТОПРОТЕКТОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЦИКЛОАСТРАГЕНОЛА НА ЛИМФОЦИТЫ ЧЕЛОВЕКА

Наквасина М.А., Чурсанова Е.Н., Корпусова Е.И., Деенкова А.Ю., Шестых В.А. 203

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ГИДРОГЕЛЕЙ ЙОТА-КАРРАГИНАНА И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С СОДЕРЖАНИЕМ МЕТОТРЕКСАТА

Никитина М.Г., Гусева А.С. 204

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА С НАПОЛНЕНИЕМ СОЛОМОЙ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Дробышевская Н.Е., Здравков А.В., Химич Н.Н. 205

ЭФФЕКТ БАРОТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TZP - КЕРАМИКИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Подзорова Л.И., Падалко А.Г., Гречишников Н.В., Михайлина Н.А., Пенькова О.И., Пыров М.С. 206

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ МЕТОДОЛОГИИ

Прищенко А.А., Ливанцов М.В., Новикова О.П., Ливанцова Л.И., Баранин С.В., Бубнов Ю.Н. 207

МУЛЬЧИРУЮЩИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ: ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИБУТИЛЕНАДИПИНАТТЕРЕФТАЛАТА

Селезнева Л.Д., Попов А.А. 209

САМООРГАНИЗАЦИИ ЧАСТИЦ НА ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА МЕЗОПОРИСТОМ КРЕМНИИ (111) В АТМОСФЕРЕ СО С ДОБАВЛЕНИЕМ СИЛАНА И БЕЗ НЕГО ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В ВОДНОМ КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ

Сергеева Н.М. 210

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЕВРОПИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Смальченко Д.Е., Вьялкин А.А., Лебедева О.Е. 211

МЕТОД СИНТЕЗА ГИДРОХЛОРИДА ТИОЛАКТОНА D,L – ГОМОЦИСТЕИНА

Смолин Н.Ю., Головина А.А. 212

БИООБОГАЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗОМ РАСТЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ МАГНЕТИТА И МАГГЕМИТА

Спиридонова М.В., Волкова Е.Н., Шилова О.А., Хамова Т.В., Коваленко А.С., Николаев А.М., Синявина Н.Г., Дубовицкая В.И., Хомяков Ю.В., Панова Г.Г. 213

ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АГРОПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ УРОЖАЙНОСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР АРКТИЧЕСКОГО РЕГИОНА

Тананаев И.Г. 215

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СЕНСОРНЫЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И НАНОЧАСТИЦ ЙОДИДА СЕРЕБРА

Терегулов Т.Б., Базунова М.В. 217

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА

Титков В.В., Стефанович С.Ю. 218

ВЛИЯНИЕ 4',4''(5'')-ДИ-(1-МЕТИЛ-1-ГИДРОКСИАЛКИЛ)-ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 НА РОСТСТИМУЛЯЦИЮ ОДНОДОЛЬНЫХ КУЛЬТУР

Улашова С.З., Козинская Л.К., Мирхамитова Д.Х. 219

АНАЛИЗ СОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА СОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Ходосова Н.А., Томина Е.В., Мануковская В.Е., Бельчинская Л.И. 220

ПОЧВЕННАЯ ДОБАВКА ZION КАК ИСТОЧНИК ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ

Хохлова О.Н., Трегубова А.О. 222

БИОАКТИВНЫЙ НАНОКОМПОЗИТНЫЙ Si,Fe,Zn,B-ГЛИЦЕРОЛАТНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ И ЛЕЧЕНИЯ ЗАБОЛЕВАНИЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ

Шадрина Е.В., Ларионов Л.П., Добринская М.Н., Изможерова Н.В., Евстигнеева Н.П., Кохан М.М., Пермикин В.В., Стариков Н.М., Хонина Т.Г. 224

ПИТАТЕЛЬНЫЙ СУБСТРАТ ДЛЯ РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ СЛАБОДИССОЦИИРУЮЩЕГО АНИОНИТА ТОКЕМ-320

Шаченкова Л.Н., Вонсович Н.В., Езубец А.П., Солдатов В.С. 225

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННОГО ГРИБНОГО СУБСТРАТА В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Шелоник М.А. 227

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕМОГЛОБИНА И ЭРИТРОЦИТОВ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА В УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ КРАСНЫМ СВЕТОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО И АЗИДА НАТРИЯ

Шигапова Л.А., Лысенко Ю.А., Артюхов В.Г. 228

СПОНСОРЫ СИМПОЗИУМА 231

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 243



Глубокоуважаемые коллеги!

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ КИ - ИХС) с 5 по 7 июня 2024 г. проводит очередной, Третий международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства».

Идея организовать подобное мероприятие зародилась 10 лет назад. Предпосылкой явилась необходимость все большего взаимодействия и интеграции усилий ученых разных специальностей – химиков, физиков, биологов, медиков, экологов - для разработки инновационных технологий получения технически ценных материалов для медицины, экологии и сельского хозяйства. Первый симпозиум был проведен в 2015 году и вызвал интерес у научной общественности. Междисциплинарный характер этого научного форума отвечает современным трендам и призван помочь специалистам разных научных направлений определить актуальные направления развития химических наук и химических технологий, востребованные в биологии, медицине, экологии и сельском хозяйстве.

На площадке НИЦ КИ – ИХС, являющегося ведущим научно-исследовательским центром неорганического материаловедения на Северо-Западе России, с 5 по 7 июня 2024 г. можно будет познакомиться с работами известных ученых стран СНГ (России, Беларуси, Казахстана), работающих на стыке наук: химии – физики – биологии – экологии – медицины и сельского хозяйства, а также с исследованиями молодых специалистов.

Работа симпозиума будет строиться в рамках пленарных заседаний, тематических секций и стендовой сессии. Запланировано представление презентаций и обсуждение результатов научных исследований по следующим направлениям:

- Синтез, строение и реакционная способность неорганических и органо-неорганических соединений;
- Химия композиционных и неметаллических керамических материалов;
- Химия гибридных органо-неорганических материалов;
- Материалы медицинского назначения;
- Материалы нового поколения для сельского хозяйства;
- Ресурсосберегающие технологии;
- Цифровое материаловедение и аддитивные технологии;
- Взаимодействие излучений с веществами и материалами.

**ПЛЕНАРНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

**ИОНОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ГЛИН. ЭФФЕКТЫ
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ**

Агафонов А.В., Гришина Е.П.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

ava@isc-ras.ru

Ионные жидкости (ИЖ) - низкотемпературные расплавы органических электролитов, обладают, помимо ионной проводимости, рядом выдающихся свойств, таких как высокие температуры кипения и разложения, низкие давления паров, негорючесть, химическая инертность, широкое электрохимическое окно. Одним из ключевых преимуществ ИЖ является то, что катионы и анионы ИЖ можно адаптировать для придания ИЖ определенных свойств и, следовательно, функциональных возможностей. Вместе с тем, высокая текучесть препятствует их широкому применению в различных устройствах, что требует использования средств герметизации. Загущение ионных жидкостей полимерами, неорганическими наполнителями позволяет преодолеть эти сложности, переводя ионные жидкости в квазитвердое состояние ионогелей (ИГ). ИГ сочетают в себе свойства ИЖ и матрицы-хозяина и были предложены для разработки макроскопических твердых материалов, где такое сочетание свойств ИЖ (например, ионная проводимость или тепловая стабильность) и свойства матрицы открывают новые области применения. ИГ имеют хорошие перспективы применения в катализе, получении мембран и электрохромных материалов, в таких устройствах, как актуаторы и сенсоры, солнечные ячейки, топливные элементы, двойнослойные конденсаторы, литиевые источники тока и др.

Эффекты взаимодействия с твердым наполнителем приводят к изменению первичной структуры ионной жидкости, формированию адсорбционных слоев и перераспределению зарядов, меняют устойчивость молекул к воздействию температуры, изменяют параметры фазовых переходов, влияют на электропроводность и электрохимическое окно, изменяют вязкость. Структура ионной жидкости на границе раздела в ионогеле не описывается классической моделью двойного электрического слоя. Вместо этого присутствует сольватные слои, структура которых зависит от комбинации материалов ионной жидкости и частиц наполнителя. Важнейшая фундаментальная проблема при этом заключается в установлении закономерностей формирования физико-химических свойств и электрохимической активности молекул, заключенных в ограниченное пространство, заполненное неорганическими наночастицами.

В наших работах показано, что использование природных наноматериалов – глины в качестве загустителей для получения ИГ позволяет не только получить высокоэлектропроводный твердый композит с ионной проводимостью, но и провести выявление закономерностей влияния пространственного экранирования и эффектов поверхности на физико-химические свойства минерального наполнителя и ионных жидкостей.

В предлагаемом докладе обобщены исследования физико-химических и электрохимических свойств ИГ, приготовленных на основе ионных жидкостей, имеющих общий катион 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm^+) и различные анионы (бис(трифторметилсульфонил)имид TFSI^- , трифторметансульфонат FSI^- и дицианамид DCA^-) и ii) общий гидрофобный анион TFSI^- и различные катионы (BMIm^+ , 1-бутил-1-метилпирролидиний BMPyr^+ , 1-бутил-1-метилпиперидиний BMPip^+ и метилтриоктиламмоний MO3Am^+). Данные ионные жидкости обладают последовательно увеличивающимися размерами катионов, а анионы определяют гидрофильность ИЖ. В качестве глинистых минералов использованы глины монтмориллонитового и каолинитового типа: бентонит, монтмориллонит K10 (обогащенная бентонитовая глина, обработанная кислотой и прокаленная) и галлуазит. Частицы глины на наноуровне имеют различную форму-пластинчатую и трубчатую и содержат нанополости, обрамленные силикатными слоями с различным зарядом поверхности, что определяет особенности взаимодействия с катионами и анионами ионных проводников.

Проведен анализ влияния типа катионов и анионов на различные физико-химические свойства ИГ: термическую устойчивость, фазовые переходы, вязкость, электропроводность, и электрохимическую устойчивость, спектры диэлектрической релаксации. На этой основе детализированы и охарактеризованы особенности взаимодействия ИЖ с поверхностью частиц глины, установлены особенности физико-химических свойств, связанные с эффектами пространственного

ограничения. Показано, что варьирование типа катиона/аниона ионной жидкости может являться способом управления ионной проводимостью и реологическими свойствами композитов за счет формирования сольватирующих слоев на поверхности наночастиц глин, снижающих контактные взаимодействия, эффектов ограничения подвижности ионов в нанополостях глин и структурирования ионных жидкостей в межчастичных пространствах. Полученные ИГ обладают проводимостью, сопоставимой с электропроводностью чистых ИЖ в широком температурном интервале, термически стабильны при высоких температурах, не замерзают при -40°C , имеют широкое электрохимическое окно, и могут быть использованы в качестве твердых электролитов ХИТ.

СИНТЕЗ 2D НАНОУГЛЕРОДОВ КАРБОНИЗАЦИЕЙ СЛОЖНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В УСЛОВИЯХ ПРОЦЕССА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Возняковский А.П.¹, Неверовская А.Ю.¹, Возняковский А.А.²

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение*

«Научно-исследовательский институт синтетического каучука», Санкт-Петербург, Россия

²*Физико-технический институт РАН, Санкт-Петербург, Россия*

voznar@mail.ru

В настоящее время в центре внимания многих исследовательских групп находятся углеродные наноструктуры, к которым традиционно относят графен, оксид графена, фуллерены, нанотрубки, детонационные наноалмазы. В частности, после работ А.К. Гейма и К.С. Новоселова по получению и исследованию графена резко возрос интерес к разработке методик получения и к поиску областей применения двумерных углеродных (2D) структур. Базовый набор 2D углеродных структур включает, собственно, сам графен (G), оксид графена (GO) и восстановленный оксид графена (rGO). К настоящему времени определен достаточно обширный список направлений практического применения графеновых структур. В частности, уникальный комплекс физических свойств графеновых структур делает их весьма перспективными для использования в качестве сорбентов для очистки воды от органических токсинов и радионуклидов. В настоящее время основным препятствием, мешающим внедрению 2D углеродных структур в реальную практику, является явно недостаточная производительность современных методик их получения. Приходится также принимать во внимание, что наиболее часто – как наиболее производительный синтез - используют синтез графена, который базируется на методике Хаммерса. Методика предусматривает эксфолиацию графеновых листов из природного графита с использованием набора агрессивных химических реагентов. Однако современные жесткие экологические требования резко ограничивают использование таких методик при расширенном производстве, что ограничивает их применение исключительно лабораторной практикой. Кроме чисто экологических ограничений использования методики Хаммерса, существенной проблемой, с точки зрения межлабораторных исследований, является большое разнообразие её вариантов, применяемых исследовательскими группами для получения графеновых структур и, соответственно, невозможность стандартизировать их параметры (количество графеновых слоев в стеке, функциональные группы: терминальные и/или планарные, дисперсность частиц). Между тем, выбор стандарта для 2D графеновых структур чрезвычайно важен с точки зрения рекомендации областей их практического применения.

Таким образом, выбор базового метода получения 2D графеновых структур имеет не только научное, но и несомненное практическое значение.

В качестве базовой методики мы предлагаем методику получения 2D углеродных структур карбонизацией биополимеров в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – метод СВС. СВС-синтез представляет собой процесс перемещения волны сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Принципиальным отличием СВС-синтеза от идеологически близкой методики быстрого пиролиза является наличие в реакционной массе, кроме органической компоненты, также и неорганического окислителя. Таким образом, окислительно-восстановительные реакции, лежащие в основе термоллиза органической фазы, при применении СВС-синтеза проходят значительно интенсивнее, чем в случае пиролиза. Преимуществами процесса СВС

являются простота аппаратного оформления метода, высокие скорости синтеза, возможность проведения синтеза без постоянного подвода энергии.

Ранее мы использовали крахмал и лигнин для получения приемлемого по стоимости продукта в количествах, обеспечивающих его практическое применение для очистки водных сред от органических токсинов и радионуклидов [1-3]. Однако поскольку, кроме получения целевого продукта, предложенный нами метод синтеза также способствует и улучшению экологических характеристик окружающей среды, то это побудило нас, дополнительно к рассмотренным ранее в качестве исходного биополимера (прекурсора) крахмала и лигнина использовать также и сложные биологические комплексы. В качестве таких сложных систем мы использовали кору хвойных деревьев, биомассу борщевика Сосновского, скорлупу грецкого ореха, рисовую шелуху.

Соответственно, целью представляемой работы являлось исследование возможности использования для получения 2D углеродных структур прекурсоров, представляющих собой сложные биологические структуры, а также сопоставление свойств 2D графеновых структур, полученных из различных прекурсоров.

В ходе проведенной работы нами на основании взаимодополняющих данных методов электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и динамического светорассеяния было показано, что получаемый нами карбонизированный продукт по морфометрическим параметрам отвечает малослойному графену (МГ). Исключение составил карбонизированный продукт, полученный из рисовой шелухи. Было показано, что он представляет собой гибридный материал МГ/SiO₂ в соотношении 20:80.

Сопоставление морфометрических и морфологических параметров полученного ряда 2D графеновых структур показал, что по базовым характеристикам (число графеновых слоев в стеке, природы терминальных функциональных групп (гидроксильные, карбонильные), дефектности планарной структуры) полученные карбонизированные продукты – МГ практически идентичны. Отличия установлены в величинах удельной поверхности и в парциальных вкладах в суммарную величину удельной поверхности микро-, мезо- и макропор. Следовательно, с практической точки зрения возможна взаимозамена полученных из различных прекурсоров МГ, что открывает широкие перспективы для их получения в промышленном масштабе.

В заключение отметим, что в целях правильной и однозначной характеристики получаемого продукта необходимо уточнить некоторые понятия. Так, под графеном следует понимать слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Атомы углерода в графене соединены sp²-связями в гексагональную двухмерную (2D) решетку. Наличие нативной структуры, формирующей графеновый лист, непротиворечиво позволяет рассматривать его как специфическую макромолекулу. Соответственно, как и любая макромолекула, графен обладает уникальными параметрами. Однако, каждый конечный ансамбль макромолекул, нивелируя свойства отдельной макромолекулы, имеет собственный комплекс свойств, присущих именно этому ансамблю. Это в полной мере относится к малослойному графену, ансамбль частиц которого, в общем случае, включает случайный набор возможных макромолекулярных и надмолекулярных структур, набор терминальных функциональных групп, а также может характеризоваться различной дефектностью. Возможность такого различия важно учитывать при проведении межлабораторных исследований.

1. Voznyakovskii A.P.; Vozniakovskii A.A.; Kidalov S.V. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers //Nanomaterials. 2022, 12, 4, 657.

2. Voznyakovskii A.P., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Neverovskaya A.Yu., Vozniakovskii A.A., Kanarskii A.V., Semenov E.I. Few-Layer Graphene Structures as a Promising Mycotoxin Sorbent // Technical Physics. 2023, 68, 1, S132–S137

3. Karmanov A.P., Voznyakovskiy A.P., Kocheva L.S., Rachkova N.G., Bogdanovich N.I. Sorption properties of carbonized biopolymers of plant origin //Carbon Resources Conversion. 2023. 6. 34-42.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда No. 23-79-10254.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ N-ГЕТЕРОБИФЕНИЛЕНА (МЯГКИЕ КОЛЛОИДНЫЕ СТЕКЛА): МОДУЛЯТОРЫ АКТИВНОСТИ МИКРОМИЦЕТОВ, КОМПЛЕКСОНЫ ДНК, БАКТЕРИО-, ФУНГИ- И ЦИТОСТАТИКИ

Демидов В.Н.¹, Иванова А.Г.¹, Касьяненко Н.А.², Шаройко В.В.^{2,3}, Пастон С.В.², Богомолова Е.В.⁴, Цветкова И.Н.¹, Вошиков В.И.¹, Глебова И.Б.¹, Пахомова Т.Б.⁵

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Петергоф, Россия

³Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова, Санкт-Петербург, Россия

⁴Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁵Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
vndemidov@mail.ru

Представлены новые результаты спектроскопического (ИК-спектроскопия, ЭСП, ЯМР ¹H, ¹³C, ЭПР), физико-химического (электропроводность, вязкость) и микробиологического (диско-диффузионный метод, метод серийных разведений) исследования электрон-избыточных N-гетеробифениленов (1,10-фенантроцианинов или би-1,10-фенантролиленов) d-элементов **Zn²⁺**, **Cd²⁺**, **Co²⁺**, **Mn²⁺**: (phen)_nM²⁺(μ-VP)M²⁺(phen)_n(OAc)₄ (n=0-2) (phen=1,10-фенантролин, n=0-2), мягких коллоидных стекол – представителей нового цианинового класса биядерных комплексов с мостиковыми фармакофорными лигандами, а также их способности к комплексообразованию с ДНК (ЭСП, флуоресценция, плавление ДНК).

Актуальность работы обусловлена приспособлением (адаптацией) бактерий, грибов и опухолевых клеток к действию существующих биоцидов и лекарственных агентов (проблема резистентности). В рамках измененной парадигмы: перехода от моноядерных к новым биядерным комплексам d-элементов с мостиковыми фармакофорными лигандами возможно ее преодоление. Синтезируемые нами N-гетеробифенилены включают в качестве мостиковых ЭПР-активные N-гетеробифениленовые лиганды μ-VP-(S_o→T_{низш.}) – C,H-изомерные N-гетероароматические структуры, формирующиеся в результате C–C-соконденсации 1,10-фенантролиновых лигандов, изначально принадлежавшим двум разным металлоцентрам M²⁺ (рис. 1).

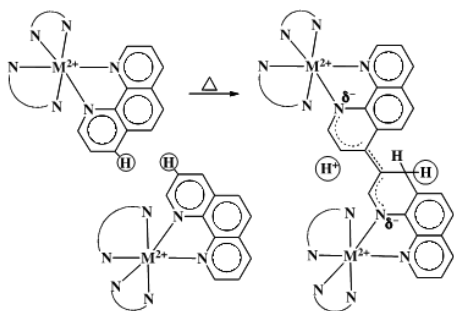


Рисунок 1. C(sp²)H-сочетание 1,10-фенантролина в трис-хелатах [M(phen)₃](OAc)₂

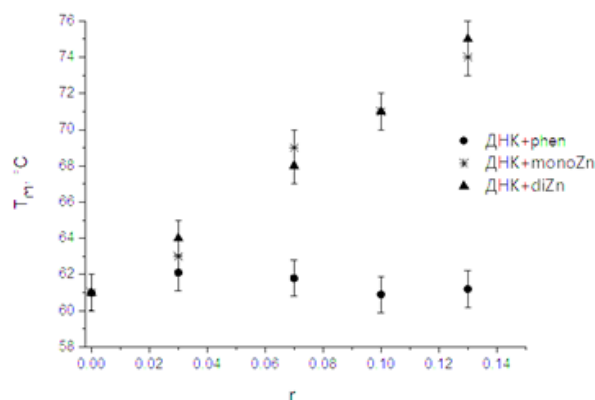


Рисунок 2. Зависимости температуры плавления ДНК T_m от содержания комплексов и 1,10-фенантролина в растворе (согласно [1])

Целями и задачами исследования явились синтез новых N-гетеробифениленов d-элементов и поиск среди них эффективных биоцидов и лекарственных агентов.

Синтез металлокомплексных N-гетеробифениленов проводили на основе методологии прямой CН-функционализации N-гетероаренов (реакций металл-ассистируемого негидрогенативного суммарно изогипсического C(sp²)H-сочетания 1,10-фенантролина в расплавах их предшественников – ацетатных комплексов M(phen)_n(OAc)₂, n=1-3, ключевой стадией которых является гетероароматическое нуклеофильное замещение водорода S_N^H, а первичная стадия активации связана с нуклеофильной атакой карбоксилатных групп на координированный 1,10-фенантролин [2].

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Фунгистатическая активность (*Ulocladium sp.*) биядерных соединений Mn(II) (phen)_nMn(μ-ВР)Mn(phen)_n(OAc)₄ (n=0-2) **4-6** оказалась существенно ниже таковой, чем у моноядерных Mn(phen)_n(OAc)₂·2H₂O (n=1-3) **1-3** (рис. 3, а) и они, поэтому, представляют интерес в качестве «мягких» модуляторов активности микромицетов. Для биядерных комплексов Cd(II) (phen)_nCd(μ-ВР)Cd(phen)_n(OAc)₄ (n=0-2) **4-6** (рис. 3, б) обнаружено *аномально сильное* фунгистатическое действие по отношению к микромицетам *Aspergillus flavus*. Оно, тем не менее, сопоставимо с активностью их более простых моноядерных предшественников Cd(phen)_n(OAc)₂·2H₂O (n=1-3) **1-3** (рис. 3, а).

Тестирование фунгистатической активности (*Ulocladium chartarum*) комплекса Co(II) ((phen)Co(μ-ВР')Co(phen))(OAc)₄ проводили в лунках (V = 10 мкл) планшетов, которые заражали спорами грибов. Рост грибов оценивали в баллах через 14 дней после посева: + – рост, – – отсутствие роста (табл.). Мин. инг. конц. комплекса по Co(II) составила 9,8 мкг/мл.

Цитостатическое действие (клеточные линии рака молочной железы человека MCF-7) комплекса Zn(μ-ВР')Zn(OAc)₄·HOAc·H₂O *на порядок превышает* активность его моноядерного предшественника Zn(phen)(OAc)₂·2H₂O (рис. 4 а и 4 б). Для биядерного и моноядерного соединений (phen)Zn(μ-ВР')Zn(phen)(OAc)₄ и Zn(phen)₂(OAc)₂·2H₂O найдено *подобие* связывания с макромолекулами ДНК в водных растворах (рис. 2, моноZn и diZn), не исключающее их *интеркаляцию* в двойные спирали ДНК.

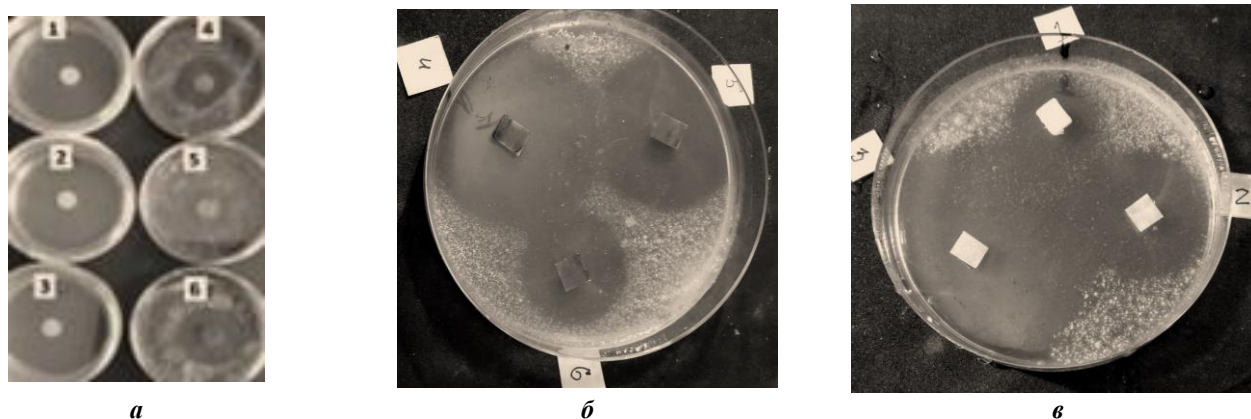


Рисунок 3. Результаты тестирования фунгистатической активности комплексов Mn(II) и Cd(II)

Таблица 1. Фунгистатическая активность ((phen)Co(μ-ВР')Co(phen))(OAc)₄ в водных растворах

C _{start.} 22,8 мг/ мл	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64	1/128	1/256	1/512	1/1024	Контр.		
	C _{start.}	C _{start.}	C _{start.}	C _{start.}	C _{start.}	C _{start.}	C _{start.}	C _{start.}	C _{start.}	C _{start.}	C _{start.}		
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	- МИК	+	+	+

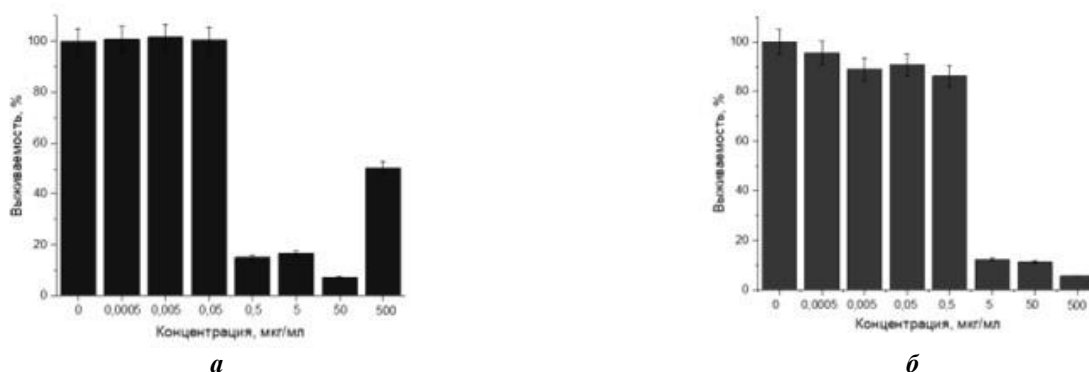


Рисунок 4. Клеточная выживаемость для Zn(μ-ВР')Zn(OAc)₄·HOAc·H₂O (а) и Zn(phen)(OAc)₂·2H₂O (б)

Высокая активность комплексов и неоднозначные зависимости «состав–структура–свойства» делают необходимым расширение круга соединений, исследуемых типов.

1. Akulenkova E.V., Demidov V.N., Martynova A.O., Paston S.V. The interaction of DNA with phenanthroline and new phenanthrocyanine complexes of Zn(II) // *Biophysics*, 2021, v. 66, No. 1, p. 17-24.

2. Demidov V.N., Sukharzhevsky S.M., Pakhomova T.B., et al. Investigation by ESR spectroscopy of biology active electron-rich 1,10-phenanthrocyanines of d-elements (soft colloidal glasses) // *Appl. Magn. Reson.*, 2023, v. 54, p. 1015-1051.

ПРИМЕНЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В МЕДИЦИНЕ, КОСМЕТИКЕ И СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Долматов В.Ю.¹, Руденко Д.В.¹, Яковлев Р.Ю.², Шилова О.А.³, Панова Г.Г.⁴,
Хамова Т.В.³, Блинова М.А.^{1,5}

¹ФГУП «СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Научный центр РТА», Москва, Россия

³НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова,
Санкт-Петербург, Россия

⁴Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия

⁵Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
diamondcentre@mail.ru

*Посвящается памяти ученых, внесших большой вклад
в изучение свойств детонационных наноалмазов –
профессорам*

Новикову Николаю Васильевичу,
Богатыревой Галине Павловне,
Леонидову Николаю Борисовичу.

Детонационные наноалмазы (ДНА) – одна из самых изучаемых и применяемых аллотропий углерода [1]. Существующие производств ДНА в России и за рубежом позволяют с уверенностью полагаться на неисчерпаемый и надежный источник ДНА. При этом, в настоящее время основное внимание уделяют не стандартным ДНА, а допированным (легированным) наноалмазам (литием, бором, кремнием, фосфором, германием, серебром, золотом и т.д.), получаемым непосредственно в результате детонационного синтеза.

Помимо многообразного применения ДНА в промышленной практике (гальваника, полимеры, полирующие средства, смазочные композиции, CVD-процессы, пиротехнические составы), ДНА и, в основном, допированные в настоящее время широко используются и находят применение в медицине, косметике, биологии, сельском хозяйстве. ДНА отличается малая токсичность ($LD_{50} - 3$ г/кг), биосовместимость, легкость проникновения в клетку. ДНА является эффективным адьювантом (превосходная противовирусная защита) [2], антиоксидантом, применяется для точечной доставки лекарственных средств, в генной терапии. ДНА используют как компонент лака для ногтей, наполнитель зубных паст, мыла, шампуней, стимулятор роста волос, антиоксидант в косметических средствах (кремах, лосьонах, скрабах) – особенно серебро- и золото-допированные ДНА.

Наноалмазы могут успешно использоваться в сельском хозяйстве: они подавляют рост микромицетов; обработка семян допированными ДНА оказывает выраженное протекторное и стимулирующее рост влияние на растения, приводящее к неспецифической активации иммунитета растений [3].

1. Долматов В.Ю., Озерин А.Н., Кулакова И.И. и др. Новые аспекты теории и практики синтеза, свойств и применения детонационных наноалмазов // Успехи химии. 2020, т. 89, с. 1428-1462.

2. Яковлев Р.Ю., Кулакова И.И., Бадун Г.А., Лисичкин Г.В., Валуева А.В., Селезнев Н.Г., Леонидов Н.Б. Физико-химические принципы получения и свойства гибридных материалов на основе детонационных наноалмазов как систем доставки лекарственных веществ нового поколения // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2016 (3), с. 60-66.

3. Shilova O., Dolmatov V., Panova G., Khamova T., Baranchikov A., Gorshkova Y., Udalova O., Zhuravleva A., Kopitsa G. Nanodiamond Batch Enriched with Boron: Properties and Prospects for Use in Agriculture // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2022. Vol. 12, Is. 5, p. 6134-6147.

НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ДНК. ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА

Касьяненко Н.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
n.kasyanenko@spbu.ru

Использование молекулы ДНК для создания наноструктур в настоящее время представляет собой весьма перспективный подход в различных технологических разработках. В этом случае используется принцип самосборки молекулярных конструкций в растворе либо на основе высокой

специфичности спаривания комплементарных оснований нуклеиновых кислот, либо в результате формирования межмолекулярных структур вследствие индуцированного изменения физико-химических свойств среды.

Отработанная и широко применяемая в настоящее время технология ДНК-оригами позволяет программировать и получать различные наноразмерные 3-D конструкции, которые можно использовать в качестве материала при формировании наноструктур различного назначения в наномедицине, нанофотонике, нанооптике и др.

Альтернативный подход использует индуцированные конформационные переходы ДНК, основанные на ее полиэлектролитных свойствах и таких уникальных характеристиках, как высокая жесткость, амфифильность, высокая плотность заряда. Следует отметить и способность ДНК достаточно легко трансформировать уникальную жесткую двуспиральную структуру в состояние гибкого одноцепочечного полимера под влиянием температуры, рН раствора, взаимодействия с определенными лигандами. Использование высокомолекулярной ДНК, способной компактизоваться в растворе в результате взаимодействия с различными ионами, позволяет индуцировать формирование наноразмерных упорядоченных структур. Такой подход использует неспецифические взаимодействия ДНК с заряженными соединениями. Манипуляции с качеством растворителя, изменением рН и ионной силы раствора, использованием ПАВ может позволить регулировать процесс формирования наноструктур, заранее определяя их свойства и физико-химические характеристики. При необходимости такие структуры можно «декорировать» наночастицами и биологически активными агентами [1]. Специфическое связывание различных лигандов с макромолекулой обеспечивает целенаправленную модификацию свойств формируемых наноструктур. Оптимизация такого подхода может обеспечить его использование при создании многокомпонентных систем различного назначения. Как известно, наночастицы благородных металлов обладают уникальными плазмонными свойствами, которые применяются в различных технологиях: в биомедицинских приложениях при создании биосенсорных устройств, биокатализаторов, переносчиков биологически активных веществ, усилителей оптических сигналов и др.

В зависимости от природы и способа синтеза наночастицы могут обладать различными свойствами. Один из способов основан на использовании синтетических полимеров и молекул ДНК в качестве шаблонов при восстановлении связанных с ними ионов благородных металлов в растворе до 0-валентного состояния с использованием и без использования химических восстановителей [1, 2]. Получаемые таким образом структуры можно использовать для создания «умных» многофункциональных наноматериалов, формируемых путем самосборки сложных комплексов в растворе. Они могут служить для дальнейших разработок. Такие структуры привлекают внимание не только широким набором возможных прикладных разработок, но и необходимостью решать фундаментальные задачи, касающиеся конформационного анализа, полиэлектролитных свойств, возможного фазового разделения в таких системах.

Одной из целей работы был подбор условий для синтеза сопряженных с ДНК частиц золота, серебра и палладия. Рассматривали возможное влияние интегрированных с ДНК наночастиц благородных металлов на конформационные и оптические свойства макромолекулы, на люминесценцию связанных с ДНК лигандов, на компактизацию макромолекулы, индуцированную различными агентами [1-3].

Проведено сравнение оптических свойств и размеров полученных структур с металлическими наночастицами. Показана возможность формирования биметаллических наночастиц Au/PdNPs. Предложен способ металлизации ДНК золотыми и палладиевыми наночастицами в присутствии и отсутствии поверхностно-активного вещества с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя. Предложен способ формирования комплексов ДНК-наночастицы-противоопухолевые препараты из числа координационных соединений металлов.

Для характеристики систем использовали методы динамического светорассеяния, атомной силовой микроскопии, спектрофотометрии, гидродинамические методы оценки размеров и жесткости макромолекул.

1. Kasyanenko N., Baryshev A., Artamonova D., Sokolov P. Packaging of DNA Integrated with Metal Nanoparticles in Solution // Entropy. 2023. 25. 7. 1052.

2. Kasyanenko N.A., Andreeva A.A., Baryshev A.V., Bakulev V.M., Likhodeeva M.N., Vorontsov-Velyaminov P.N. DNA Integration with Silver and Gold Nanoparticles: Enhancement of DNA Optical Anisotropy // Journal of Physical Chemistry B. 2019. 123. 45. 9557–9566.

3. Касьяненко Н.А., Барышев А.В., Бакулев В.М. Конформационные изменения высокомолекулярной ДНК при ее связывании с наночастицами благородных металлов в растворе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2021. 9. 1718-1724.

АТРАНЫ – ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ БИОАКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кочина Т.А., Кондратенко Ю.А.

НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,

Санкт-Петербург, Россия

t-kochina@mail.ru

Основоположителем развития класса атранов, бесспорно, является академик Михаил Григорьевич Воронков – выдающийся ученый с мировым именем. Именно М.Г. открыл новое уникальное направление – химия элементоорганических, органических и координационных соединений гидроксилкиламинов, названных атранами. Атраны характеризуются уникальной циклической структурой и биологической активностью широкого спектра действия. Наиболее яркими представителями атранов являются силатраны и герматраны, обладающие специфической биологической активностью. Всестороннее исследование силатранов инициировало открытие новых представителей ряда атранов, среди которых особое место занимают атраны ионного строения – трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли протонных кислот (протатраны) и координационные соединения ТЕА с солями переходных металлов (гидрометаллатраны). В отличие от всесторонне изученных силатранов, уже нашедших широкое применение в медицине и сельском хозяйстве, их аналоги – протатраны и гидрометаллатраны, изучены недостаточно. Молекула атрана представляет собой каркасную конструкцию из трех ветвей, концы которых сходятся в двух трехлучевых узлах с образованием трех пятичленных циклов. Наиболее интересная деталь такой конструкции – смещение узлового атома азота из плоскости окружающих его трех атомов углерода по направлению к элементу. Это результат так называемой трансаннулярной связи. На сегодняшний день синтезировано более 700 различных представителей этого класса соединений, однако большинство из них относятся к одному из трех подклассов соединений атранового ряда:

1) металлатраны, к которым относятся силатраны, герматраны, и станнатраны и др.

2) протатраны – триэтаноламмониевые соли протонных кислот. Катионы в протатранах характеризуются трициклической эндо-конформацией, т.е. три атома кислорода гидроксильных групп окружают аммонийный атом водорода с образованием трех внутримолекулярных водородных связей.

3) гидрометаллатраны, которые представляют собой комплексные соединения триэтанолamina с солями металлов. В отличие от металлатранов и протатранов их строение нельзя представить одной общей структурой. В зависимости от ряда факторов, взаимодействие триэтанолamina с солями металлов может приводить к образованию катионных моноядерных комплексов, моноядерных смешанно-лигандных или би- и полиядерных смешанно-лигандных комплексов.

Несмотря на широкие исследования атранов, начатые М.Г. Воронковым еще в 70-х годах прошлого столетия, сегодня они также активно продолжаются. С целью получения новых и потенциально биологически активных представителей класса атранов нами была синтезирована серия протатранов биологически активных карбоновых кислот. Исследование термической устойчивости синтезированных солей показали, что протатраны, состоящие из триэтаноламмониевых катионов и анионов карбоновых кислот, имеют температуры плавления до 92 °С и температурами деструкции в интервале 120-182 °С, а значит их можно отнести к классу протонных ионных жидкостей, подклассу протонных алканоламмониевых ионных жидкостей.

Как уже было отмечено, гидрометаллатраны – это координационные соединения гидроксилкиламинов с солями металлов. Нами была синтезирована серия ранее неизвестных гидрометаллатранов с солями кобальта, меди, никеля и цинка. Методом монокристаллической рентгеновской дифракции исследована их структура.

Важной частью работы является изучение спектра полезного действия синтезированных соединений. Совместно с рядом НИИ медицинского и биологического профиля, проведены исследования биологической активности синтезированных гидроксилкаммониевых солей и

гидрометаллатранов. Совместно с АФИ РАСХН было исследовано влияние растворов протатранов на ростовые характеристики семян кресс-салата. Большинство исследованных солей ТЕА проявили заметную активность по отношению к бактерии золотистый стафилококк, при этом наиболее высокую активность показали протатран лимонной кислоты.

Относительно недавно мы впервые получили гидрометаллатраны с солями аминокислот. Была синтезирована и охарактеризована серия комплексов на основе L-валинатов меди, кобальта, цинка и никеля с гидроксикаламинами.

Синтезированные комплексы ТЕА также как и протатраны проявили высокую активность к бактерии золотистый стафилококк, комплексы на основе валина показали высокую активность к черной плесени, комплекс трисамина с валинатов кобальта проявил активность наиболее широкого спектра действия, что представляет определенный практический интерес. Совместно с биологами из СПбГУ исследована активность гидрометаллатранов и протатранов к действию микромицетов, вызывающих деструкцию материалов. Среди исследуемых соединений комплекс кобальта показал очень хороший результат. Это значит, что атраны могут быть рекомендованы в качестве экологически безопасных биоцидов в составы защитных покрытий. Мы исследовали биостойкость органосиликатных покрытий с и без добавления мягкого биоцида атрановой структуры в различных средах. Результаты показали, что покрытия являются нейтральными в отношении микроорганизмов, не впитывает влагу, не подвергается биохимическому и биофизическому воздействию микроорганизмов. Покрытие с биоцидной добавкой (3 %) показало наиболее высокую биостойкость.

Таким образом, широкие исследования биологической активности внутрикомплексных соединений гидроксикаламинов (атранов) позволили выделить в их ряду:

- перспективные экологически безопасные стимуляторы роста растений;
- соединения с ярко выраженным противомикробным действием;
- мягкие биоцидные добавки в составы защитных покрытий.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ АЛЬФА- И БЕТА-ТАНТАЛА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Кузнецов С.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

s.kuznetsov@ksc.ru

Тантал, получаемый разнообразными металлургическими методами, имеет решетку объемноцентрированного куба (α -фаза). Тетрагональный β -Та в поликристаллическом состоянии впервые был получен магнетронным распылением [1]. Несмотря на одинаковый химический состав и одинаково низкий уровень примесей α -Та и β -Та имеют резко различающиеся электрические свойства. Так α -Та имеет низкое электрическим сопротивлением (20-30 $\mu\Omega\cdot\text{см}$) и высокую коррозионной стойкостью. В тоже время, β -Та характеризуется высоким электрическим сопротивлением (170-210 $\mu\Omega\cdot\text{см}$) и меньшей коррозионной стойкостью по сравнению с α -танталом. Механические свойства этих фаз также весьма различны по сравнению с относительно пластичным α -Та; β -Та считается более твердым и хрупким. Тем не менее, в исследовании [2] было установлено, что, вопреки распространённым представлениям, несмотря на то что аллотропная фаза β -Та значительно тверже, чем α -Та, она не является хрупкой и проявляет пластичное поведение. Это делает β -Та подходящим в качестве защитного покрытия для биомедицинских применений, где прочность и эластичность имеют ключевое значение.

В настоящее время имеется значительное число публикаций по получению α -Та и β -Та методом магнетронного распыления и практически отсутствуют публикации по электроосаждению этих фаз из солевых расплавов.

В этой работе приведены новые данные дополнительно к полученным ранее результатам по получению электролитического α -Та и β -Та в хлоридно-фторидных и оксогалогенидных расплавах [3-5]. Показано, что при электролизе в галогенидных расплавах содержание β -Та в катодных продуктах может быть значительно увеличено за счет использования медного катода с определенной текстурой. Установлено, что при получении тантала тетрагональной модификации в хлоридно-

оксофторидных расплавах содержание β -Та монотонно увеличивается при переходе от расплава NaCl к KCl и RbCl. Исследованы зависимости содержания β -Та в катодных продуктах от отношения O/Та в солевых расплавах. Установлены максимумы на этих зависимостях и дано им объяснение. Определено, что максимальное содержания β -Та (95%) в катодных осадках достигнуто при электролизе расплава RbF, содержащего $K_3TaO_2F_4$. Показано, что β -Та может быть получен электролизом солевых расплавов лишь при температурах ниже 850°C, а при температуре 850°C и выше на катоде формируется фаза α -Та.

1. Read M.H., Altman C. A new structure in tantalum thin films // Appl. Phys. Lett. 1965. Vol. 7. P. 51.
2. Abadias J., Colin J.J., Tingaud D. et al. // Elastic properties of α - and β -tantalum thin films // Thin Solid Films 2019. Vol. 688. 137403.
3. Kuznetsov S.A., Grinevitch V.V., Arakcheeva A.V., Kalinnikov V.T. Electrocrystallization of β -Ta in salt melts // Doklady Chemistry. 2008. Vol. 423. Part 1. P. 269-272.
4. Grinevitch V.V., Kuznetsov S.A., Arakcheeva A.V. et al. Electrode and chemical reactions during electrodeposition of tantalum products in CsCl melt // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 6563–6571.
5. Kuznetsov S.A. // Molten Salts Chemistry: from Lab to Applications. Boston: Elsevier Inc., 2013. P. 311–329.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ D-МЕТАЛЛОВ: СИНТЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ, АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Луценко И.А., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

irinalu05@rambler.ru

В медицинской практике металлсодержащие препараты достаточно активно используются, и в первую очередь наиболее успешно как противораковые (на основе Pt); также широко представлены семейства противоартритных на основе Au, антидиабетических (V), противомикробных (Zn, Bi, Ag), противовирусных (Co) и др. Таким образом, комплексы в настоящее время находятся в активной стадии развития и изучения у медиков, биологов, химиков. Современные исследования противораковой направленности демонстрируют все более увеличивающийся интерес к неплатиновым противоопухолевым агентам, например, на основе био-эссенциальных (жизненноважных) металлов Cu, Zn, Fe, Co и др.

В данной работе с использованием различных синтетических подходов изучены координационные соединения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} с 2-, 3-фуранкарбонowymi (Hfur), 5-нитро-2-фуранкарбоновой (nHfur) и бензойной кислотами, при участии N-донорных лигандов - 1,10-фенантролином (phen), неocupроином (neoc), 2,2-бипиридином (bpy), 4-фенилпиридином (phpy), пиридином (py) и др) [1-3]. Для всех полученных комплексов структуры разрешены рентгеноструктурным анализом, фазовая чистота подтверждена данными элементного и рентгенофазового анализов, термостабильность установлена методом синхронного термического анализа, стабильность соединений в растворах ДМСО, декстрозы и NaCl оценивали по результатам спектроскопии протонной ЯМР-спектроскопии, электронных спектров поглощения и квантово-химических расчетов констант устойчивости комплексов. По строению все полученные координационные соединения можно разделить на группы *моно-* $[M(fur)_2L]$ ($M = Cu, Zn, Co, Ni$; fur = 2- и 3-Hfur, nHfur; L = phen, neoc, bpy), $(H_2phen)[AuCl_4]Cl$, $[Ag(fur)]_2$, $[Ag(benz)(py)]_2$; *би-* $[M_2(fur)_4L_2]$ ($M = Cu, Zn$; fur = 2- и 3-Hfur, 5NO₂-2Hfur; L = phpy, py, CH₃CN), и *полиядерные* $[Co_3(fur)_6L_2]$ (fur = 2-Hfur, L = phen, neoc); $[M_3O(fur)_6L_3]$ ($M = Co, Fe$; fur = 2-Hfur, L = H₂O, ТГФ).

Биологическая активность комплексов определена *in vitro* в отношении микобактерий *Mycolicibacterium smegmatis*, *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv, тестовых раковых линий (SCOV3, SCBR3, HCT116, A549), а также целого ряда грамположительных и грамотрицательных бактерий.

1. Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et. al. What are the prospects for using complexes of copper(II) and zinc(II) to suppress the vital activity of *Mycolicibacterium smegmatis*? // RSC Advances. 2022. V. 12. P. 5173–5183.

2. Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et. al. Improved in vitro antimycobacterial activity of trinuclear complexes cobalt(II,III) and iron(III) with 2-furoic acid against *Mycolicibacterium smegmatis* // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 11837–11842.

3. К. А. Кошенкова, Д. Е. Баравиков, Ю. В. Нелюбина, П. В. Примаков, В. О. Шендер, И. К. Мальянц, О. Б. Беккер, Т. М. Алиев, Е. А. Бородин, Д. Д. Котельников, Н. Ю. Леусова, С. Н. Мантров, М. А. Кискин, И. Л. Еременко, И. А.

Луценко. Фуранкарбоксилатные комплексы меди(II) с 5-нитро-1,10-фенантролином – перспективные биологические объекты // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 10. С. 632-643

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22-13-00175).

НАНОРАЗМЕРНЫЙ ГИБРИДНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ: МЕХАНИЗМЫ АКТИВНОСТИ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Рожкова Н.Н.¹, Данилова-Третьяк С.М.², Евсеева Л.Е.², Николаева К.В.², Рожков С.С.¹

¹ФГБУН Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Россия

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

rozhkova@krc.karelia.ru

В направленном регулировании свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) особая роль отводится углеродным наночастицам [1]. При модификации морфологии полимеров наибольший интерес представляют минеральные наноразмерные наполнители, которые облегчают кристаллизацию в термопластах и конденсируют аморфную фазу в терморезактивных материалах при ориентации макромолекул полимера вблизи твердой поверхности. Это взаимодействие зависит от типа полимера, его химической структуры, наличия функциональных групп как у полимера в месте контакта с наполнителем, так и на поверхности наполнителя [2].

Полученные гибридные наноразмерные шунгитовые частицы (содержащие наноразмерные графеноподобный углерод и кварц) [3] были использованы для регулирования комплекса свойств ПКМ на основе полимеров различной полярности. В частности, гибридные наночастицы (ГНЧ) позволяют модифицировать механические, структурные и электрофизические свойства ПКМ [4].

Исследование теплофизических свойств термопластов (полярного ПА-6 и неполярного – ПЭНП) при введении ГНЧ показало их активность, а также различное влияние наполнителя на процессы структурообразования в термопластичных матрицах, на энергию процесса кристаллизации и в целом на тепловое поведение композитов. Изменение температуры кристаллизации в присутствии наполнителя отражает изменение характера релаксационных процессов, протекающих в тонких слоях на поверхности раздела фаз полимер-наполнитель.

Наибольшее увеличение теплопроводности для обоих типов полимерных матриц наблюдается при 60 мас.% наполнения, когда наноразмерные частицы образуют цепочки или 3-х мерные структуры. Влияние ГНЧ в большей степени проявляется при наполнении ПА-6 по сравнению с ПЭНП. Обнаруженные различия определяются особенностями структурообразования полимеров, что в свою очередь влияет на формирование проводящего кластера гибридных наночастиц в объеме полимера и обусловлено нуклеирующим эффектом гибридных наночастиц [5].

Для установления механизма активности наночастиц гибридного наполнителя использованы методы комбинационного рассеяния света и синхронного термического анализа, позволяющие исследовать уровни структурной организации графеноподобного углерода и их перестройки в полимерных композиционных материалах.

1. Soad Z. Al Sheheri, Zahra M. Al-Amshany, Qana A. Al Sulami, Nada Y. Tashkandi, Mahmoud A. Hussein, Reda M. El-Shishtawy. The preparation of carbon nanofillers and their role on the performance of variable polymer nanocomposites // Des Monomers Polym. 2019; 22 (1): 8–53.

2. Барашкова И. И., Комова Н. Н., Мотякин М. В., Потапов Е. Э., Вассерман А. М. Межфазные слои на границе шунгит-эластомер. ДАН. 2014. Т. 456, № 4. С. 437–439

3. Пат. №2448899 РФ. Способ переработки шунгита. / С.С. Рожков, Н.Н. Рожкова; опубл. 27.04.2012.

4. Рожков С.С., Кедрин Н.Ф., Тимофеева В.А., Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б. Электрофизические свойства шунгитсодержащих композиций на основе полипропилена и полиэтилена высокой плотности // Журнал физической химии. 2007. Т. 81, № 11, С. 2077-2084.

5. Данилова-Третьяк С.М., Евсеева Л.Е., Кравцевич А.В., Лещенко В.Г., Николаева К.В., Рожкова Н.Н., Шашура Л.И. Влияние концентрации наполнителя и типа матрицы на свойства термопластов, наполненных наночастицами шунгита // Инженерно-физический журнал, 2020. Т.93, № 2, С.418-423.

Работа выполнена в рамках Госзадания КарНЦ РАН - FWME-0222-2019-0065.

**МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ДЕНДРИМЕРОВ**

Суханова Т.Е.^{1,2}, Вылегжанина М.Э.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева», Санкт-Петербург, Россия

²НИЦ «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений,

Санкт-Петербург, Россия

tat_sukhanova@bk.ru

Гиперразветвленные полимеры (ГРП) и дендримеры относятся к двум специфическим классам соединений, макромолекулы которых представляют собой высоко разветвленные трехмерные структурно-контролируемые топологические образования с древоподобным ветвлением высоких степеней. Дендримеры имеют регулярное ветвление, четко фиксированную молекулярную массу и размер. Уникальная древовидная нерегулярная структура ГРП и регулярная монодисперсная сферически симметричная молекулярная структура дендримеров обеспечивают наличие внутренних полостей и обилие терминальных функциональных групп доступных для модификации в их макромолекулах. Главной особенностью таких полимеров является сочетание свойств макромолекулы и частицы [1]. Эти полимеры широко используются в медицинских и нанобиотехнологических разработках, поскольку на их основе возможно получать гибридные наносистемы, полиплексы и ассоциаты, многофункциональные наноконъюгаты для решения самых разных задач наномедицины, фармакологии, косметологии, биологии и цитомиметической химии [1-3].

В настоящее время с помощью методов ковалентного и нековалентного присоединения биологически активных лигандов к ГРП и дендримерам, получены безопасные и высокоселективные транспортные средства для эффективной и избирательной доставки лекарственных препаратов (ЛП) и разработан широкий спектр антимикробных материалов. Благодаря своей уникальной структуре и высочайшей функциональности, эти полимеры обладают способностью к комплексообразованию и конъюгированию с различными соединениями, такими как лекарственные препараты, генетический материал, хелаты ионов металлов, наночастицы разной природы, и т.п. [2]. Такие особенности этих полимеров делают их перспективным и мощным средством для применения в других областях человеческой деятельности, например, в качестве антиоксидантных добавок для масел и смазок, продуктов для оптимизации селективных растворителей, азеотропо-преобразователей, а также при получении нанесенных катализаторов и молекулярных сенсоров, стандартов в масс-спектрометрии, электронной и атомной спектроскопии, ультрафильтрации, и др. [2-3]. По сравнению с линейными аналогами ГРП и дендримеры демонстрируют более высокую растворимость и стабильность, более низкую текучесть и обладают более высокой сорбционной способностью, а их комплексы с ЛП имеют увеличенный срок службы. Размеры макромолекул ГРП и дендримеров находятся в нанодиапазоне (начиная от 1.1 нм) и их с большой точностью можно определять и контролировать с помощью современных зондовых и электронно-лучевых методов.

В докладе будет приведен обзор современного состояния исследований, разработок и перспектив применения ГРП и дендримеров в области наномедицины, противоопухолевой терапии и диагностики. Акцент будет сделан на анализе исследований, проведенных с помощью методов атомно-силовой и высокоразрешающей электронной микроскопии (АСМ и ВРЭМ), а также молекулярной оптики (МО). Также будет проведено сопоставление структурно-морфологических параметров нового поколения наноматериалов на основе дендритоподобных полимеров - ГРП и дендримеров, определенных методами АСМ и ВРЭМ, с размерными характеристиками, полученными растворными методами и биологической активностью. В докладе будут использованы как материалы ведущих научных групп из разных стран, занимающихся синтезом и исследованиями ГРП и дендримеров различной химической природы, так и результаты, полученные в научной группе авторов доклада в ИВС РАН в ходе выполнения работ по гранту РФФИ [4-6].

Нами изучены новые водорастворимые комплексы на основе гиперразветвленного полиамидамина (ПАМАМ), модифицированного цвиттер-ионным хитозаном (ZWC) и загруженного химиотерапевтическим антиканцерогенным препаратом 5-фторурацилом (5-ФУ). Синтез образцов

pH-чувствительного производного хитозана - цвиттер-ионный хитозан (ZWC), проводили путем конъюгирования янтарного ангидрида с первичными аминами хитозана, имеющими отрицательный заряд при относительно высоком pH и положительный заряд при низком pH, как изложено в работе [6]. В кислой среде ZWC изменяет заряд и теряет защитную функцию, так что ГРП на основе гиперразветвленного ПАМАМ, загруженные химиотерапевтическим препаратом 5-фторурацилом (5-ФУ), могут свободно взаимодействовать с опухолевыми клетками [6]. Установлено, что в зависимости от состава и соотношения компонентов в водных растворах этих систем формируются наноструктуры различной морфологии – плотные сферические мицеллы, везикулы или звездоподобные агрегаты, которые могут быть использованы в качестве наноконтейнеров для адресной доставки лекарственных препаратов. Во всех исходных растворах синтезированных комплексов методами МО было зафиксировано два типа частиц – мицеллы и агрегаты с гидродинамическими радиусами $R_m = 3-15$ нм и $R_s = 70-195$ нм. Методом АСМ установлено, что в зависимости от количества 5-ФУ, введенного в исходный раствор комплекса ПАМАМ-ZWC, осуществляются различные механизмы инкапсулирования ЛП, приводящие к формированию микрокапсул микронных и субмикронных размеров, содержащих либо микрокристаллы, либо нанокристаллы ЛП. Получены комплексы ZWC-ПАМАМ с эффективностью инкапсулирования препарата 5-ФУ в диапазоне от 100 до 72.5% в зависимости от условий приготовления. Разработанная нами стратегия модификации поверхности ПАМАМ с помощью ZWC позволила экранировать катионный заряд поверхности и получить системы, способные осуществлять клеточное взаимодействие в зависимости от pH среды [4-6].

1. Музафаров А.М., Ребров Е.А. Современные тенденции развития химии дендримеров // Высокомолек. Соед. 2000. Серия С. Т. 42. 11 (2015-2040).

2. Zheng Y., Li S., Weng Z., Gao C. Hyperbranched Polymers: Advances from Synthesis to Applications // Chem. Soc. Rev. 2015. 44 (4091-4130).

3. Tomalia D.A., Nixon L.S., Hedstrand D.M. The Role of Branch Cell Symmetry and Others Critical Nanoscale Design Parameters in the Determination of Dendrimer Encapsulation Properties // Biomolecules. 2020. 10 (642-698). DOI:10.3390/biom10040642.

4. Суханова Т.Е. Наноматериалы на основе гиперразветвленных полимеров и дендримеров для биомедицинских применений // 4-я международная конф. со школой молодых ученых “Физика – наукам о жизни”. (С.-Петербург, 11-14 октября 2021). – СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2021, С. 10. ISBN 978-5-93634-070-3. eLIBRARY ID: 49015880.

5. Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э., Кутин А.А. Атомно-силовая и электронная микроскопия в диагностике наноматериалов на основе дендримеров и гиперразветвленных полимеров // Нанопфизика и наноэлектроника. Труды XXVI Междун. симпозиума (Н.Новгород, 14–17 марта 2022 г.) В 2-х т. Том 1. — Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2022. С. 488-489.

6. Ahmed E.H., Abdelhamid A.E., Vylegzhanina M.E., Volkov A.Ya., Sukhanova T.E., Ayoub M.M.H. Morphological and spectroscopical characterization of hyperbranched polyamidoamine-zwitterionic chitosan- encapsulated 5-FU anticancer drug // Polymer Bulletin. 2022. 79 (137-155). <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03495-8>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №17-53-61026 Египет_a.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРОЛАТОВ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ГЕМОСТАТИЧЕСКОЙ, РАНОЗАЖИВЛЯЮЩЕЙ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Хонина Т.Г.^{1,2}, Чупахин О.Н.^{1,3}

¹*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

²*Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия*

³*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,*

Екатеринбург, Россия

khonina@ios.uran.ru

В докладе будут рассмотрены методологические подходы к золь-гель синтезу наноконкомпозитных материалов биомедицинского назначения с использованием в качестве инновационных биосовместимых прекурсоров – полиолатов биогенных элементов Si, Zn, B, Fe и др. Особое внимание будет уделено физико-химическим аспектам золь-гель синтеза, включающим закономерности, механизм образования и структурные особенности синтезированных продуктов.

Рассмотрены перспективы практического применения в качестве лекарственных средств, медицинских изделий, средств профилактики и гигиены (рис. 1).

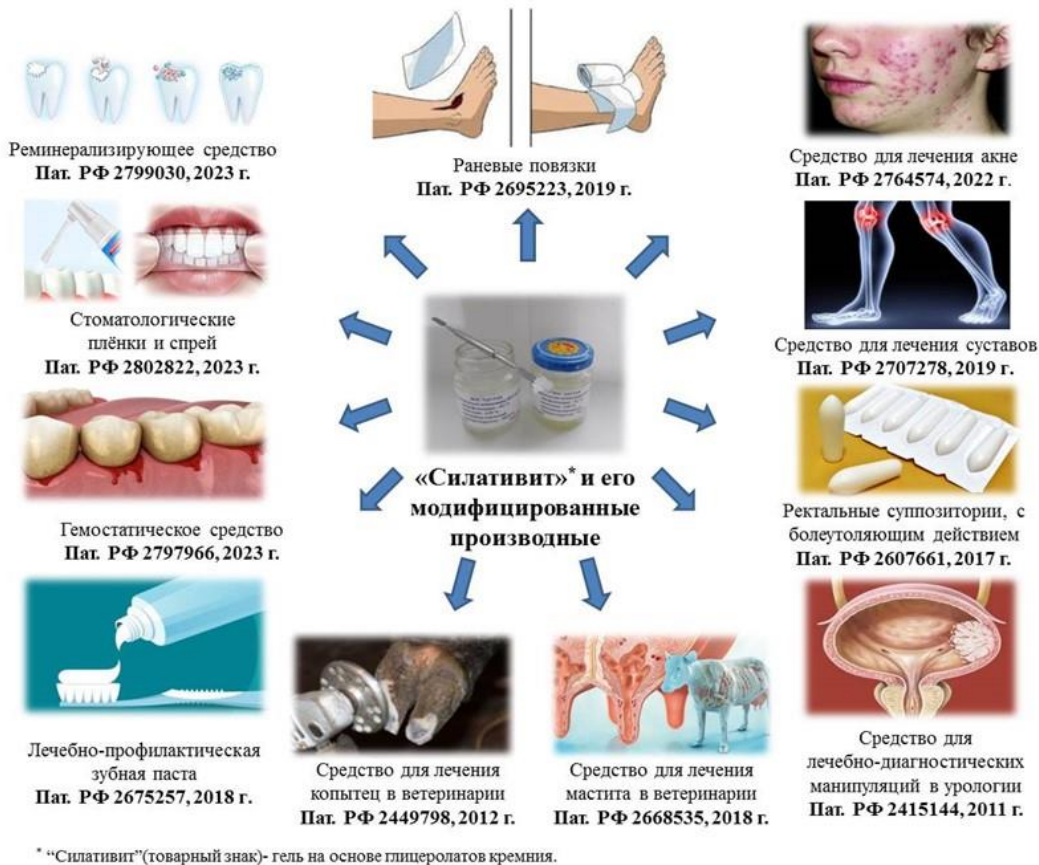


Рисунок 1. Практический потенциал использования глицеролатов биогенных элементов и их производных в медицине и ветеринарии

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №24-23-20164) и правительства Свердловской области.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕПЕНЬ БИООБРАСТАНИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КЛИМАТИЧЕСКИХ МОРСКИХ ИСПЫТАНИЙ В ТРОПИКАХ И ОКОЛО ПОЛЯРНОГО КРУГА

Шилова О.А.¹, Халаман В.В.^{1,2}, Нгуен Ван Чи³, Кондратенко Ю.А.¹, Глебова И.Б.¹, Соколов Г.С.¹, Вошиков В.И.¹, Полетаев К.А.^{1,4}, Кочина Т.А.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

²Зоологический институт Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

³Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского центра, Нячанг, Вьетнам

⁴Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
olgashilova@bk.ru

Проблема защиты плавсредств от биообрастания является непреходящей в течение столетий. В 20 веке были разработаны и активно использовались лакокрасочные покрытия, содержащие биоциды, содержащие сильно действующие ядовитые соединения, которые препятствовали биообрастанию. К таким биоцидам, в первую очередь, относились весьма токсичные оловоорганические соединения. Однако результаты многолетних исследований показали, что оловоорганические соединения (например, трибутилат олова), входящие в состав покрытий, наносят непоправимый вред окружающей среде. Они накапливаются в тканях морских животных и далее по пищевой цепочке попадают в организмы людей. В 2008 году Международной конвенцией по контролю вредных противообрастающих систем на судах было запрещено использовать оловоорганические соединения в противообрастающих покрытиях. В настоящее время в мире не прекращаются попытки разработать различные методы и подходы по противодействию

биообрастанию. Например, для быстроходных судов используются покрытия с повышенной гладкостью и высокой гидрофобностью поверхности.

Актуальным остается поиск экологически безопасных биоцидов и их сочетаний, благодаря которым покрытия приобретают бактерицидные или бактериостатические свойства, т.е. отпугивают или препятствуют оседанию, тормозят развитие расселительных стадий макроорганизмов – обрастателей, но при этом оказывают минимальную нагрузку на окружающую среду. Несмотря на то, что противообрастающий эффект таких покрытий существенно снижен, интересно проследить влияние состава и свойств поверхности покрытий на прикрепление и развитие различных видов морских обрастателей.

В научной литературе практически отсутствует информация о влиянии климатических условий на процессы морского обрастания. Авторы имеют уникальную возможность сравнивать эффективность защитных покрытий, экспонирующихся как в тропиках, так и вблизи Полярного круга [1, 2]. В докладе будут представлены результаты многолетних натурных морских стендовых испытаний, проводимых авторами в Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре в Заливе Нячанг и на Беломорской станции «Картеш», расположенной в 30 км от Полярного Круга.

1. Шилова О.А., Халаман В.В., Комендантов А.Ю., Кондратенко Ю.А., Ефимова Л.Н., Цветкова И.Н., Кочина Т.А. Исследование процессов биообрастания экологически безопасных лакокрасочных покрытий в естественных условиях Белого моря // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 1-20.

2. Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Кочина Т.А., Nguyễn Văn Chi, Шилова О.А. Натурные испытания защитных эпоксидных покрытий в условиях влажного тропического климата // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 1. С. 80-88.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки России и в рамках темы НИР Тропического центра Эколан Т-1.14.

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК ЭКСТРАГЕНТЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ В АГРАРНОЙ И ПИЩЕВОЙ ХИМИИ

Шишов А.Ю., Крехова Ф.М., Маркова У.О., Низов Е.Р., Мелесова М.А., Мещева Д.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
andrey.shishov.rus@gmail.com

В докладе представлены возможности и ограничения использования нового класса перспективных, экологически безопасных растворителей – глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в аспекте химического анализа и переработки пищевых продуктов растительного и животного происхождения, а также объектов сельского хозяйства и объектов окружающей среды.

Глубокие эвтектические растворители, как класс универсальных зеленых растворителей, в последние годы привлекли значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам и возможностям применения в различных областях, в первую очередь в химическом анализе. Настоящее исследование посвящено оценке возможностей и ограничений использования глубоких эвтектических растворителей при анализе различных пищевых продуктов и аграрных объектов с целью повышения эффективности и надежности процессов экстракции, а также для разработки экологически безопасных, в том числе автоматизированных методик анализа.

Возможности, предоставляемые глубокими эвтектическими растворителями, заключаются в их способности предложить экологически безопасную альтернативу традиционным растворителям, сводя к минимуму воздействие на окружающую среду и способствуя устойчивости аналитических методологий. Присущая ГЭР возможность настройки свойств позволяет настраивать их в соответствии с конкретными требованиями различных видов анализируемых объектов, что способствует повышению селективности экстракции. В этом исследовании также рассматриваются ограничения, и дальнейшие перспективы развития данного направления. Будут обсуждаться такие проблемы, как потенциальное мешающее влияние матрицы ГЭР при проведении химического анализа, стабильность самих растворителей, а также проблемы масштабируемости и разработки автоматизированных методов анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 22-73-10039). Научные исследования частично 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» СПбГУ.

**УСТНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МИКРО- И МАКРОМАСШТАБНЫЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ
КОНТРОЛИРУЕМОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Абиев Р.Ш.^{1,2}

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
abiev.rufat@gmail.com

Рассматриваются фундаментальные основы интенсификации процессов в целом и их приложения к процессам массопереноса при синтезе органических продуктов и неорганических веществ. Обсуждается ключевая роль интенсификации массопереноса в гомофазных реакциях (синтез неорганических веществ в процессах соосаждения), а также межфазного переноса в гетерофазных реакциях (синтез органических продуктов).

Продемонстрированы преимущества мини- и микрореакторов для контролируемых условий синтеза. Наиболее благоприятным для проведения различных процессов в двухфазных потоках считают тейлоровский (снарядный) режим течения (рис. 1), преимуществами которого являются:

1) сочетание умеренных скоростей (а значит, достаточного времени пребывания) с достаточно интенсивным перемешиванием внутри сплошной и дисперсной фаз, обусловленных наличием тейлоровских вихрей;

2) малая толщина пленки вокруг пузырей/капель дисперсной фазы, что позволяет;

3) регулярный характер течения, что позволяет относительно легко контролировать параметры течения, а значит, и прогнозировать характеристики реактора [1].

Интенсивное смешение на уровне масштаба менее 1 мм, обусловленное тейлоровскими вихрями, способствовало применению двухфазных микрореакторов для синтеза как органических, так и неорганических веществ. Для органических соединений, получение которых сопряжено с образованием взрывоопасных продуктов, применение микрореакторов имеет еще одно преимущество: диаметр каналов может быть принят меньше критического для данной группы веществ. Отметим, что в промышленном микрореакторе может быть задействовано несколько десятков тысяч параллельных микроканалов, т.е. название здесь обусловлено поперечным размером каналов (порядка 1 мм или менее), а производительность сопоставима с таковой для стандартных видов химического оборудования.

Микрореакторы позволяют осуществлять тонкий контроль за размерами, составом, а далее - за структурой и свойствами синтезируемых частиц в процессах соосаждения. Кроме того, высококачественная гомогенизация растворов на молекулярном/ионном уровне важна и при получении металлоорганических соединений, например, в реакциях гидролиза. Полученные различными коллективами результаты дают основание рассчитывать на достаточно обширные возможности управления процессами нуклеации и роста частиц в микрореакторах – посредством рН, концентраций реагентов, качества микросмешения, времени пребывания в каждой из зон реактора – в зоне нуклеации, в зоне роста.

Перспективные микрореакторы способствуют концентрированию вещества и энергии в микрообъемах (порядка 0.2-1 мл), что обеспечивает чистоту продукта от примесей, беспрецедентно высокое качество микросмешения, короткое время пребывания – не более 1 мс (которое при необходимости может быть легко увеличено за счет дополнительных ступеней аппарата).

Макромасштабные реакторы, работающие на интенсивных режимах, реализованы на ряде промышленных предприятий.

1. Абиев Р.Ш. Химические и биохимические реакторы для контролируемого синтеза органических и неорганических веществ (обзор) // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 11–12. С. 1339-1364.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИХС РАН в рамках госзадания № 1023033000122-7-1.4.3 Минобрнауки РФ.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ СМЕКТИТА ДЛЯ АДСОРБЦИИ АНТИБИОТИКОВ

Аликина Ю.А.¹, Парих К.А.^{1,2}, Голубева О.Ю.

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
morozowa u a@mail.ru

Глинистые минералы, относящиеся к классу слоистых силикатов, широко используются для решения задач, связанных с адсорбцией ввиду наличия способности к ионному обмену, их высокой пористости и наличия активных центров на поверхности. Слоистые силикаты группы смектита имеют подвижную кристаллическую структуру, что обуславливает их наиболее высокие адсорбционные характеристики среди всех глинистых минералов. Смектиты могут быть использованы для адсорбционной очистки промышленных и сточных вод от органических, неорганических и биологических загрязнений, для осушения и очистки воздуха, могут выступать в качестве энтеро- и гемосорбентов для решения медицинских задач. Особый интерес вызывает их способность адсорбировать фармацевтические препараты, в частности антибиотики. В настоящий момент актуальной является проблема попадания данных лекарств из стоков в водные объекты хозяйственно-питьевого назначения, что в свою очередь способствует развитию антибиотикорезистентности.

В представляемой работе была исследована особенность адсорбции трех фармацевтических препаратов: ципрофлоксацина, амоксициллина и азитромицина. В качестве адсорбентов использовали полученные в гидротермальных условиях синтетические смектиты с различной степенью замещения магния на алюминий $Na_{2x}(Al_{2(1-x)},Mg_{2x})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($0 < x \leq 1$) и природная бентонитовая глина (месторождение 10-й Хутор, респ. Хакасия). Полученные образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования. На данных материалах осуществляли сорбцию из водных растворов антибиотиков, исследовали кинетику, равновесные изотермы. Конечные концентрации измерялись с помощью УФ-спектроскопии поглощения.

Таким образом было проведено исследование закономерностей влияния химического состава смектитов и их характеристик на сорбционную способность. В рассматриваемом диапазоне pH (2.5÷6.8) ципрофлоксацин и амоксициллин находятся преимущественно в катионной форме, а азитромицин – в виде цвиттер-иона. Исследуемые адсорбенты в зависимости от процента содержания оксида алюминия в данных растворах имеют заряд поверхности от -13 до -30 мВ, в связи с чем можно предположить электростатический механизм адсорбции. Вместе с тем на дифрактограмме было зафиксировано смещение базального рефлекса (001) в малоугловую область, что говорит об интеркаляции адсорбтива в межслоевое пространство силиката. Установлено, что наиболее эффективным из всего исследуемого ряда алюмосиликатов оказался образец с максимальным содержанием Al_2O_3 (25 мас. %). Из таблицы видно, что образец проявляет различную адсорбционную активность к исследуемым антибиотикам, так как вещества отличаются размером молекул, а также составом функциональных групп, обуславливающих заряд и его силу. Полученные результаты отражают перспективность разработки адсорбентов на основе смектитов для удаления антибактериальных препаратов широкого спектра в сточных водах.

Таблица 1. Сорбционная способность образца с максимальным содержанием Al_2O_3 .

	Название антибиотика и его класс		
	Ципрофлоксацин (фторхинолы)	Амоксициллин (бета-лактамы)	Азитромицин (макролиды)
Адсорбционная емкость, мг/г	298 ± 4 (pH = 5.5)	57 ± 2 (pH = 2.5)	116 ± 5 (pH = 6.8)

3D СВОЙСТВА НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ДОСТАВКИ ДЦРНК В РАСТИТЕЛЬНЫЕ КЛЕТКИ

Ахметова А.И.^{1,2}, Попова Е.В.^{1,2}, Тихомирова В.Е.^{1,2}, Кост О.А.^{1,2}, Яминский И.В.²

¹ Институт биоорганической химии

им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический и химический факультеты, Москва, Россия

akhmetovaai@my.msu.ru

В данной работе исследуются варианты наноплатформ для доставки биологически активных соединений, включая двуцепочечную РНК (дцРНК), в растительную клетку на основе хитозановых наночастиц. С помощью атомно-силовой микроскопии оценивались морфологические характеристики, характер расположения на подложках графита и слюды, геометрические размеры для дальнейшей оценки возможности частиц формировать комплексы с дцРНК.

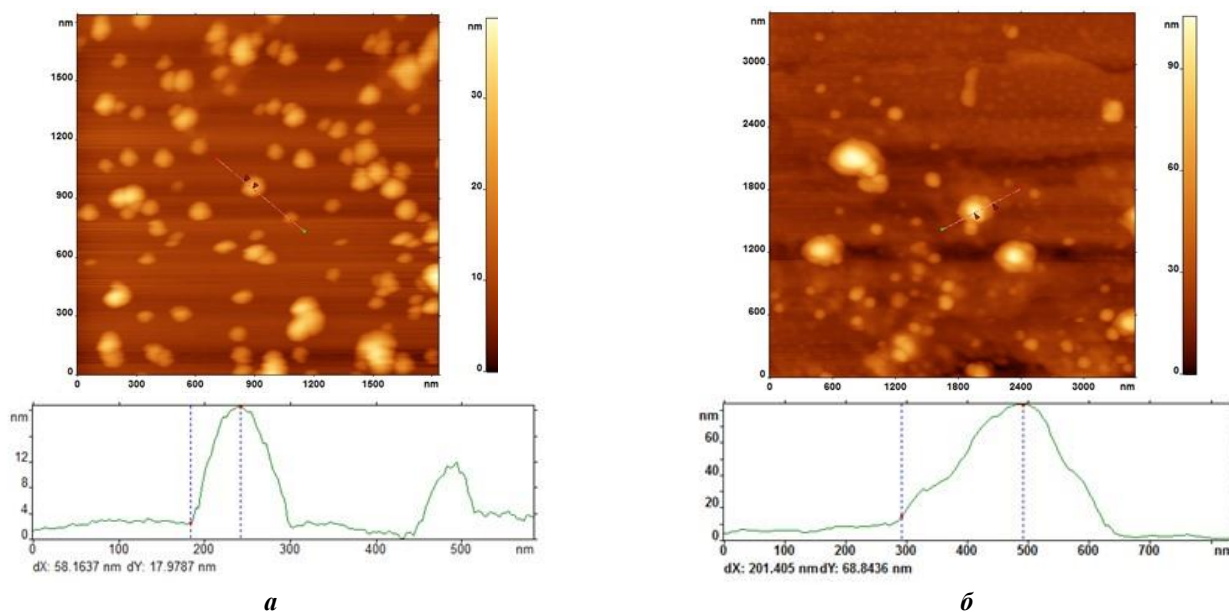


Рисунок 1. а) 2d изображение хитозановых частиц и профиль сечения, высота около 18 нм, б) комплекс хитозановых частиц с дцРНК и профиль сечения, высота около 69 нм

Таблица 1. Параметры носителей, определенных методом АСМ.

Образец	Хитозановые частицы	дцРНК с хитозановыми частицами
P, нм	875±75	970±145
S·10³, нм²	57±10	74±15
RMS, нм	4±1	15±6
FF 1	0,09±0,01	0,1±0,04
FF 2	0,22±0,1	0,5±0,2
H, нм	20±5	63 ±5
<H>, нм	14±4	32±3
D, нм	270±22	284±56

Основной метод настоящего исследования – атомно-силовая микроскопия. Сканирование проводилось на воздухе в контактном режиме кантилевером CSG10 в и резонансном режиме кантилевером NSG10 на подложках свежесколотых графита (высокоориентированный пиролитический графит) и слюды с помощью атомно-силового микроскопа ФемтоСкан. Обработка результатов проводилась в программном обеспечении ФемтоСкан Онлайн, которое позволяет создавать трехмерные изображения, строить контурную длину, проводить фильтрацию, обработку изображений и выполнять необходимые количественные вычисления: площадь, объем, периметр, наибольшую высоту, шероховатость объекта.

Для каждого образца отбирались 2D и 3D изображения частиц, далее с помощью ПО ФемтоСкан Онлайн определялись значения параметров:

- P – периметр, длина границы объекта в плоскости XY,
- S – площадь, занимаемая объектом в проекции на плоскость XY,

- RMS – дисперсия высоты объекта (шероховатость).
- H – максимальная высота объекта.
- $\langle H \rangle$ – средняя высота объекта.
- D – средний диаметр объекта.

Хитозановые частицы. Частицы получены из лактата хитозана со средним молекулярным весом 5 кДа. С помощью АСМ была подтверждена способность хитозановых частиц (рис. 1а) образовывать комплексы с дцРНК (рис. 1б). Для образования комплексов носитель-дцРНК в пробирке типа эппендорф смешивали дцРНК (размером около 500 пн) и суспензии частиц и выдерживали 30 минут на льду. Для исследования комплексов на подложку наносили 0,5 мкл образца дцРНК:носитель в соотношении 1:5. Морфология наблюдаемых объектов значительно изменялась по сравнению с контрольными образцами хитозановых частиц (рис. 1а). Среднее значение диаметра увеличилось до 284 ± 56 , максимальная высота увеличилась в три раза до 63 ± 5 нм, а средняя высота в два раза – до 32 ± 3 нм. Шероховатость комплексов увеличилась в три раза до 15 ± 6 нм. Таким образом, размеры частиц в комплексах с дцРНК (P, S, H, $\langle H \rangle$) увеличились по сравнению с контрольным образцом хитозановых частиц. На рис. 1б радиус комплекса составил 200 нм, высота – около 69 нм.

Вывод. Несмотря на значительный прогресс в использовании хитозана в области медицины и фармацевтики, применение систем доставки на основе хитозана в растениеводстве пока ограничено. В данной работе были получены 3D изображения носителей на основе хитозановых частиц. Топография полученных комплексов охарактеризована с помощью АСМ: при взаимодействии хитозановых частиц с дцРНК морфология образца изменялась, а размеры и шероховатость наблюдаемых объектов увеличивались, что может свидетельствовать об образовании комплексов хитозановых частиц с дцРНК. Таким образом, хитозановые частицы могут рассматриваться как перспективные носители для доставки дцРНК в клетки растений с целью защиты растений от патогенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №23-74-30003).

ИЗУЧЕНИЕ РАДИОПРОТЕКТОРНЫХ И ГЕРОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ВОДНОГО РАСТВОРА ЛИГНИНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СТЕБЛЕЙ ОВСА

Раскоша О.В.¹, Ермакова А.В.¹, Башлыкова Л.А.¹, Старобор Н.Н.¹, Карманов А.П.¹, Кочева Л.С.²

¹Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

²Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

raskosha@ib.komisc.ru

Лигнины – уникальные биополимеры растительного происхождения, структурная организация которых мультивариантна и в значительной степени зависит от биологического вида растения. Поиск новых путей использования лигнинов необходим для решения задач по сохранению здоровья и улучшения качества и продолжительности жизни людей. В этой связи важной задачей биомедицины является выявление надежных взаимосвязей «ботаническое происхождение растений – структура макромолекул – биологические эффекты». Интерес к материалам на основе лигнина возрастает из-за их разнообразных полезных свойств, таких как биоразлагаемость, реактивность, биосовместимость, низкая токсичность и широкий диапазон биологической активности [1, 2, 3, 4]. При действии на живой организм ионизирующая радиация может индуцировать в нем цепочку обратимых и необратимых эффектов, в частности, вызывать радиолиз воды и образование активных форм кислорода, которые приводят к нарушению деятельности различных органов и систем организма млекопитающих. В настоящее время активно ведется скрининг веществ, смягчающих или нейтрализующих действие радиации. В ряде стран (Индия, Китай и др.) появились исследования, в которых антиоксиданты растительного происхождения рассматривают в качестве противолучевых средств. Радиопротекторные и геропротекторные свойства соединений нередко сочетаются, что может быть обусловлено общими механизмами действия: антиоксидантной активностью, повышением устойчивости к клеточному стрессу, ускорением репарации ДНК, предотвращением хронических воспалительных заболеваний и канцерогенеза [5]. Один из наиболее вероятных механизмов радиозащитного действия различных производных лигнина заключается в способности этих соединений нейтрализовать свободные радикалы и подавлять окисление липидов, индуцированное гамма-излучением. Другой механизм действия растительных комплексов полифенольного

происхождения заключается в устранении негативного воздействия ионизирующего излучения и химических токсикантов путем ускорения репарации ДНК или индукции апоптоза в клетках с «критическими» генетическими изменениями. Эти эффекты наблюдались у широкой группы полифенольных соединений, в том числе и лигнина [3]. Было показано, что натуральные вещества эффективно смягчают повреждения ДНК, вызванное различными генотоксическими агентами. Кроме того, в ряде исследований изучено адсорбционное действие производных лигнина на ДНК-повреждающие агенты [4].

Многообещающими соединениями с радиопротекторными и геропротекторными свойствами являются препараты на основе лигнинов, в частности лигнин, выделенный из стеблей овса (*Avena sativa*), который обладает высокой антиоксидантной активностью [2]. Для оценки биомедицинского потенциала и обоснования возможности применения лигнина в качестве инновационных препаратов радиопротекторного и геропротекторного действия была проведена серия экспериментов на мышах линии *СВА*. Животных содержали в стандартных условиях вивария ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в научной коллекции экспериментальных животных (<http://www.ckp-rf.ru/usu/471933/>). Лигнин выделяли из стеблей овса методом Пеппера и переводили в водорастворимую форму. Изучение радиопротекторных свойств лигнина осуществляли при однократном остром гамма-облучении половозрелых самцов в дозе 4 Гр (^{137}Cs , 0,75 Гр/мин.) на установке «Исследователь» (Россия). Мыши получали перорально 0,01% раствор препарата в течение 8 суток (кумулятивная доза – 150 мг/кг массы тела животного) до (профилактический режим) или после (терапевтический режим) острого гамма-облучения. Исследование радиопротекторных свойств препарата лигнина при длительном действии ионизирующего излучения (в течение 30 суток в дозе 30 и 50 сГр) проводили с помощью гамма-установки «Фотон» (^{137}Cs) (Россия). Половозрелых самцов подвергали длительному радиационному воздействию и одновременно поили раствором лигнина (0,005%). Для выявления геронтологических свойств препарата мыши перорально получали раствор лигнина (0,005%). Всех животных контрольных групп содержали в одинаковых с соответствующими опытными группами мышей стандартных условиях вивария со свободным доступом к пище и воде.

Результаты исследований показали, что препарат лигнина модифицирует радиационные эффекты, вызываемые у животных как при остром, так и при хроническом действии ионизирующего излучения. Установлено, что при остром гамма-облучении мышей лигнин оказывал противолучевое действие при терапевтическом режиме введения на соматические клетки (костный мозг и щитовидная железа) и на некоторые показатели периферической крови, а при профилактическом введении – на мужские половые клетки. При хроническом гамма-облучении животных противолучевое действие лигнина обнаружено при изучении цитогенетического состояния костного мозга, щитовидной железы и семенников, а также при анализе периферической крови мышей, причем эффект был более выражен при совместном действии лигнина и облучения в дозе 50 сГр.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований лигнина, полученного из стеблей овса, в качестве инновационного препарата для смягчения поражающего действия ионизирующего излучения при радиационных авариях и в профессиональной деятельности сотрудников, работающих в условиях повышенного радиационного фона, а также профилактического средства для снижения риска возникновения онкологических заболеваний.

1. Карманов А.П., Ермакова А.В., Раскоша О.В., Башлыкова Л.А., Рачкова Н.Г., Кочева Л.С. Структура и биомедицинские свойства лигнинов (Обзор) // Химия растительных соединений. 2023. 4. 4-28.
2. Karmanov A.P., Kocheva L.S., Raskosha O.V., Moskalev A.A. Investigation of the structure and properties of lignins of some agricultural plants // Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 2023. 53. 102848.
3. Pigarev S.E., Trashkov A.P., Panchenko A.V., et al. Evaluation of the genotoxic and antigenotoxic potential of lignin-derivative BP-C2 in the comet assay *in vivo* // Environmental Research. 2021. 192. 110321.
4. Labaj J., Slamnova D., Kosikova B. Reduction of Genotoxic Effects of the Carcinogen N-Methyl-N'-Nitro-N-Nitrosoguanidine by Dietary Lignin in Mammalian Cells Cultured *In Vitro* // Nutrition and Cancer. 2003. 47. 95-103.
5. Быков В.Н., Гребенюк А.Н., Ушаков И.Б. Радиопротекторы и геропротекторы: случайные и неслучайные совпадения // Успехи геронтологии. 2020. 44. № 4. 646-656.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00196, <https://rscf.ru/project/22-13-00196/> (заготовка сырья, выделение препаратов, биологические эксперименты на соматических клетках), а также в рамках государственного задания Института биологии № 122040600024–5 (биологические эксперименты на половых клетках) и Института геологии № 122040600011–5 (физико-химические методы) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИНДИЯ-ОЛОВА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ В МИКРОФЛЮИДНЫХ ЧИПАХ

Белов Д.А., Естрапов А.А.

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия
belov.da@list.ru*

Микрофлюидные чипы характеризуются наличием микроструктур, сформированных в стеклянной, кремниевой или полимерной подложке, которые используются для смешивания, перемещения, сортировки или контроля различных жидких сред при решении медицинских и исследовательских задач. Ряд задач, таких как проведение полимеразной цепной реакции и гибридизация олигонуклеотидов на поверхности ДНК-микрочипов, требует обеспечения термостатирования и/или термоциклирования участков микрофлюидного чипа с множеством реакционных камер (микрореакторов).

Известным и активно развивающимся методом генетического анализа является мультиплексное плавление ДНК высокого разрешения (qHRM), требующее прецизионное и равномерное изменение температуры образцов, одинаковый уровень возбуждающего излучения флуоресцентных красителей в образцах и условия детектирования сигнала флуоресценции [1]. Быстрый, точный и равномерный нагрев/охлаждение может осуществляться в планарных чипах.

Технические решения, разработанные на сегодняшний день, позволяют обеспечить скорости изменения температуры в пределах от 0,1 до 2000 °C / с, термостатирование в пределах от -3 °C до 120 °C и градиенты температур по поверхности чипа от 6 до 40 °C / мм с достаточной для реализации большинства задач степенью точности [2]. Наиболее часто применяются решения, основанные на термоэлектрических нагревателях, конвективном теплообмене и/или резистивных нагревателях. Однако если температурное поле формируется по наибольшей поверхности микрофлюидного чипа, то это ограничивает варианты построения оптических схем для флуоресцентного детектирования проб [1].

Применение покрытий на основе оксида индия-олова (ИТО) на стеклянных подложках может обеспечить как необходимые тепловые режимы, так и условия для оптического детектирования за счет высокой оптической прозрачности в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра (около 85 % в диапазоне 400-700 нм) и относительно высокой электропроводности (для пленки ИТО толщиной 170 нм удельное сопротивление составляет около $2 \cdot 10^{-4}$ Ом · см) [3]. Технологии получения покрытий ИТО с использованием метода электронно-лучевого испарения, магнетронного распыления или их комбинации позволяют достигать высокой однородности получаемых покрытий и повторяемости результатов, а также создавать несколько пространственно разделенных участков со слоями ИТО непосредственно на поверхности чипов. При этом, покрытия ИТО могут использоваться не только в качестве нагревателей, но и датчиков температуры [4]. Однако остается неизвестным, обеспечивает ли этот подход необходимую для проведения анализа методом qHRM равномерность температурного поля.

В рамках настоящей работы был выполнен анализ литературных источников на предмет использования покрытий ИТО для обеспечения тепловых режимов в микрофлюидных чипах с равномерностью, необходимой для успешной реализации метода qHRM.

Выявлено два основных подхода для обеспечения тепловых режимов в микрореакторах чипов. В первом случае сплошное покрытие ИТО обеспечивало нагрев всей поверхности чипа, во втором случае были созданы отдельные участки ИТО, соответствующие каждому микрореактору. Наилучшие результаты по критерию равномерности температурного поля были получены в работе [5] при реализации первого подхода: температуры девяти анализируемых проб составили $60,4 \pm 0,4$ °C – $65,4 \pm 0,2$ °C на площади около 30 x 30 мм.

На основе вышеизложенного можно сделать вывод, что покрытия ИТО могут обеспечить необходимые оптические и тепловые характеристики микрофлюидных чипов при реализации анализов методом qHRM, а технологии создания покрытий на стеклянных поверхностях позволяют реализовать производство подобных чипов с относительно низкими материальными и временными затратами.

1. Wojdacz T.K., Dobrovic A. Methylation-sensitive high resolution melting (MS-HRM): a new approach for sensitive and high-throughput assessment of methylation // *Nucleic Acids Research*. 2007. 35, 6. e41.

2. Miralles V., Huerre A., Malloggi F., Jullien M.-C. A Review of Heating and Temperature Control in Microfluidic Systems // Techniques and Applications. Diagnostics. 2013. 3. 33-67.
3. Kim H., Gilmore C.M., Piqué A., et al. Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium-Tin-Oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices // J. Appl. Phys. 1999. 86. 6451.
4. Friedman N.A., Meldrum D.R. Capillary Tube Resistive Thermal Cycling // Anal. Chem. 1998. 70. 2997.
5. Ishii R., Morioka K., Mizumoto T., Yamasaki N., et al. Development of Portable Fluorescence Microplate Reader Equipped with Indium Tin Oxide Glass Heater for Loop-mediated Isothermal Amplification // Sens. Mater. 2022. 34, 3. 971-985.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Соглашение № 24-25-00492.

ФУЛЛЕРЕНОЛ C₆₀(OH)₂₀: АНТИРАДИКАЛЬНАЯ, ЦИТОПРОТЕКТОРНАЯ, ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ И САМООРГАНИЗАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И КУЛЬТУРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

Борисенкова А.А.^{1,2}, Еропкин М.Ю.³, Коновалова Н.И.³, Титова А.В.^{1,2}, Маркова М.А.^{1,2}, Лютова Ж.Б.^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина, Лен. обл., Россия

³ ФГБУ «НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева» Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия
borisenkova_aa@pnpi.nrcki.ru

В регуляции процессов жизнедеятельности немаловажная роль принадлежит активным формам кислорода (АФК), которые, несмотря на свою реакционность и потенциальную токсичность, в малых концентрациях являются естественными участниками множества нормальных клеточных процессов. Вместе с тем избыточное образование АФК сопровождается большим количеством заболеваний, в том числе вирусные инфекции. В связи с этим обоснованным является предупреждение выработки, нейтрализация и элиминация избытка радикалов кислорода и продуктов свободнорадикального окисления [1]. Хорошо известно, что фуллерены являются своеобразными «радикальными губками». Функционализация фуллеренов для придания им растворимости в воде позволяет существенно повысить их биодоступность, что в совокупности с такими полезными свойствами как антиоксидантная и антирадикальная активность, высокая липофильность, цитопротекторные свойства при УФ- и гамма-облучении делает водорастворимые производные фуллеренов весьма перспективными для биомедицинских применений [2].

Мы рассмотрели фуллеренол C₆₀(OH)₂₀ с точки зрения связи его строения, самоорганизации в водных растворах и культуральных средах, антирадикальной активности, цитопротекторного действия при УФ-облучении и противовирусной активности в отношении международных референс-штаммов вируса гриппа трех подтипов: А(Н1N1)pdm09, А(Н3N2) и В *in vitro* на клеточной линии MDCK. Различные методы характеристики, включая инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье, термический анализ (ТГА, ДТА и ДСК), динамическое светорассеяние (ДРС) и измерения ζ-потенциала были использованы для подтверждения получения фуллеренолов и исследования их самоорганизации в водных растворах и клеточных средах.

Фуллеренол C₆₀(OH)₂₀ продемонстрировал антирадикальную активность против ·DPPH, ·OH, O₂⁻ и был не токсичен в диапазоне исследованных концентраций (до 200 мкг/мл) при инкубации с клетками MDCK в течение 24 часов. Фуллеренол в меньшей степени агрегировал в клеточной среде, содержащей эмбриональную сыворотку теленка. Кроме того, фуллеренол проявлял цитопротекторный эффект при УФ-облучении (EC₅₀ = 32,8±1,0 μM), а также показал умеренную активность против вирусов гриппа человека подтипов А(Н1N1)pdm09 (SI = 9,9±4,6) и А(Н3N2) (SI = 12,5±1,3) при определении методом гемагглютинации и методом МТТ. В то же время C₆₀(OH)₂₀ оказался неэффективен *in vitro* в отношении актуального штамма вируса гриппа В (Victoria).

Сочетание высокой биодоступности фуллеренола с цитопротекторным действием, антирадикальной и противовирусной активностью при его относительно низкой токсичности позволяет считать его перспективным соединением для биомедицинских применений.

1. Malhotra K., et al. Reactive oxygen species and its manipulation strategies in cancer treatment // Curr. Med. Chem. 2023. 30.

2. Tang N., Ding Z., J. Zhang, Cai Y., Bao X., Recent advances of antioxidant low-dimensional carbon materials for biomedical applications // Front Bioeng Biotechnol. 2023. 11.

РАЗРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА-ПИНЕНА

Бразовская Е.Ю.¹, Беляева К.А.¹, Голубева О.Ю.², Омаров Ш.О.², Сидоренко А.Ю.³, Халимонюк Т.В.³

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
brazovskaya.ics@gmail.com

Селективный синтез ценных химических соединений из растительного сырья является одной из основных задач отрасли. Альфа-пинен привлекает большое внимание в качестве сырья растительного происхождения для производства предшественников смол, фармацевтических промежуточных продуктов, а также топлива и добавок высокой плотности. Среди продуктов изомеризации альфа-пинена особенно выделяют камфен и лимонен, имеющие очень высокую добавленную стоимость.

Монтмориллониты (МТ) имеют потенциал в качестве катализаторов для решения этой задачи. Однако природные МТ имеют ряд недостатков, включая изменчивость состава, структуры и свойств поверхности, что затрудняет контроль над их каталитической активностью и, следовательно, над составом продуктов реакции. Для решения этих проблем в гидротермальных условиях были синтезированы слоистые силикаты со структурой МТ с широким диапазоном изоморфных замещения атомов магния в октаэдрических слоях на алюминий ($\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0 < x < 1$). Наличие изоморфных замещений и контроль условий синтеза позволит получить образцы разного химического состава, с различными пористо-текстурными характеристиками и свойствами поверхности и установить влияние этих характеристик на каталитическую активность МТ в изомеризации α -пинена.

Все образцы без кислотной активации проявляют активность, давая камфен в качестве основного продукта с селективностью около 50%, что сопоставимо с результатами, полученными на коммерческом монтмориллоните К-10. Причем высоким процентом конверсии обладают только те образцы, которые помимо слабых и средних к.ц. имеют некоторое количество сильных а.ц. (Рис.1). Также была установлена зависимость между составом образцов и изменением их общей кислотности.

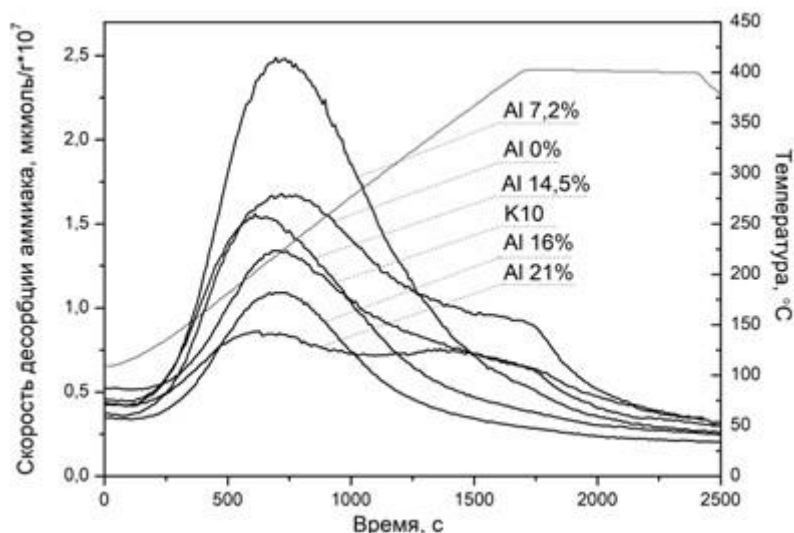


Рисунок 1. Кривые термoproграммируемой десорбции аммиака с поверхности МТ с различным процентным содержанием алюминия и коммерческого К10

Таким образом, направленный синтез слоистых алюмосиликатов с заданным набором характеристик открывает широкие возможности разработки новых катализаторов с улучшенными свойствами.

**ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПУТЕМ РАЗРАБОТКИ
БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ
ПЛОТНОСТИ С ДОБАВКАМИ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА**

Варьян И.А.^{1,2}, Тюбаева П.М.^{1,2}, Попов А.А.^{1,2}

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

²*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия*

ivetta.varyan@yandex.ru

Одной из наиболее важных задач в рамках реализации принципов «Зеленой экономики» является разработка и широкое использование биоразлагаемых материалов, обеспечивающих снижение негативного воздействия на окружающую среду. Кроме того, использование биоразлагаемых материалов позволяет сократить полный жизненный цикл таких материалов. Вместо традиционного четырехэтапного жизненного цикла «разработка → производство → использование → утилизация», жизненный цикл биоразлагаемых материалов состоит из трех этапов «разработка → производство → использование». Соответственно, обеспечивается снижение затрат на полный жизненный биоразлагаемых материалов. Одним из перспективных подходов к решению экологической проблемы переработки отходов пластиковой упаковочной и сельскохозяйственной пленки является разработка биоразлагаемых полимерных материалов, получаемых путем добавления к синтетической матрице натурального наполнителя из возобновляемого сырья.

В данной работе в качестве добавки к полиэтилену низкой плотности (ПЭНП) использовали сырой натуральный каучук (НК) – продукт растительного происхождения, достаточно быстро подвергающийся окислительной и биологической деструкции. Микробная деградация НК исследовалась с 1914 года, что дало возможность утверждать, что бактерии, а также грибы, способны разлагать НК. Были описаны многие бактериальные штаммы, которые способны использовать НК в качестве единственного источника углерода и энергии. Объектами исследования являлись пленочные образцы композитов с содержанием НК 10-50 масс.%. Компаундирование полимеров осуществлялось на смесителе при температуре 140°C типа Брабендер (ИХФ РАН, Россия). Пленочные образцы получали прессованием при 140°C с последующим быстрым охлаждением до температуры 20±2°C. Были определены прочностные характеристики и способность к биодegradации смесей ПЭ/НК составов 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 и 50/50 (масс.%).

Деструкцию материалов характеризовали посредством исследования изменений внешнего вида и массы образцов, а также микроскопического анализа изменений в образцах после экспонирования в грунте. Визуально и с помощью оптического микроскопа наблюдали разную интенсивность окрашенности поверхности образцов продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, неровности, наличие пустот. Для всех образцов отмечена потеря массы, наибольшая для смесей с 40 и 50 масс % НК (около 30 и 40 %, соответственно). Эти же смеси характеризуются наибольшими показателями водопоглощения, что способствует росту и развитию микроорганизмов.

Выявленные в данной работе связи внесут существенный вклад в развитие научных концепций подходов к модификации биоразлагаемых полимерных композиций с целью придания им новых свойств. Технологические решения, наиболее оптимальные с точки зрения эффективности и экономической целесообразности при создании композиций, будут рекомендованы к апробации в условиях промышленной переработки полимеров. В перспективе предполагается получение промышленной продукции для упаковочной отрасли на основе наиболее эффективных разработанных композиций, а также продолжение научно-исследовательских работ, посвященных анализу экологической безопасности продуктов деградации композитов для окружающей среды и окружающей среды. исследование экологической безопасности. По результатам проведенных исследований выявлены рецептуры и технологические режимы получения биоразлагаемых композитов. Решена принципиально новая задача по созданию экологически чистых материалов с улучшенными физико-механическими и технологическими свойствами, что позволит улучшить экологическую ситуацию в России.

НАНО-ИНКАПСУЛЯЦИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ МЕТОДОМ АСО ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УРОЖАЙНОСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Гаджимурадов С.Г., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И.
Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
gadjimuradov.sadr1@gmail.com

Удобрения – ключевой элемент современного сельского хозяйства, но их чрезмерное использование может привести к ряду негативных последствий. Это включает в себя загрязнение почвы, водных ресурсов и атмосферы из-за нецелесообразного их применения.

Инкапсуляция удобрений представляет собой одно из решений этой проблемы. Этот процесс заключается в покрытии гранулированных удобрений в специальные пленки, что позволяет контролировать их высвобождение в течение продолжительного времени, обеспечивая полезными веществами сельскохозяйственные культуры на всем периоде роста. Это снижает риск негативных воздействий на окружающую среду и позволяет более эффективно использовать удобрения, сокращая необходимость их частого внесения.

Целью данной работы является инкапсуляция гранулированных удобрений с использованием метода атомно-слоевого осаждения (АСО) и исследование свойств пролонгированного действия в зависимости от состава и толщины пленок.

Для достижения поставленной цели были проведены эксперименты, включающие в себя процесс инкапсуляции гранулированных удобрений методом АСО с использованием различных наноматериалов для создания пленок. Также было проведено исследование основных свойств инкапсулированных удобрений, включая скорость высвобождения, степень защиты от внешних факторов и влияние толщины пленок на продолжительность действия удобрений. Результаты экспериментов проанализированы с целью определения оптимальных параметров инкапсуляции для обеспечения максимальной эффективности удобрений и минимизации негативного воздействия на окружающую среду.

Выбор материала зависит от конкретных требований к инкапсулированным удобрениям, таких как степень защиты, скорость высвобождения и длительность действия. Среди потенциальных для покрытия материалов можно выделить оксид кремния (SiO_2) и оксид алюминия (Al_2O_3) которые обладают высокой степенью химической инертности и экологичностью и могут обеспечить надежную защиту удобрений от внешних воздействий.

Предложенная в данной работе методика можно использовать и для инкапсулирования не только удобрений, но и пестицидов и инсектицидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Умник №19105ГУ/2023.

НОВЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ МЕДИ И ИТТРИЯ, НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.
НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия
girsovama@yandex.ru

В настоящее время возрос интерес к материалам, активированным одновременно иттрием и медью, из-за возможности их применения в сенсорных приложениях, в дисплейных технологиях, при создании высокоэффективных светоизлучающих диодов благодаря тому, что такого рода материалы обладают превосходными люминесцентными свойствами [1, 2].

В настоящей работе синтезированы медьсодержащие композиционные материалы (КМ) на основе матриц из пористых стекол (ПС), активированных ионами иттрия, и исследованы их спектрально-оптические и люминесцентные свойства. Использовали ПС-матрицы (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~ 30%) состава по анализу, мас. %: 0.30 Na_2O , 3.14 V_2O_5 , 0.11 Al_2O_3 , 96.45 SiO_2 , полученные из двухфазного стекла 8В-НТ. Для получения КМ образцы ПС-8В-НТ пропитывали в водно-солевых растворах гексагидрата нитрата иттрия в присутствии тригидрата нитрата меди (при разном массовом соотношении нитратов в растворах) при комнатной температуре с последующей сушкой, а затем тепловой обработкой в воздушной атмосфере при 650–870 °С.

Содержание меди в КМ было определено методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific). Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.2–0.6 %. Элементный состав композитов изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 20–40 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_α)). Исследования КМ выполнены методом ближней ИК спектроскопии (спектрофотометр ФСМ-2211, 11000–4000 см⁻¹), оптической спектроскопии (спектрофотометр СФ-2000, 250–1100 нм), люминесцентной спектроскопии (спектрофлуориметр RF 6000, SHIMADZU Corp., источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт). Исследования КМ указанными методами проводили при комнатной температуре на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм. Исследования КМ методом ИК спектроскопии были проведены с помощью спектрофотометра SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот 1000–400 см⁻¹. Измерения проводили на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков КМ с KBr.

На оптических спектрах обнаружены полосы поглощения, связанные с Cu²⁺ ионами и колебаниями Y–O связей в Y₂O₃. Показано, что КМ в зависимости от их состава обладают УФ, сине-зеленой, красной и инфракрасной люминесценцией, обусловленной присутствием различных активных центров (Cu⁺ ионы, радикалы Y=O, F центры в Y₂O₃, Y³⁺–O₃²⁻, кремниевые дефектные центры и кислородные вакансии) [3].

1. Hashim A., Hadi A. Synthesis and characterization of (MgO-Y₂O₃-CuO) nanocomposites for novel humidity sensor application // *Sensor Letters*. 2017. V. 15. N 10. P. 858–861.

2. Marappa B., Pattar V., Rudresha M.S. Investigations of structural, optical and electrical properties of Cu²⁺ doped Y₂O₃ nanosheets // *Chemical Physics Letters*. 2019. V. 728. P. 67–61.

3. Girsova M.A., Golovina G.F., Kurilenko L.N., Anfimova I.N. Spectral properties of nanostructured composite glass materials activated by yttrium in the presence of copper or bismuth // *Glass Physics and Chemistry*. 2023. V. 49. N 6. P. 625–634.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Гос. регистрация № 1021050501068-5-1.4.3, № 1023032900385-8-1.4.3 (Тематика 3)).

Авторы признательны н.с. А.В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование КМ методом ЭДС.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ В МЕДИЦИНЕ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Голубева О.Ю.¹, Бразовская Е.Ю.¹, Ульянова Н.Ю.¹, Аликина Ю.А.¹,

Владимирова Е.В.², Шамова О.В.²

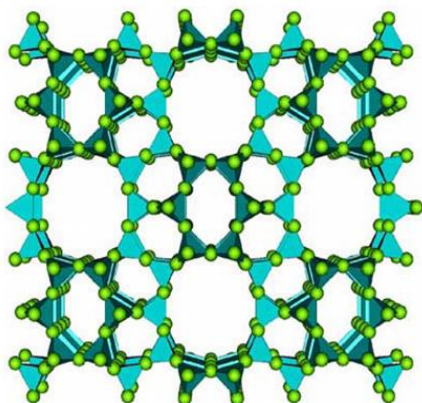
¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

²ФГБУН Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, Россия
olga_isc@mail.ru

Цеолиты – водные каркасные алюмосиликаты, обобщённую химическую формулу которых можно записать в следующем виде M_{x/n}[AlO₂]_x(SiO₂)_yzH₂O, где M – катион с валентностью n, z – число молекул воды, отношение x/y имеет различные значения обычно в пределах от 1 до 5. Особенностью архитектуры кремнекислородных каркасов цеолитов является наличие в них системы регулярных каналов и сообщающихся полостей с размерами не превышающими 1-1.5 нм, что сравнимо с размерами молекул.

Цеолиты давно используются в промышленности в различных каталитических процессах, для глубокой осушки и разделения газовых и жидких смесей, в качестве адсорбентов и наполнителей различных материалов и т.д. Применение цеолитов в медицине пока не столь обширно, как в упомянутых выше областях, однако данное направление использования цеолитов несомненно обладает значительным потенциалом. Одним из наиболее интересных свойств цеолитов является их способность к ярко выраженной избирательной адсорбции. Помимо этого цеолиты обладают еще рядом уникальных характеристик и вызывают ряд эффектов, позволяющих позиционировать их в качестве перспективных материалов для решения задач медицины – они обладают биосовместимостью, способностью к биодegradации, оказывают общий и местный антитоксический эффект на организм, повышают стрессоустойчивость организма, оказывают эффект нормализации

липидного, белкового и углеводного обменных процессов, выводят из организма тяжёлые и радиоактивные металлов, а также, возможно, обладают собственной противоопухолевой активностью [1, 2].



Перспективные направления применения цеолитов в медицине и биологии:

- Энтеросорбция, детоксикация
- Раневая и ожоговая хирургия
- Гемосорбция
- Системы доставки лекарств с пролонгированным выходом
- Костные импланты
- Контрастные вещества для МРТ
- Биосенсоры
- Адресная доставка противоопухолевых препаратов
- Лечение болезни Альцгеймера
- Противоопухолевые препараты

Особенности структуры и свойств

- регулярная пористая кристаллическая структура
- наличие наноразмерных полостей и каналов ($d < 1$ нм)
- проявление молекулярно-ситовых свойств
- биосовместимость

Схема 1. Особенности структуры и перспективные направления применения цеолитов в медицине на основе анализа литературных данных

Основной проблемой, ограничивающей применение цеолитов в медицине и внедрение их в клиническую практику, до недавнего времени являлось наличие цитотоксичности у некоторых минеральных примесей, наиболее часто встречаемых в составе природных цеолитов. В лаборатории химии силикатных сорбентов ИХС РАН в качестве объектов исследования были выбраны синтетические цеолиты, выгодно отличающиеся от природных отсутствием примесей и возможностью контроля гранулометрического и химического состава.

В гидротермальных условиях были синтезированы цеолиты различных структурных типов – Rho, BEA, паулингит (ECR-18), FAU(Y), исследованы их физико-химические свойства, биологическая активность и способность к биодеградации, получены биоактивные серебросодержащие композиты на их основе. Исследования показали, что цеолиты обладают высокой сорбционной ёмкостью по отношению к модельным (тиамин гидрохлорид, метиленовый синий) и реальным лекарственным препаратам, в том числе противоопухолевым (5-фторурацил), способностью к пролонгированной десорбции адсорбированных веществ (в течение 5-15 ч в зависимости от структурного типа цеолита), установлено наличие рН-зависимого характера десорбции. Изучена способность цеолитов адсорбировать белки различного молекулярного веса и степени ионогенности (лизоцим, окситоцин, альбумин), а также катионов щелочных металлов и витаминов, в среде синтетической биологической жидкости. Изучена стабильность цеолитов в модельных биологических средах с рН=1,8, 7 и 8. Проведены исследования гемолитической активности (рис. 1) и цитотоксичности цеолитов в отношении эндотелиальных клеток человека (Ea.hy926).

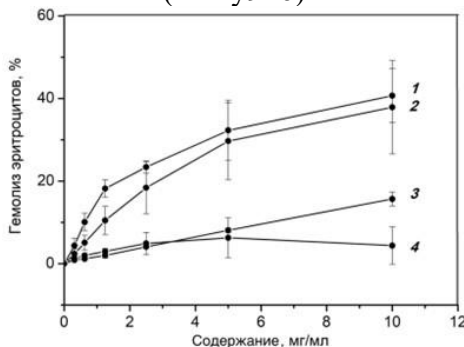


Рисунок 1. Гемолитическая активность (разрушение эритроцитов с выходом гемоглобина) синтетических цеолитов: 1 – FAU; 2 – RHO; 3 – BEA; 4 – Y

Результаты исследования биологической активности цеолитов, модифицированных

наночастицами и кластерами серебра, показали, что введение наночастиц позволяет придать цеолитной матрице дополнительно антимикробную и противоопухолевую активность.

По результатам исследования установлено, что среди синтетических цеолитов наибольшим потенциалом биомедицинского применения обладают цеолиты ВЕА и Y, характеризующиеся высокой сорбционной ёмкостью, низкой гемолитической активностью и цитотоксичностью, а также способностью к биодеградации в модельных биологических средах. Цеолит Y, синтезированный без использования органических темплатов, является селективным и нетоксичным материалом, чем выгодно отличается от других алюмосиликатов и природных цеолитов, способным эффективно адсорбировать низкомолекулярные белковые соединения, вызывающим интоксикацию при сепсисе и воспалительных процессах.

1. Паничев А.М., Богомолов Н.И., Бгатова Н.П. и др. Цеолиты в хирургии. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2004. 120с.
2. Derakhshankhah N., Jafari S. et al. Biomedical Applications of Zeolitic Nanoparticles, with an Emphasis on Medical Interventions // Int J Nanomedicine. 2020. T. 21. No. 15. P 363-386.

СИНТЕЗ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ И БИМЕДИЦИНЫ

Гулина Л.Б., Шиловских Э.Э., Толстой В.П.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
l.gulina@spbu.ru*

Оксиды переходных металлов широко используются при создании биоактивных материалов, проводников по кислороду, элементов датчиков и сенсоров, адсорбентов, компонентов катализаторов, фотоактивных объемных материалов и покрытий. В последние годы уделяется много внимания созданию новых иерархически-организованных наноматериалов на основе неорганических оксидов и развитию эффективных маршрутов их получения. Осаждение в объеме, например в результате гидролиза солей растворов солей, является традиционным широко используемым маршрутом для получения порошков оксидов, но при этом процессы агрегации и агломерации не позволяют в полной мере контролировать морфологию образующихся веществ. При проведении реакций образования твердого вещества вблизи границы раздела фаз в условиях пространственных и диффузионно-кинетических ограничений появляется возможность более точного контроля за морфологией оксидов/гидроксидов переходных металлов, образующихся в результате межфазного взаимодействия. При реакции на планарной поверхности раствора соли в качестве газообразного реагента могут выступать пары аммиака, кислород воздуха, озон, другие летучие органические и неорганические соединения, участвующие в реакциях гидролиза и/или окисления с компонентами водного раствора.

В докладе приводятся примеры синтеза на границе раздела раствор соли металла – газообразный реагент гидратированных оксидов металлов $MO_x \cdot nH_2O$, где М – Се, Мп, Fe, Со, Zn и др., обладающих иерархической организацией и уникальными свойствами, обусловленными особенностями их строения и морфологии. Обсуждаются возможности получения 2D наночастиц и их упорядоченных массивов [1], перфорированных наноллистов [2], функциональных покрытий [3], 3D гетероструктур с морфологией микросвитков [4]. Отдельное внимание уделяется рассмотрению возможностей использования наноматериалов с подобной морфологией в качестве биоактивных и защитных покрытий, катализаторов разложения органических соединений, компонентов устройств анализа и мониторинга состояния окружающей среды, транспортных агентов. Отмечается, что реакции получения иерархически-структурированных оксидных материалов осуществляются в условиях «мягкой» химии при комнатной температуре в атмосфере воздуха, и такой подход к синтезу может быть отнесен к «природоподобным».

Делаются выводы о перспективах применения синтезированных оксидов $MO_x \cdot nH_2O$, где М – Се, Мп, Fe, Со, Zn, и иерархически-организованных наноматериалов на их основе для решения актуальных задач неорганического материаловедения.

1. Толстой В.П., Гулина Л.Б., Мелешко А.А. 2D нанокристаллы оксидов и гидроксидов металлов с морфологией наноллистов в биомедицине, энергетике и химии // Успехи химии. 2023. Т. 92. № 3. RCR5071.
2. Korotcenkov G., Tolstoy V.P. Current Trends in Nanomaterials for Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors: Advantages and Limitations. Part 2: Porous 2D Nanomaterials // Nanomaterials 2023, Vol. 13. Iss. 2. P. 237.

3. Толстой В.П., Гулина Л.Б., Шиловских Э.Э. 2D нанокристаллы оксидов цинка и марганца (II, III) с морфологией перфорированных наноллистов, получаемые с использованием реакций гидролиза $Mn(OAc)_2$ и $Zn(OAc)_2$ газообразным аммиаком на поверхности их водных растворов // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69. №3. В печати.

4. Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovov A.A., Gurenko V.E., Huang G., Mei Y. Gas-Solution Interface Technique as a simple method to produce inorganic microtubes with scroll morphology // Progress in Natural Science: Materials International. 2020. Vol. 30. Iss. 3. P. 279-288.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-19-00566.

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Дабижа О.Н.^{1,2}, Комогорцева М.В.², Шилова О.А.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия

²Забайкальский государственный университет, Чита, Россия
dabiga75@mail.ru

Композитные пленки на основе крахмала маниоки и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) предположительно подходят для фармацевтических продуктов с низким содержанием влаги [1]. Добавление к крахмалу карбоксиметилцеллюлозы способствует улучшению механических свойств материала, а также прозрачности пленок. Пленки на основе КМЦ перспективны в качестве полимерных форм с контролируемым выходом лекарственных препаратов [2]. В фармацевтической промышленности перспективно использовать механохимические подходы [3, 4], которые могут изменять реакционную способность веществ.

Цель настоящей работы заключается в получении пленок на основе модифицированных механохимическим методом крахмалов и карбоксиметилцеллюлозы, способных быть полимерным пролонгатором для лекарственных средств на примере водорастворимого антибиотика – цефтриаксона.

Механохимическую активацию воздушно-сухих исходных веществ картофельный (В; ГОСТ Р 53876-2010) и кукурузный (А; ГОСТ 32159-2013) крахмалы, отличающиеся типом структуры и соотношением амилоза : амилопектин, а также карбоксиметилцеллюлоза (Molecularmeal, Китай) проводили в виброистирателе ИВС-4 в течение 3 и 5 минут (доза механической энергии составила 0,74 и 1,24 кДж/г соответственно; отношение масс стальных размольных тел и полимерной смеси составляло 40 : 1). Полученные порошки смешивали в массовых соотношениях крахмал : КМЦ = 100 : 0; 90 : 10; 80 : 20, заливали горячей водой для получения суспензий концентрации 1 г/дл, тщательно перемешивали до полного растворения и помещали на 60 мин при постоянной температуре 100 °С. К полимерным растворам добавляли глицерин (ГОСТ 6824-96) и цефтриаксон (ПАО «Синтез», Россия), растворенный в небольшом объеме воды. Пленки получали методом литья.

Пленки на основе модифицированных картофельного и кукурузного крахмалов, полученные без глицерина и цефтриаксона, находились при 25 °С до полного растворения в воде в течение 72 и 60 часов, соответственно. Образцы, полученные на основе модифицированных кукурузных крахмалов, расплавляются в течение 20 минут при температуре 75 °С, а их аналоги из картофельного крахмала выдерживают нагревание до 200 °С. Полученные полимерные пленки сохраняют свои свойства при низких температурах (-18 °С).

Изучена устойчивость полимерных пленок крахмал/КМЦ в воде, их влагосодержание, поверхностный рН. Определены перспективные образцы для дальнейшего исследования.

1. Tongdeesoontorn W., Mauer L. J, Wongruong S., Sriburi P., Rachtanapun P. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films // Chemistry Central Journal 2011. 5:6. <http://journal.chemistrycentral.com/content/5/1/6>.

2. Шурина А.С., Кулиш Е.И. Изучение процесса диффузии в пленках натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы – лекарственное вещество // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 4. С. 382–390. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-4-382-390>.

3. Жиякова Е.Т., Новикова М.Ю., Попов Н.Н., Придачина Д.В., Бондарев А.В. Твердофазная механохимическая обработка – перспективный метод модификации крахмалов для фармацевтической промышленности // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=7805>.

4. Lipatova I.M., Yusova A.A., Makarova L.I. Functional films based on mechanoactivated starch with prolonged release of preservative // Food Bioscience. 2022. DOI: 10.1016/j.fbio.2022.101694.

**КАЛИЙ-ТИТАНАТНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДОПИРОВАННЫЕ МАГНИЕМ,
ДЛЯ АДСОРБЦИИ ИОНОВ СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Кучаева С.К., Синельщикова О.Ю., Куриленко Л.Н.
НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия
ershov.d.s@yandex.ru

Промышленные сточные воды являются основным источником различных высокотоксичных загрязнителей воды, в том числе ионными примесями тяжелых металлов. Такие ионы могут проникать и накапливаться в организмах животных и человека и не поддаются биологическому разложению [1]. Сорбционные технологии доказали свою эффективность в борьбе за снижение содержания радионуклидов в сточных водах. Слоистые титанаты щелочных металлов уже несколько десятков лет демонстрируют большой потенциал для использования в качестве адсорбентов и ионообменников для удаления нежелательных катионов и/или анионов металлов. Следует отметить, что стронций-90 (^{90}Sr) является одним из наиболее распространенных радионуклидов из-за своей сложности и длительного периода полураспада [2]. Авторы [3] говорят об особой необходимости извлекать ^{90}Sr из сточных вод, поскольку он очень радиотоксичен, а его химическое сходство с кальцием способствует легкому присоединению к костям и костному мозгу. В вышеуказанной работе было показано, что материал из титаната бария является эффективным адсорбентом для извлечения стронция из морской воды, он обладает высокой емкостью и селективностью по стронцию с коэффициентом распределения $K_d=863$ мл/г, что в шесть раз выше, чем у титаната натрия, разновидности которого использовали ранее [4,5]. Таким образом, поиск новых наиболее эффективных адсорбентов, предназначенных для извлечения ионов стронция, среди слоистых титанатов щелочных металлов – весьма актуальная задача.

Данная работа является продолжением [6], где было установлено преимущество допированных магнием калий-титанатных нанотрубок в реакции извлечения ионов стронция из водного раствора.

Цель настоящего исследования: синтез нанотрубок на основе полтитанатов калия $\text{K}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ с добавлением MgO методом соосаждения соответствующих гидроксидов с последующей гидротермальной обработкой полученного осадка, а также более подробное изучение влияния их состава на сорбционные характеристики по отношению к ионам Sr^{2+} .

В данной работе методом совместного осаждения с последующей гидротермальной обработкой были получены наноразмерные порошки титанатов калия с замещением 0, 2.5, 4, 6, 8 и 10 ат.% титана магнием.

Для проведения эксперимента по сорбции ионов стронция были отобраны 6 проб полученных ранее составов массой 20 мг с замещением титана магнием от 0 до 10 ат.%. Далее данные композиции будут обозначаться как 0, 2.5, 4, 6, 8 и 10 (в соответствии с рассчитанным процентным содержанием магния). К отобраным образцам приливали 20 мл водного раствора нитрата стронция с концентрациями 100, 200, 300, 400 и 500 мг/л в пересчете на ионы стронция. Полученные растворы подвергали постоянному перемешиванию в течение двух часов для достижения сорбционного равновесия. Затем образец фильтровали и определяли остаточную концентрацию ионов стронция в водном растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре iCE 3000.

По итогам проводимых измерений были построены изотермы сорбции в диапазоне исходных концентраций 100 – 500 мг/л, которые представлены на рисунке 1-А.

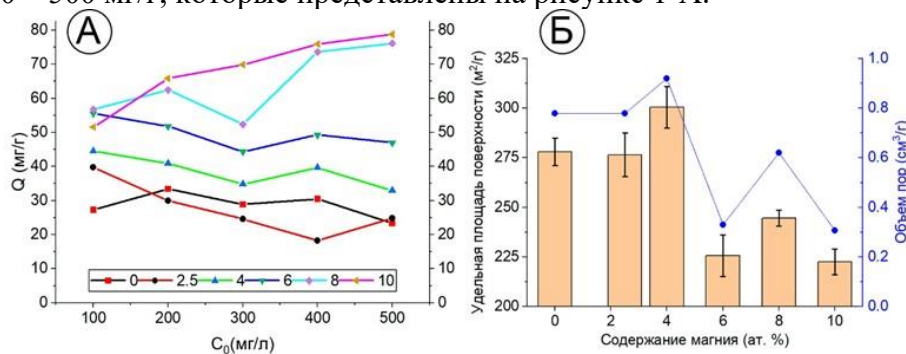


Рисунок 1. А – часть изотерм сорбции ионов стронция, и Б – удельная площадь поверхности и размер пор в зависимости от количества замещенного титана

Наибольшая сорбционная емкость ионов стронция составила 78.83 мг/г для состава 10.

При этом полученные результаты исследования показали увеличение сорбционной ёмкости по ионам стронция в сравнении с имеющимися литературными данными для аналогичных структур с 66.72 до 78.82 мг/г [7].

1. Biswas A., Chandra B.P., Prathibha C. Highly efficient and simultaneous remediation of heavy metal ions (Pb(II), Hg(II), As(V), As(III) and Cr(VI)) from water using Ce intercalated and ceria decorated titanate nanotubes // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 612. P. 155841.
2. Isnard H., Aubert M., Blanchet P. Determination of $^{90}\text{Sr}/^{238}\text{U}$ ratio by double isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometer with multiple collection in spent nuclear fuel samples with in situ $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ separation in a collision-reaction cell // Spectrochim. Acta Part B. 2006. V. 61. P. 150–156.
3. Guévara C., Hertz A., Brackx E., Barré Y., Grandjean A. Mechanisms of strontium removal by a Ba-titanate material for the wastewater treatment // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. Iss. 5. P. 4948-4957.
4. Mishra S.P., Srinivasu N. Ion exchangers in radioactive waste management IV. Radiotracer studies on adsorption of strontium ions over sodium titanate // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1992. V. 162. No. 2. P. 299-305.
5. Guan W., Pan J., Ou H., Wang X., Zou X., Hu W., Li C., Wu X. Removal of strontium(II) ions by potassium tetratitanate whisker and sodium trititanate whisker from aqueous solution: Equilibrium, kinetics and thermodynamics // Chem. Eng. J. 2011. V. 167. Iss. 1. P. 215-222.
6. Sinelshchikova O.Y., Maslennikova T.P., Besprozvannykh N.V., Gatina E.N. Sorption of Strontium Ions on Potassium-Titanate Nanoparticles of Various Morphology Obtained under Hydrothermal Conditions // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. P. 549-554.
7. Kasap S., Piskin S., Tel H. Titanate nanotubes: preparation, characterization and application in adsorption of strontium ion from aqueous solution // Radiochim. Acta 2012. V. 100. No. 12. P. 925-929.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Института химии силикатов РАН (номер 0081-2022-0008).

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА РАДИКАЛ-СВЯЗЫВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АРАБИНОГАЛАКТАН-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Зверева М.В.¹, Хитева Т.В.¹, Карпова Е.А.^{1,2}

¹*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия*

²*Иркутский государственный аграрный университет им. А.А. Ежевского, Иркутск, Россия*
mlesnichaya@mail.ru

Научный интерес к синтезу наночастиц золота (AuНЧ) обусловлен растущими перспективами их применения в том числе биомедицинских исследованиях. Благодаря своим сверхмалым размерам они имеют высокое значение поверхности раздела и избыточной поверхностной энергии, следствием чего является проявление нанообъектами высокой физико-химической активности [1]. Тогда как использование природного полисахарида арабиногалактана (АГ) в качестве стабилизирующей оболочки для наночастиц позволяет получать водорастворимые, нетоксичные наноматериалы с выраженным комплексом биологических свойств, определяемых как полисахаридом (биосовместимость, мембранотропность, гипополидеммическая активность), так и самими наночастицами (антимикробная, противовирусная, противоопухолевая, иммуносупрессивная и др.) [1]. Сочетание ряда биологических активностей AuНЧ с их антиоксидантными свойствами, а также водорастворимостью и биологическими свойствами стабилизирующего их полисахарида АГ позволит создать перспективные наноматериалы для борьбы с рядом инфекционных, онкологических, аутоиммунных и др. заболеваний, а также для компенсации последствий избыточной генерации свободных радикалов в условиях иммунного ответа организма на прогрессирование патологии.

Среди наиболее распространенных методов изучения радикал-связывающей способности потенциальных антиоксидантов в отдельную группу следует выделить метод хемилюминесцентного анализа (ХЛА) [2]. Этот метод выгодно отличается от других часто используемых методик высокой чувствительностью, специфичностью моделирования экспериментальных условий, близких к естественным биологическим, возможностью детального изучения скорости реакций с участием свободных радикалов и получения информации об активности потенциального антиоксиданта и его антиоксидантной емкости.

Данная работа направлена на получение и детальную характеристику структуры АГ-стабилизированных AuНЧ с оценкой их радикал-связывающей способности методом люминол-

активированной хемилюминесценции с использованием наиболее распространенных модельных радикал-генерирующих систем "люминол-пероксидаза хрена- H_2O_2 " и "люминол-АБАП»

Синтез нанокompозитов, представляющих собой АГ-стабилизированные AuНЧ, проводился в соответствии с ранее описанным методом формирования наночастиц в матрицах галактозосодержащих полисахаридов [1]. По данным просвечивающей электронной микроскопии нанокompозиты АГ-AuНЧ содержащие в своем составе 0.3-10.0 % Au, формируются в виде распределенных в матрице АГ частиц с формой, близкой к сферической. Средний размер наночастиц определяется в первую очередь количественным содержанием золота в композите и варьируется в диапазоне 7.6-12.8 нм.

Впервые с использованием ХДА основывающегося на регистрации ХЛ сигнала от радикал-генерирующих систем "пероксидаза-хрена - H_2O_2 " и 2,2'-азо-бис(2-амидинопропана) (АБАП) совместно с активатором люминесценции - люминолом исследована радикал-связывающая способность всех полученных композитов. Так с использованием системы «пероксидаза хрена - H_2O_2 », а также посредством обработки кинетических кривых ХЛ методом TAR (Total Antioxidant Reactivity) нами охарактеризованы антиоксидантные свойства полученных нанокompозитов. Обнаружено, что введение АГ - стабилизированных AuНЧ в систему «пероксидаза хрена - H_2O_2 » сопровождается выраженным тушением ХЛ. Так, запуск процесса генерации свободных радикалов в контрольной пробе, активируемый добавлением пероксида водорода идентифицируется резким подъемом интенсивности ХЛ с постепенным медленным спадом в течение 25 минут. Предварительное введение в систему аликвоты 1-3.3 мг/мл водных растворов AuНЧ характеризуется общим сохранением вида кинетической кривой с сохранением интенсивности ХЛ на уровне контроля. В случае высокого процентного содержания золота в составе композита (7.8 %) наблюдалось сокращение продолжительности плато интенсивности ХЛ в 2.6 раза по сравнению с контролем. Наиболее выраженное изменение кинетики ХЛ зафиксировано в случае использования водных растворов с концентрацией композита 5 и 10 мг/мл. В частности, в случае использования водных растворов композитов, содержащих 0.3 и 2 % Au в концентрации 5 мг/мл, изменение кинетики ХЛ характеризовалось либо также сокращением длительности плато ХЛ в 1.4 раза, либо снижением интенсивности ХЛ без плато на 20 % по сравнению с контролем соответственно. Увеличение количественного содержания золота в составе композита до 4.3 % и 7.8 % сопровождалось значительным (до 80 %) тушением ХЛ в начальный (до четырех минут) период времени. По истечении указанного времени происходит увеличение интенсивности ХЛ до уровня 37-81 % от контроля с постепенным плавным спадом до базовых значений. Наиболее выраженное изменение кинетики ХЛ, а соответственно и подавление генерации свободных радикалов в системе (до 80 %) «пероксидаза хрена - H_2O_2 » зафиксировано в случае использования водных растворов нанокompозитов в концентрации 10 мг/мл. Подтверждением участия наночастиц в ингибировании свободных радикалов является отсутствие выраженного изменения кинетики ХЛ при добавлении к радикал-генерирующей системе водного раствора АГ в концентрации 0.5-10 мг/мл.

Радикал-связывающая способность водных растворов АГ-AgНЧ, АГ-AuНЧ, АГ-TeНЧ и АГ-SHЧ также была оценена с использованием АБАП в качестве источника гидрофильных радикалов. Обнаружено, что введение АГ-AuНЧ в систему «АБАП-люминол» сопровождается выраженным тушением ХЛ. Так введение в объем анализируемой пробы водного раствора нанокompозита содержащего 0.3 % наночастиц Au характеризуется снижением интенсивности ХЛ в ее максимальном значении достигающее 57-93 % от контроля для растворов с концентрацией 7-0.1 мг/мл. Максимальное тушение ХЛ наблюдалось при введении в объем анализируемой пробы водных растворов композитов, содержащих 7.8 % золота. В этом случае снижение интенсивности ХЛ достигало 5-74 % от контрольных значений для растворов с концентрацией от 10 мг/мл до 0.1 мг/мл. Тогда как как снижение значения общей светосуммы, регистрируемой прибором от анализируемой пробы и характеризуемое площадью под кривой ХЛ достигало 9 % от контроля в случае наиболее концентрированного (10 мг/мл) раствора.

Таким образом, на основе разработанной оригинальной методики и с использованием стабилизирующего потенциала АГ нами синтезирован ряд нанобиокompозитов нуль-валентного золота. С привлечением хемилюминесцентных методик и стандартных радикал-генерирующих

систем впервые установлена выраженная антирадикальная активность полученных нанокomпозитов. Полученные положительные результаты определяют перспективность дальнейшего исследования свойств нанокomпозитов с целью разработки на их основе новых антиоксидантных препаратов, в том числе для борьбы с патологическими редокс-обусловленными заболеваниями сельскохозяйственных животных.

1. Zvereva M.V., Aleksandrova G.P. Application Potential of Natural Polysaccharides for the Synthesis of Biologically Active Nanobiocomposites (A Review) // Russ J Gen Chem. 2023. 93 (Suppl 1). P. 347–S370.

2. Vladimirov G.K., Sergunova E.V., Izmaylov D.Y., Vladimirov Y.A. Chemiluminescent determination of total antioxidant capacity in medicinal plant material // Bulletin of RSMU. 2016. 2. 62.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-26-00140).

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВОТТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Зеленина Е.В.^{1,2}, Сычев М.М.², Снятков И.В.², Чуркина А.В.²

¹АО Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
elena.v.zelenina@gmail.com

Разработка эффективных люминесцентных материалов для медицины, безопасности, энергосбережения и производственного контроля является актуальной задачей. Изучение зависимостей люминесцентных свойств от структуры материалов для достижения максимального выхода люминесценции возможно осуществить методами цифрового материаловедения с применением математического моделирования процессов, протекающих в структуре люминофоров при различных воздействиях на неё.

Корреляции интенсивности радиолюминесценции цинк-сульфидных люминофоров, активированных медью и бромом, с их фазовым составом были промоделированы с использованием инструментов теории перколяции. Это позволило соотнести рост интенсивности радиолюминесценции с формированием непрерывной межфазной границы в зерне люминофора, ускоряющей зернограничную диффузию структурных и примесных дефектов, повышая вероятность их ассоциации и образованием центров люминесценции $Cu^{2+}Zn^{2+}BrS^{\bullet}$ с выходом на поверхность зерен люминофора.

Направленное создание вюрцитно-сфалетной двухфазной структуры при синтезе ниже температуры фазового перехода обеспечивалось обработкой исходной шихты потоком электронов с энергиями, превышающими пороговые значения формирования структурных дефектов в ZnS (190 кэВ для атомов S и 235 кэВ для Zn), способствующих диффузии примесей и зарождению гексагональной фазы в кубической матрице [1]. Показано, что радиационное воздействие, способствующее образованию структурных дефектов в исходной матрице ZnS, дополнительно повышает интенсивность люминесценции и сдвигает перколяционный порог.



Рисунок 1. Схема образования непрерывной межфазной границы в зерне люминофора

При отсутствии электронно-лучевой обработки (ЭЛО), процесс образования межфазного кластера, очевидно, тоже происходит, но поскольку размер кристаллитов ниже, для образования кластера процент вюрцита должен быть выше, о чем свидетельствует сдвиг порога перколяции вправо

для серий, не подвергшихся ЭЛО.

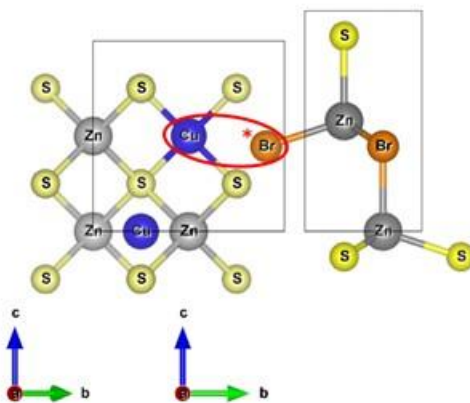


Рисунок 2. Центры люминесценции на межфазной границе

Анализ поверхности зерен люминофоров позволил уточнить модель поверхности, предложенную в [2], показав, что специфические для каждой фазы дефекты образуют ассоциативные центры люминесценции именно на межфазной границе. Таким образом, при формировании непрерывной границы между сфалеритом, содержащим дефекты типа Cu_{Zn} и вюрцитом, содержащим Br_{S} ЭЛО облегчает межкристаллитную диффузию этих дефектов, повышая вероятность образования ассоциативных центров «зеленой» люминесценции $\text{Cu}'_{\text{Zn}}\text{-Br}_{\text{S}}^{\bullet}$, увеличивая интенсивность свечения.

1. Sychov M.M., Komarov E.V., Grigor'ev L.V. et al. Modification of zinc sulfide phosphors by irradiation with gamma-ray photons and electrons // Semiconductors. 2006. Vol. 40. p. 1016–1020.

2. Зеленина Е.В. Разработка твердотельных радиoluminesцентных источников света повышенной яркости: автореферат дис. ... кандидата техн. наук: 10006202.- Санкт-Петербург, 2022. 14 с.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Иванова А.Г.^{1,2}, Лезова О.С.^{1,3}, Красин И.А.¹, Галушко А.С.^{1,4}, Губанова Н.Н.^{1,5},
Панова Г.Г.⁴, Шилова О.А.^{1,2,3}

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Агрофизический научно-
исследовательский институт», Санкт-Петербург, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Гатчина, Лен. обл., Россия
agp-13v@inbox.ru

В настоящее время разработкой биоэлектрохимических систем – микробиологических топливных элементов (МТЭ), занимаются многие отечественные и зарубежные научные группы [1, 2].

По принципу работы МТЭ можно отнести к химическому топливному элементу, за исключением электрогенных бактерий – биокатализаторов, с помощью которых происходит превращение химической энергии топлива в электрическую.

Известно, что объем выработки электроэнергии МТЭ зависит не только от вида бактерий и конструктивных особенностей альтернативного источника энергии, но и от природы его функциональных материалов – электродов и катионпроводящей мембраны [3–5]. В связи с этим актуальной и практически значимой задачей является разработка новых конкурентоспособных функциональных материалов МТЭ, способствующих значительному повышению его

производительности.

В устном докладе будут представлены современное состояние и основные научно-технические проблемы МТЭ, перспективы развития биоэнергетики и наши полученные результаты по разработке и апробированию в МТЭ электродов (анодов) с композитной электроактивной пастой, содержащей MnO_2 или $MnO_2@SiO_2$, и катионпроводящей мембраны на основе сшитого фурфуролом поливинилового спирта, модифицированного аминосульфоновой кислотой и тетраэтоксисиланом.

1. Payam J., Amirhosein A., Parham N., Bahram J., Davood D.G. A comprehensive review of microbial fuel cells considering materials, methods, structures, and microorganisms // *Heliyon*. 2024. V.10. N.5. e25439

2. Volchenko N., Lazukin A., Maslennikov S., Pakhlevanyan A., Samkov A., Khudokormov A. Application of Benthic Microbial Fuel Cells in Systems of Year-Round Monitoring of Water Environment Parameters // *Oceanology*. 2024. V.63. P.915-924

3. Parunova Y., Vakhnitskaya E., Patsaev T., Tikhomirov S., Kondratev O., Chumakov R., Gotovtsev P. A composite cathode of biofuel cell based on cross-linked Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate and platinum nanoparticles // *Electroanalysis*. 2024. V.36. N.5. e202300380

4. Zhu Q., Hu J., Liu B., Hu S., Liang S., Xiao K., Yang J., Hou H. Recent Advances on the Development of Functional Materials in Microbial Fuel Cells: From Fundamentals to Challenges and Outlooks // *Energy Environ. Mater.* 2022. V.5. P.401–426.

5. Патент РФ, RU 224435 U1. Проточный микробиологический топливный элемент / Иванова А.Г., Галушко А.С., Красин И.А., Лёзова О.С., Губанова Н.Н., Панова Г.Г., Шилова О.А. Заявка: 2023102581, 03.02.2023 Опубликовано: 22.03.2024. Бюл. № 9.

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ЛИГНИНОВ

Кочева Л.С.¹, Шапошникова Л.М.², Рачкова Н.Г.², Карманов А.П.²

¹Институт геологии РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

lskocheva@geo.komisc.ru

Основная роль в адаптивных реакциях растительных организмов к различным абиотическим стрессам, в том числе к действию радиации, принадлежит структурному компоненту всех наземных растений – ароматическому биополимеру лигнину, выполняющему в растениях множество жизненно важных функций и имеющему несомненный медико-биологический потенциал. В результате ранее проведенных исследований были зафиксированы факты изменения химической структуры макромолекул природного лигнина под влиянием различных патогенов, грибковых инфекций, избыточного ультрафиолетового излучения, низких температур и других стрессовых факторов [1–3]. Проблема влияния радиации на процессы жизнедеятельности растений, структуру и свойства их основных компонентов относится к числу малоизученных, однако вызывает большой интерес современного естествознания [4]. В частности, результаты воздействия естественной радиации в условиях *in vivo* можно рассматривать как модель обстановок некоторых геологических периодов Земли с повышенным радиационным фоном.

В настоящей работе представлены результаты исследования структурной организации и физико-химических свойств лигнинов осины *Populus tremula*, произраставших на территориях с повышенным уровнем радиации в течение основных этапов онтогенеза. Лигнины выделены из древостоев, произраставших на участках (табл. 1) с нормальным (участок № 1) и повышенным уровнем (участки № 2 и № 3) радиоактивного фона в зоне действия бывшего предприятия по добыче радия-226 и урана (Республика Коми, Россия). Препараты лигнина получали классическим диоксановым методом Пеппера из предварительно механически измельченного и проэкстрагированного спиртобензольной смесью растительного сырья. Контрольный образец лигнина (L-1) выделен из дерева возрастом 30 лет; образцы L-2 и L-3 из деревьев соответственно 28 и 32 лет.

Таблица 1. Показатели радиоактивности почвы и древесины

Участок, №	Удельная активность ²²⁶ Ra, Бк/г		Содержание урана U, мг/г	
	почва	древесина	почва	древесина
1	0,34±0,03	6.25± 0.92	1,69±0,15	0.015±0.001
2	6,45±0,63	17.6±10.8	86±16,4	0.014±0.0003
3	116,9±7,5	34.0±5.67	165±15,5	0.013±0.001

Для проведения сравнительных исследований использован комплекс независимых физико-химических методов, включая ЯМР-13С (HSQC) и, ЭПР-спектроскопии, FTIR и пиролитическую

хромато-масс спектроскопии, элементный и функциональный анализ. Для верификации данных об изменении количества основных структурных единиц в исследованных лигнинах использовали корреляционный анализ. Методом кулонометрического титрования электрогенерированными соединениями брома осуществлена оценка антиоксидантной активности лигнинов, переведенных в водные растворы по оригинальной авторской методике.

В результате проведенных исследований определены количественные соотношения гваяцильных (G), сингильных (S) и *n*-кумаровых (H) структурных единиц и основные типы межмономерных связей. Показано, что радиоактивный стресс приводит к изменению химической структуры лигнинов, что выражается в увеличении количества S единиц в макромолекулах и уменьшении доли G и H единиц. Оценено количество β -O-4 арил-эфирных связей, резинольных (β - β), фенилкумарановых (β -5) и дибензодиоксоциновых субструктур и установлено, что воздействие радиации приводит к увеличению количества β -O-4 связей и снижению количества других типов межмономерных связей (табл. 2).

Таблица 2. Результаты количественной оценки основных структурных единиц и межмономерных связей в исследуемых образцах лигнинов (по данным HSQC-спектроскопии), %

Образец	Структурные единицы			Основные типы межмономерных связей и субструктуры			
	G	S	H	A (β -O-4)	B(β -5)	C(β - β)	D*
L-1	28.1	70.7	1.1	60.8	7.0	25.2	5.3
L-2	29.6	69.8	0.6	62.7	7.5	23.6	5.0
L-3	27.9	71.5	0.6	68.5	5.6	20.3	4.2

*Структуры дибензодиоксоцина (тип D)

Выводы о влиянии экзогенных факторов радиационной природы на химическую структуру лигнинов, испытавших воздействие радиационного стресса, подтверждаются результатами математического анализа, которые свидетельствуют о тесной корреляции экспериментальных данных, полученных различными методами. Так, взаимосвязь между содержанием гваяцильных структур (G_{NMR}) по данным ЯМР-спектроскопии и по данным пиролизической хромато-масс спектроскопии ($G_{Py-GC/MS}$) выражается уравнением $y=2.0x-29.2$, где x – G_{NMR} , %, y – $G_{Py-GC/MS}$, а коэффициент линейной корреляции Пирсона R составляет $R=0.72$, то есть взаимосвязь высокая ($R > 0.7$).

У исследованных лигнинов выявлены парамагнитные свойства, обусловленные присутствием стабильных феноксильных радикалов. На это указывают параметры линий углеродных радикалов ($g=2.0041-2.0042$, $\Delta V_{PP}=0.66-0.69$ мТ), а также форма ЭПР-сигнала, близкая к лоренцевой. Концентрация углеродных радикалов для всех лигнинов составляет величины порядка $n \times 10^{17}$ спин/г. Ранее нами была выявлена положительная корреляционная взаимосвязь между количеством радикалов и антиоксидантной активностью вещества. В подтверждение этого установлено, что осиновые лигнины, выделенные из древостоев, произрастающих как на участках с нормальным, так и с повышенным уровнем радиоактивного фона, обладают высокой антиоксидантной активностью, не уступающей таким эффективным антиоксидантам, как рутин и аскорбиновая кислота.

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что результатом влияния радиоактивного фактора на древесину являются структурные изменения лигнина, что может быть использовано при разработке способов получения новых лигнинсодержащих препаратов и материалов, а также в технологических процессах, связанных с делигнификацией растительного сырья.

1. Chantreau M., Tuominen H. Spatio-temporal regulation of lignification // Adv. Bot. Res. 2022. 104. 271-316.

2. Espinosa-Leal C.A., Mora-Vasquez S., Puente-Garza C.A., Alvarez-Sosa D.S., Garcia-Lara S. Recent advances on the use of abiotic stress (water, UV radiation, atmospheric gases, and temperature stress) for the enhanced production of secondary metabolites on in vitro plant tissue culture // Plant Growth Regul. 2022. 1-20.

2. Ninkuu V., Yan J., Fu Z., Yang T., Ziemah J., Ullrich M.S., et al. Lignin and its pathway-associated phytoalexins modulate plant defense against fungi // J. Fungi. 2023. 9 (1). 52.

4. Karmanov A.P., Shaposhnikova L.M., Kocheva L.S., Rachkova N.G., Belyy V.A., Lutoev V.P. Structural features of stress lignin of aspen (*Populus tremula* L.) growing under increased background radiation // Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 2023. 50. 102677.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00196, <https://rscf.ru/project/22-13-00196/> (заготовка сырья, выделение препаратов), а также в рамках государственного задания Института биологии № 122040600024–5 (химический анализ) и Института геологии № 122040600011–5 (физико-химические методы) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Красильникова Л.Н.¹, Смешко А.В.¹, Алексеев В.А.¹, Шилова О.А.¹, Кочина Т.А.¹, Долматов В.Ю.², Епимахов В.Н.³

¹НИИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия

²ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»,
Санкт-Петербург, Россия

³ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова»,
Сосновый Бор, Лен. обл., Россия
faber.41@mail.ru

Одной из важнейших научно-технических проблем, которые требуется постоянно решать и совершенствовать, является создание высококачественных материалов и покрытий с комплексом заданных свойств. Особое место в этом ряду занимают материалы для атомной энергетики. Объекты атомной энергетики (элементы для атомных реакторов, контейнеры для транспортировки отработанного топлива, могильники, стены и потолки служебных помещений и т.д.) предъявляют повышенные требования к конструкционным материалам и покрытиям. Они должны одновременно обладать радиационной стойкостью, легко дезактивироваться, а также быть коррозионностойкими, термостойкими, стойкими к специфическим агрессивным средам и иметь срок службы не менее пяти лет (ГОСТ Р 51102-97).

Покрытия, полученные на основе разработанных в ИХС РАН органосиликатных композиций, обладают комплексом ценных физико-технических характеристик и являются перспективными для использования в данной области. Органосиликатные покрытия отличаются длительным временем защитного действия, высокой адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, коррозионной и термостойкостью, а также многими другими полезными качествами, позволяющими использовать их на объектах атомной энергетики. Органосиликатные покрытия холодного отверждения на основе связующего лака КО-921 (немодифицированный полидиметилфенилсилоксан), кроме свойств, указанных выше, характеризуется ещё радиационной стойкостью, удовлетворительной дезактивирующей способностью и стойкостью к химическим отмывающим составам.

Задачей данного исследования была разработка радиационностойкого легко дезактивируемого и при этом термостойкого органосиликатного покрытия с высокими физико-механическими показателями. Для решения этой задачи было изучено влияние природы наполнителя на радиационную стойкость и дезактивируемость покрытия. Для этого были изготовлены и изучены модельные композиции различных составов.

Отмечено влияние наполнителей на дезактивирующие свойства. Лучшая дезактивируемость наблюдалась у покрытия, содержащего в равных количествах слюду и тальк, а также покрытия из композиции, содержащей фторфлогопит. Однако эти покрытия имели недостаточно хорошие физико-механические свойства, что ограничивает их применение в атомной энергетике. Улучшение физико-механических свойств покрытий осуществлялось за счет введения в композицию в качестве активных добавок эпоксиэфира, наноалмазов и более эффективных отвердителей. Исследования продолжаются.

КОМПЛЕКСЫ СУЛЬФАНИЛАМИДХИТОЗАНА И ЦИСТЕИНОВЫХ ПРОТЕАЗ В КАЧЕСТВЕ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Лавлинская М.С.¹, Сорокин А.В.¹, Гончарова С.С.¹, Кондратьев М.С.^{1,2}, Файзуллин Д.А.³,
Зуев Ю.Ф.³, Холявка М.Г.^{1,4}, Артюхов В.Г.¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

²Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение
ФИЦ «Пуцинский научный центр биологических исследований РАН»,
Пушино, Московская обл., Россия

³Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

⁴Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия
maria.lavlinskaya@gmail.com

Антибактериальные композиции на основе растительных протеолитических ферментов, стабилизированных полисахаридами, являются перспективной заменой антибактериальных

препаратов и основой для создания ранозаживляющих материалов нового поколения. Такие композиции имеют ряд преимуществ перед традиционно применяемыми лекарственными средствами, среди которых низкая иммуногенность, токсичность и высокая антибактериальная активность, в том числе, по отношению к антибиотикорезистентным штаммам микроорганизмов. Сочетание растительных протеаз бромелина (КФ 3.4.22.32), папаина (КФ 3.4.22.2) и фицина (КФ 3.4.22.3), обладающих антибиопленочной активностью [1, 2], и бактериостатических свойств хитозана позволяет создать композицию, эффективную против широкого спектра возбудителей заболеваний человека. Однако ограниченная растворимость этого полисахарида затрудняет его применение в биомедицине, поэтому для разработки подобных композиций целесообразнее использовать модифицированные формы хитозаны. При этом становится возможной модуляция не только растворимости полисахарида, но и его антибактериальной активности. В настоящей работе была поставлена задача получить комплексы цистеиновых протеаз – бромелина, папаина и фицина – с 2-(4-ацетамидо-2-сульфаниламид)хитозаном, обладающие антибактериальной активностью и стабилизирующие протеолитическую активность ферментов.

Комплексы ферментов с 2-(4-ацетамидо-2-сульфаниламид)хитозаном с молекулярными массами 200, 350 и 600 кДа получали адсорбционной иммобилизацией в боратном буфере с pH 9.0 и характеризовали по содержанию белка, определенному методом Лоури, а также по значениям общей и удельной протеолитической активности в реакциях гидролиза азоказеина. Количество белка в комплексах оптимизировали с использованием уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра. Оценка конформационного состояния ферментов в комплексах проводилась методами ИК-спектроскопии и молекулярного докинга. В ходе исследования выявлено, что комплексообразование повышает удельную протеолитическую активность папаина при взаимодействии только с модифицированным хитозаном с молекулярной массой 350 кДа. При этом, все полученные комплексы обладают антибактериальной активностью в концентрациях, позволяющих рассматривать их в качестве перспективных антибактериальных агентов.

1. Baidamshina D.R., Trizna E.Y., Goncharova S.S., Sorokin A.V., Lavlinskaya M.S., Melnik A.P., Gafarova L.F., Kharitonova M.A., Ostolopovskaya O.V., Artyukhov V.G., Sokolova E.A., Holyavka M.G., Bogachev M.I., Kayumov A.R., Zelenikhin P.V. The Effect of Ficin Immobilized on Carboxymethyl Chitosan on Biofilms of Oral Pathogens // International Journal of Molecular Sciences. 2023. № 22. No 24. P. 16090.

2. Holyavka M.G., Goncharova S.S., Sorokin A.V., Lavlinskaya M.S., Redko Y.A., Faizullin D.A., Baidamshina D.R., Zuev Y.F., Kondratyev M.S., Kayumov, A.R. Artyukhov V.G. Novel Biocatalysts Based on Bromelain Immobilized on Functionalized Chitosans and Research on Their Structural Features // Polymers. 2022. № 23. No 14. P. 5110.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-74-20053

БИОГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ И КЛЕТОК МИКРООРГАНИЗМОВ

Лаврова Д.Г.¹, Звонарев А.Н.², Терентьев В.В.³, Шадрина Е.В.⁴, Хонина Т.Г.⁴

¹*Тульский государственный университет, Тула, Россия*

²*Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скребины РАН – обособленное подразделение ФИЦ «Пуцинский научный центр биологических исследований» РАН, Пуццо, Московская обл., Россия*

³*Институт фундаментальных проблем биологии РАН – обособленное подразделение ФИЦ «Пуцинский научный центр биологических исследований» РАН, Пуццо, Московская обл., Россия*

⁴*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
daria.g.lavrova@gmail.com

Инкапсулирование микроорганизмов позволяет добиться максимальной эффективности биокатализаторов, что перспективно для инновационного развития биотехнологической, фармацевтической, пищевой промышленности, сельского хозяйства, методов мониторинга и защиты окружающей среды. Однако для комфортного окружения живых клеток микроорганизмов необходимо тщательно выбирать матрицу для последующего инкапсулирования. Интеграция микроорганизмов в силикатную матрицу с применением методов золь-гель химии представляет собой простой путь для разработки сложных функциональных материалов с биокаталитической активностью - «живых» гибридных материалов. Однако традиционный золь-гель синтез из

алкоксидов кремния, например, тетраэтоксисилана, приводит к образованию плотных и жестких структур кремнезема на поверхности микроорганизмов, повреждению целых клеток под действием спиртовых растворителей и побочных продуктов синтеза, и, как следствие, к лизису клеточных мембран. Для снятия этих ограничений рассматривается возможность использования исходных соединений, не содержащих цитотоксичных побочных продуктов, например, применение органо-неорганических соединений кремния – полиолсилосоксанов. Такой подход сможет существенно расширить диапазон микроорганизмов, пригодных для инкапсулирования, и спектр применения таких систем в различных областях жизнедеятельности. Наш опыт исследований таких биогибридных материалов позволил заключить, что природа клеточной поверхности микроорганизмов (на примере дрожжевых клеток и грамотрицательных бактерий) значительно влияет на архитектуру матрицы кремнезема. Однако нам не удалось найти структурированную информацию о роли компонентов клеточной поверхности других микроорганизмов при инкапсулировании в условиях золь-гель синтеза.

В ходе золь-гель синтеза биогибридных материалов использовали полиэтиленгликоляты и глицеролаты кремния. В качестве объектов инкапсулирования использовали клетки дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559, бактерий *Rhodococcus erythropolis* ВКМ Ас-2532D, *Escherichia coli* MG1655 и зеленой микроводоросли *Chlamydomonas reinhardtii* 137с (СС-125). Было подтверждено образование органо-неорганической оболочки из полиолатных соединений кремния вокруг клеток при определенных условиях золь-гель синтеза. Целые клетки микроорганизмов сохраняют свою жизнеспособность после инкапсулирования в биосовместимые органо-неорганические матрицы, в то время как при использовании традиционных соединений кремния – тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана, инкапсулирование выдерживали только дрожжевые клетки, что связано с их эффективной ферментативной системой окисления низкомолекулярных спиртов, поэтому продукты гидролиза и поликонденсации алкоксидов не приводят к их гибели. Разработаны подходы для получения «живых» органосиликатных материалов в виде пленок и пластичных гелей, которые сохраняют биокаталитическую активность при длительном хранении, и могут быть успешно применены при разработке биочувствительных поверхностей и биокатализаторов в дальнейшем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-24-20032, <https://rscf.ru/project/24-24-20032/> и правительства Тульской области.

САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ НАНОЧАСТИЦЫ СУЛЬФИТНОГО ЛИГНИНА КАК АКТИВАТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ

Луговицкая Т.Н., Данилин Л.М., Рогожников Д.А.

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
t.n.lugovitskaia@urfu.ru*

Трехмерный сетчатый полиэлектролит природного происхождения – сульфитный лигнин или лигносульфонат (ЛС) является примером самоорганизующейся структурированной на микро- и наноуровнях полимерной системы [1, 2]. Особенности химической структуры ЛС в сочетании с биосовместимостью, биоразлагаемостью, экологической безопасностью и неограниченно воспроизводимой сырьевой базой открывают широкие возможности для практического применения индивидуальных ЛС и материалов на их основе.

Движущими силами самоорганизации макромолекул ЛС являются нековалентные межмолекулярные взаимодействия различной природы: гидрофобные, ван-дер-ваальсовы, водородные связи, π - π – стекинг [3]. Особую роль играют и электростатические взаимодействия, обусловленные наличием сульфонатной группы ЛС, приводящие к смене режимов поведения ионсодержащих макромолекул: от полиэлектролитного в водной среде до иономерного в водно-органических средах [4]. При этом макромолекулы ЛС претерпевают ассоциативные превращения, в результате которых формируются нано- и микроструктуры. Варьируя молекулярно-массовым составом (M_w 9250–46300) ЛС, природой (этанол, ацетон, диметилсульфоксид) содержанием ($\varphi=0.60$ –73.0 об.%) и методом введения органической жидкости, возможно, гибко управлять процессами самосборки и получать водные дисперсии или воздушно-сухие нанопорошки ЛС с

различным размером (40–500 нм) и морфологией (наночастицы, везикулы, наностержни). Оценка ростстимулирующей активности наноструктур ЛС по отношению к ряду растительных культур (на примере тест-семян редиса (*Raphanus sativus*) и кресс-салата (*Lepidium sativum*)) показывает их высокую эффективность. Лабораторная всхожесть семян в среде наночастиц ЛС составляет 94–96%, что на 20–50 % (в зависимости от сорта культуры) выше, чем в дистиллированной воде.

Полученные лигносульфонатсодержащие наночастицы могут быть рекомендованы в качестве биологически активных стимуляторов роста растительных культур [5-7].

1. Pregi E., Blasius J., Kun D., Hollóczy O., Pukánszky B. Effect of competitive interactions on the structure and properties of blends prepared from an industrial lignosulfonate polymer // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. Vol. 254. P. 127694.

2. Ruwoldt J. A Critical Review of the Physicochemical Properties of Lignosulfonates: Chemical Structure and Behavior in Aqueous Solution, at Surfaces and Interfaces // *Surfaces*. 2020. Vol. 3, No 4. P. 622 - 648.

3. Pylypchuk I.V., Riazanova A., Lindström M.E., Sevastyanova O. Structural and molecular-weight-dependency in the formation of lignin nanoparticles from fractionated soft-and hardwood lignins//*Green Chemistry*. 2021. V. 23. No 8. P. 3061-3072.

4. Lugovitskaya T.N., Kolmachikhina E.B. Associative Behavior of Lignosulphonates in Moderately Concentrated Water, Water–Salt, and Water–Alcoholic Media // *Biomacromolecules*. 2021. Vol. 22. No 8. P. 3323-3331.

5. Lugovitskaya T.N. Sulfite Lignin Nanoparticles and Nanovesicles as Biologically Active Crop Growth Stimulants // *ACS Applied Nano Materials*. 2022. Vol. 5. No 6. P. 8048-8058.

6. Rath S., Pradhan D., Du H., Mohapatra S., Thatoi H. Transforming lignin into value-added products: Perspectives on lignin chemistry, lignin-based biocomposites, and pathways for augmenting ligninolytic enzyme production // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2024. Vol. No 1. P. 1-29.

7. Ahmad U.M., Ji N., Li H., Wu Q., Song C., Liu Q., Lu X. Can lignin be transformed into agrochemicals? Recent advances in the agricultural applications of lignin // *Industrial Crops and Products*. 2021. Vol. 170. P. 113646.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-29-00105
<https://rscf.ru/project/24-29-00105/>

ПОВЕДЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНАМИ ОЛИВКОВОГО МАСЛА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Лютова Ж.Б.^{1,2}, Кучина В.А.^{1,2}, Маркова М.А.^{1,2}, Титова А.В.^{1,2}, Хижняков Р.Р.^{1,2},
Борисенкова А.А.^{1,2}

¹*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия*

²*Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский
институт», Гатчина, Лен. обл., Россия*
zhanna.lutova@gmail.com

Благодаря высокому содержанию мононенасыщенных жирных кислот, таких как олеиновая кислота, и биологически активных минорных соединений, оливковое масло (ОМ) первого отжима считается полезным для здоровья человека. Модифицированное фуллеренами ОМ обладало высокой антиоксидантной активностью, превышающей таковую для чистых ОМ [1], значительно улучшало двигательный дефицит и предотвращало потерю дофамина у мышей с болезнью Паркинсона [2]. При пероральном введении модифицированное фуллереном C₆₀ ОМ не только не оказывало токсического действия на крыс, но и практически удваивало продолжительность их жизни [3]. Эти важные результаты в области медицины и токсикологии открывают путь для многих возможных биомедицинских применений модифицированных фуллеренами ОМ, включая терапию онкологических заболеваний, нейродегенеративные расстройства и старение. Однако, применение модифицированных ОМ, в том числе в биомедицине, предполагает их стерилизацию. Известно, что радиационная стерилизация пищевых растительных масел увеличивает сроки их хранения [4], а низкие дозы гамма-облучения (до 0,5 кГр) очень эффективны для повышения стабильности масла, а также для сохранения антиоксидантов [5]. Однако, поведение растворенных в ОМ фуллеренов под действием ионизирующего излучения к настоящему времени изучено недостаточно. Поэтому, целью нашей работы стало изучение влияния облучения электронами в диапазоне доз от 0,1 до 25 кГр на модифицированное фуллеренами C₆₀ и C₇₀ ОМ.

Концентрация фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в модифицированном ОМ составила 5 и 3,7 мг/мл, соответственно. Чистота исходных фуллеренов была определена с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC), для C₆₀ она составила 99.5%, C₇₀ - 98%. Модифицированные ОМ

исследовались до и после облучения электронами с помощью ИК- и УФ- спектроскопии. Влияние электронного облучения на реологические свойства модифицированных фуллеренами ОМ было изучено с помощью ротационной вискозиметрии.

В ходе исследования было обнаружено, что фуллерены взаимодействуют с компонентами оливкового масла в процессе растворения. Установлено, что под воздействием электронного облучения пигменты ОМ дозозависимо разрушаются. Кроме того, под действием электронного облучения фуллерены C_{60} и C_{70} , растворенные в ОМ, подвергались окислению с образованием эпокси-производных. Показано, что у модифицированных фуллеренами C_{60} и C_{70} ОМ достоверно снижена динамическая вязкость при бесконечном сдвиге по сравнению с чистым ОМ, в то время как электронное облучение на этот показатель значимо не влияло.

1. Shytikov D. et al. Effect of long-term treatment with C_{60} fullerenes on the lifespan and health status of CBA/Ca mice // *Rejuvenation Research*. 2021. Т. 24. №. 5. 345-353.

2. Li X. et al. Oral [60] fullerene reduces neuroinflammation to alleviate Parkinson's disease via regulating gut microbiome // *Theranostics*. 2023. Т. 13. №. 14. 4936.

3. Baati T. et al. The prolongation of the lifespan of rats by repeated oral administration of [60] fullerene // *Biomaterials*. 2012. Т. 33. №. 19. С. 4936-4946.

4. Al-Bachir, Mahfouz, and Yahia Koudsi. Effect of gamma irradiation and storage on the syrian olive cultivar Kaissy (*Olea europaea*) oil properties // *The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati. Fascicle VI-Food Technology*. 2019. 43.1. 117-127.

5. Bansal N. et al. Effects of gamma irradiation on soybean oil stability by enhancing tocopherol content in soybean // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2020. Т. 326. 1617-1629.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ОКСИДАМИ ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЯ

Мальцева Н.А.¹, Михальчук В.М.¹, Лыга Р.И.¹, Чабак И.Е.¹, Глазунова В.А.², Николаева О.Ф.¹

¹Донецкий государственный университет, Донецк, ДНР, Россия

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, ДНР, Россия

maltsevanatalia.chem@gmail.com

В настоящее время рынок функциональных материалов представлен достаточно широкой номенклатурой синтетических полимерных материалов и наполненных композитов на их основе, в том числе со специальными свойствами. Особое место среди них занимают композиты на основе эпоксидных смол, которые благодаря высокой адгезии к материалам разной природы, малой усадке при отверждении и ряду других свойств, нашли применение в микроэлектронике и оптике, в качестве антикоррозионных покрытий, а также в различных областях промышленности, когда требуется соотношение прочности, веса и исключительной устойчивости к экстремальным условиям эксплуатации [1].

Возможность модификации структуры для повышения эксплуатационных свойств эпоксидных полимеров и композитов на их основе открывает ряд преимуществ эпоксидных смол. Наиболее широко применяются физико-химические методы модификации, в частности, введение в композиции высоко- и нанодисперсных наполнителей, в результате чего обеспечивается необходимый комплекс их технологических и физико-механических свойств [2, 3].

Золь-гель технология является одним из наиболее перспективных методов получения наночастиц и материалов на их основе. Этот метод позволяет гибко регулировать условия проведения процесса, а значит, и размеры получаемых частиц. Золь-гель метод не требует больших затрат и позволяет получать продукты особой чистоты, в частности, такие окислительно-устойчивые материалы, как диоксид циркония и диоксид кремния, которые можно использовать для разработки защитных композитных покрытий. Такие неорганические материалы имеют высокую термическую и химическую стабильность и продемонстрировали свою перспективность в качестве наполнителей полимерных матриц.

Введение гидратированного диоксида циркония или гидроксидциркониила в состав полимерных покрытий – один из эффективных способов повышения антикоррозионной стойкости металлов в различных агрессивных средах [2]. Интересных результатов в области разработки защитных покрытий можно достичь путем сочетания двух нанонаполнителей, поэтому целью данной работы было получение эпоксидных композитных материалов аминного отверждения, содержащих диоксид

циркония, диоксид кремния и комбинированный наполнитель ZrO_2/SiO_2 , изучение особенностей их структуры и свойств, в том числе антикоррозионных.

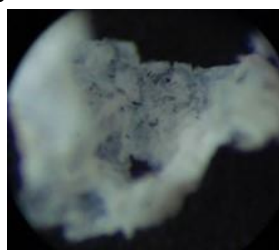
Эпоксидный полимер, не содержащий наполнителей, и эпоксидно-оксидные композиты получали аминным отверждением низковязкой смолы Epoxex 1510. В качестве отвердителя использовали полиэфирный амин Jeffamine T-403. Композиты наполняли высокодисперсным цирконилгидроксидом и/или тетраэтоксисиланом (как прекурсором для формирования частиц кремнезема в полимерном связующем). Концентрация наполнителя (наполнителей) в композитах составляла 1–10 масс.%. Соотношение оксидов циркония и кремния составляло 1:1 и 1:2. Синтез проводили с использованием золь-гель метода при комнатной температуре с последующим доотверждением при 120 °С. Композиты получали в виде пленок (200 мкм), блочных образцов диаметром в сечении 10 мм, а также пленочных покрытий (толщина 10 мкм) на алюминиевом сплаве Д16.

Потенциодинамическим методом были изучены антикоррозионные свойства тонких пленочных композитных покрытий. Полученные результаты продемонстрировали перспективность наполнения эпоксидно-аминных полимерных матриц диоксидами циркония и кремния с точки зрения замедления как катодных, так и анодных коррозионных процессов поверхности металла. Полярографические кривые имеют выраженную область пассивации плотности тока коррозии. Использование диоксида кремния и диоксида циркония повышает антикоррозионное сопротивление подложки в 10–17 раз, снижая плотность тока на 2 порядка. Это означает, что полученные покрытия действительно создают физический барьер для коррозионных агентов, блокируя электрохимический процесс. Из двух наполнителей более высокий результат продемонстрировало покрытие, содержащее 2 масс.% оксида циркония: эффективность антикоррозионной защиты достигла 94 % (Таблица 1). При одновременном модифицировании эпоксидного полимера и оксидом циркония, и оксидом кремния антикоррозионное сопротивление алюминиевого сплава увеличивается еще в большей степени, демонстрируя большую эффективность защиты.

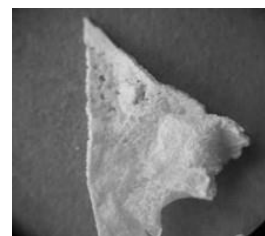
Таблица 1. Потенциал коррозии (E_{corr}), потенциал питтинговой коррозии (E_{pitt}), антикоррозионное сопротивление (R_{corr}), плотность тока коррозии (I_{corr}) и эффективность антикоррозионной защиты сплава (η). Содержание наполнителя 2 масс.%.

Состав покрытия	E_{corr} , мВ	E_{pitt} , мВ	R_{corr} , кОм·см ²	I_{corr} , А·см ⁻²	η , %
–	-660	-650	0,25	$1,00 \cdot 10^{-4}$	—
SiO ₂	-643	-591	2,73	$9,1 \cdot 10^{-6}$	90,8
ZrO ₂	-703	-660	4,24	$5,9 \cdot 10^{-6}$	94,1
ZrO ₂ /SiO ₂	-532	-501	12,5	$2,0 \cdot 10^{-6}$	98,0

Положительное влияние наполнителей на защитные свойства эпоксидно-аминной полимерной матрицы авторы исследования связывают с формированием армирующего неорганического оксидного каркаса в процессе синтеза композитов (Рисунок 1). Методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов доказана фрактальная организация структуры полученных композитов. Определены особенности морфологической структуры образцов.



SiO₂



ZrO₂/SiO₂

Рисунок 1. Микрофотографии эпоксидно-неорганических композитов после высокотемпературного отжига

Введение в состав эпоксидных композитов аминного отверждения оксидов циркония и кремния положительно отражается также на других эксплуатационных свойствах образцов: композиты являются более устойчивыми к высокотемпературному окислению кислородом и термоокислительной деструкции в неизотермических условиях.

1. Mishra, T. Modern review of potential applications of polymer composite reinforced with natural fiber filled with inorganic nanoparticles [Text] / T. Mishra // Composites. 2022. 9 p.

2. Alam, M.A. The Effect of Zirconia Nanoparticles on Thermal, Mechanical, and Corrosion Behavior of Nanocomposite Epoxy Coatings on Steel Substrates [Text] / M.A. Alam, U.A Samad, A. Anis // Materials. 2023. 4813.

3. Bhadwadja, K. Mechanical properties and tribological characteristics of epoxy resin/SiO₂ nanocomposite [Text] / K. Bhadwadja, S. Srinivasa Rao, T. Baburao // Materials Today Proceedings. 2022. P. 1712–1716.

ДЕКАЗАМЕЩЕННЫЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНЫ: СИНТЕЗ И ФОРМИРОВАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ СИСТЕМ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Махмутова Л.И.¹, Шурпик Д.Н.¹, Мостовая О.А.¹, Кижняев В.Н.², Стойков И.И.¹

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, Казань, Россия

²Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

lays_9393@mail.ru

Химия пиллар[*n*]аренов является интенсивно развивающейся областью супрамолекулярной химии. Данные макроциклические соединения находят активное применение при образовании комплексов по типу «гость-хозяин», способны к образованию псевдоротацановых структур, супрамолекулярных полимеров. Одним из основных методов получения пиллар[*n*]аренов является макроциклизация мономерного звена – 1,4- диалкоксибензола. В то же время примеры циклизации стерически загруженных 1,4- дизамещенных аренов практически не описаны в литературе. В связи с чем разработка подходов макроциклизации 1,4-дизамещенных бензолов, содержащих различные по природе заместители, откроет широкие возможности для получения полифункциональных макроциклов и применения последних в различных областях науки и технологии.

Данная работа посвящена разработке подходов к макроциклизации 1,4-дизамещенных бензолов с формальдегидом в синтезе пиллар[5]аренов, содержащих фталиимидные, тозилатные фрагменты, амидные, первичные и третичные аминогруппы. Проведен детальный анализ спектральных данных (УФ-, ИК-спектры и спектры ЯМР ¹H, ¹³C, NOESY и HSQC). Изучены агрегационные свойства полученных соединений с водорастворимыми тетразолсодержащими полимерами комплексом физических методов (методом ДРС, СЭМ). Были изучены процессы их самоассоциации и влияние макроциклической платформы на процессы связывания субстратов и их агрегационной способности с тетразолсодержащими полимерами. Установлены условия самосборки тройной супрамолекулярной системы пиллар[5]арен/флуоресцеин/ПВТЭ со средним гидродинамическим диаметром 48 нм и ИПД = 0.16. Методом флуоресцентной спектроскопии показано, что в кислой среде для системы пиллар[5]арен/флуоресцеин/ПВТЭ наблюдается разгорание флуоресценции, что свидетельствует о разрушении ассоциатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-10166.

БИОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА В ФОСФАТ

Миндубаев А.З.¹, Бабынин Э.В.³, Минзанова С.Т.², Бадеева Е.К.²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

³Татарский НИИ АХП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

a.mindubaev@knc.ru; mindubaev-az@yandex.ru

Белый фосфор является одним из самых опасных загрязнителей окружающей среды. Тем не менее, он применяется в промышленности и в военных целях, поэтому не исключается попадание данного вещества в окружающую среду. Между тем, метод биодegradации становится одним из наиболее популярных методов обезвреживания промышленных стоков [1]. В наших работах впервые произведены посевы грибов в культуральные среды, содержащие белый фосфор в качестве единственного источника фосфора [2, 3]. В данных средах микроорганизмы росли и не испытывали фосфорное голодание. То есть окисляли белый фосфор до фосфата, необходимого для жизнедеятельности (рис. 1).

Мы идентифицировали микроорганизм, споры которого были выделены из белого фосфора, как новый штамм *Aspergillus niger*. Ему мы присвоили номер А. *niger* AM1. Нуклеотидная последовательность штамма опубликована в базе данных GenBank, где ей присвоен номер KT805426.

Наше исследование это первый в мире пример включения белого фосфора в биосферный круговорот элемента фосфора.

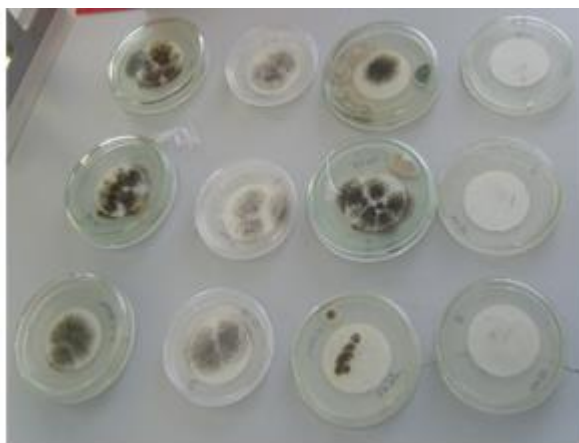


Рисунок 1. Посев *A. niger* AM1, в культуральной среде с белым фосфором

1. Миндубаев А.З. Кто съел полиэтилен? // *Наука и жизнь*. 2018. № 4. С. 32-38.
2. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Хаяров Х.Р., Минзанова С.Т., Яхваров Д.Г. Микробиологическая деградация белого фосфора // *Экология и промышленность России*. 2018. Т. 22. № 1. С. 33-37. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-1-33-37
3. Миндубаев, А.З. Биологическая деградация желтого (белого) фосфора - вещества первого класса опасности / А.З. Миндубаев, Э.В. Бабынин, Е.К. Бадеева, С.Т. Минзанова, Л.Г. Миронова, Й.А. Акосах // *Журнал неорганической химии*. – 2021. - Т.66. - №8. – С.1137-1142. DOI: 10.31857/S0044457X21080158.

ПОВЕДЕНИЕ АКТИНИДОВ В ПРОЦЕССЕ БИОРЕМЕДИАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С КОМПЛЕКСНЫМ ЗАГРЯЗНЕНИЕМ

Мясников И.Ю.¹, Новиков А.П.¹, Артемьев Г.Д.², Сафонов А.В.²

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

myasnikov@geokhi.ru

В результате деятельности предприятий ядерно-топливного цикла серьезную проблему представляет возможность попадания долгоживущих актинидов в окружающую среду. При этом распространение загрязнения в значительной степени зависит от особенностей водоносных горизонтов, включая геохимические, физико-химические и гидрогеологические параметры.

В настоящее время известны дорогостоящие методы предотвращения миграции, включая сооружение стен в грунте, но их эффективность ограничена гидродинамическими условиями и не всегда возможна. Интересным и экономически обоснованным подходом является *in situ* биоремедиация, которая основана на активации микроорганизмов подземных слоев с помощью введения необходимых добавок. Этот метод широко применяется во всем мире, поскольку позволяет эффективно удалять различные формы азота и серы, а также иммобилизовать металлы, в том числе уран, в биогенных осадках, в основном за счет его восстановления до U (IV) [1, 2].

За счет сорбции на минеральных частицах актиниды могут образовывать как истинные коллоиды, так и псевдоколлоиды (глинистые частицы, оксиды-гидроксиды Fe, Mn) [3], в этих процессах принимают участие гуминовые вещества [3, 4]. Возможна также сорбция на микроорганизмах.

В докладе будут обсуждены результаты моделирования по оценке мобильности актинидов в экспериментах с контролируруемыми окислительно-восстановительными условиями на реальной породе водоносных горизонтов и воде с нитратным загрязнением, отобранных из подземного водоносного горизонта в районе хранилища Б2, ОАО СХК, где ранее была проведена биоремедиация.

На рисунке 1 представлены результаты проведенного сравнительного анализа распределения радионуклидов по размеру частиц взвешенного и коллоидного вещества подземных вод площадки захоронения жидких радиоактивных отходов.

В результате экспериментов была определена сорбционная емкость пород для урана, нептуния, плутония и америция. Проведена оценка роли железистых, глинистых частиц в формировании коллоидных фаз.

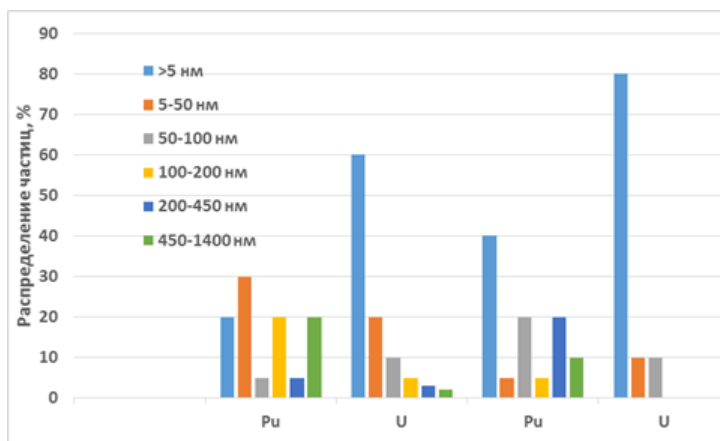


Рисунок 1. Распределение радионуклидов в растворах после фильтрации (фильтры 5 - 1400 нм) проб из верхнего (слева) и нижнего (справа) горизонтов

1. Lovley D. R. et al. Microbial reduction of uranium // Nature. 1991. V. 350. №. 6317. P. 413-416.
2. Rusin P. A. et al. Solubilization of plutonium hydrous oxide by iron-reducing bacteria // Environmental science & technology. 1994. V. 28. №. 9. P. 1686-1690.
3. Novikov A. P. et al. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia Science. 2006. V. 314. №. 5799. P. 638-641.
4. Choppin G. R. Actinide speciation in the environment // Radiochimica Acta. 2003. V. 91. №. 11. P. 645-650.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-24-00381, <https://rscf.ru/project/23-24-00381/>.

ДИЗАЙН, АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЛИЗОЦИМА И ПАМАМ-ДЕНДРИМЕРОВ С ЯДРОМ ТИАКАЛИКСАРЕНА

Падня П.Л.¹, Шиабиев И.Э.¹, Мостовая О.А.¹, Волошина А.Д.², Петров К.А.², Стойков И.И.¹

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,

ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

padnya.ksu@gmail.com

В настоящее время одним из перспективных направлений в дизайне материалов является разработка новых биосовместимых систем с улучшенными биологическими и физическими свойствами. Подобные материалы могут быть получены с использованием природных соединений, например, коммерчески доступных белков. Одним из таких белков, обладающих антибактериальной активностью, является лизоцим. Комбинирование лизоцима с синтетическими антимикробными соединениями может привести к усилению целевых свойств компонентов – лизоцим будет повышать биодоступность антибактериальных препаратов, которые в свою очередь способны стабилизировать структуру лизоцима.

В этой работе в качестве синтетической компоненты для создания новых материалов было предложено использовать полиамидаминные дендримеры первой генерации с макроциклическим ядром - тиакаликс[4]ареном (ПАМАМ-каликс-дендримеры), в различных конфигурациях – конус, частичный конус и 1,3-альтернат [1]. Было установлено, что дендримеры способны связывать лизоцим ($\log K_a = 3.23-3.82$) с образованием наноразмерных ассоциатов. При изучении антибактериальной, противогрибковой активности и цитотоксичности дендримеров, лизоцима и их ассоциатов было установлено, что ПАМАМ-каликс-дендримеры обладают высокой активностью против грамположительных и грамотрицательных бактерий, при этом наблюдается синергизм антибактериального действия ассоциатов лизоцим/дендример на штамме *Staphylococcus aureus* по сравнению с отдельными компонентами.

Таким образом, впервые создан комбинированный антимикробный препарат на основе ассоциатов лизоцим/дендример с улучшенными биологическими свойствами по сравнению с отдельными компонентами. Полученные результаты открывают возможность использования комбинированных ассоциатов лизоцим/ПАМАМ-каликс-дендримеры в качестве перспективных антимикробных агентов.

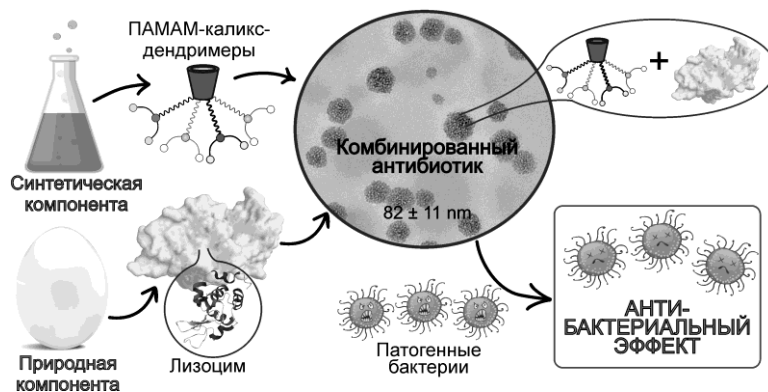


Рисунок 1. Схематическое изображение образования и антибактериального действия ассоциатов лизоцима и ПАММ-каликс-дендримеров

I. Padnya, P., Mostovaya O., Ovchinnikov D., et al. Combined antimicrobial agents based on self-assembled PAMAM-calix-dendrimers/lysozyme nanoparticles: Design, antibacterial properties and cytotoxicity // J. Mol. Liq. 2023. 389. 122838.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20067, <https://rscf.ru/project/21-73-20067/>).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК ПРИ СИНТЕЗЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Папезжук М.В., Иванин С.Н., Волынкин В.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

marina-marina322@mail.ru

Гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является преобладающим керамическим материалом, используемым в ортопедической и стоматологической практике. Это связано с его присутствием в минеральном составе зубной эмали и костной ткани человека [1]. Гидроксиапатит обладает высокой биосовместимостью, отсутствием иммуногенности, канцерогенности. Гидроксиапатит, полученный путем отжига костей крупного рогатого скота, в настоящее время используется в различных биомедицинских целях. Однако этот природный (биологический) гидроксиапатит имеет недостатки, в том числе риск передачи инфекции, отторжения материала и возможное накопление тяжелых металлов в костях животных в течение их жизни. Для решения этих проблем можно использовать химически чистый синтезированный гидроксиапатит.

Актуальными остаются вопросы, связанные со способами получения, модификацией, изменением фазового состава таких соединений, а также физико-химическими характеристиками материалов на основе фосфатов кальция. Большое внимание уделяется методам синтеза, контролю рН, использованию различных добавок, температурно-временным характеристикам отжига при синтезе ГА, так как это оказывает влияние на структурные характеристики, соотношение Ca/P, площади удельной поверхности и т.п. Использование органических добавок в процессе синтеза позволяет увеличить площадь удельной поверхности материала за счет образующихся пор на поверхности ГА при отжиге с органической матрицей [2]. За счет пористой поверхности обеспечивается в том числе динамика полной или частичной резорбции ГА, соответствующей естественной динамике этого процесса в организме.

Материалы на основе фосфатов кальция в том числе и гидроксиапатит обладают низкой механической устойчивостью. Целесообразно использование этих материалов в составе композитов с полимерной матрицей. Композиты на основе биосовместимых полимеров будут максимально похожи на натуральную костную ткань, которая представляет собой гидроксиапатит-коллагеновый композит.

Особый интерес в последнее время вызывают композиционные материалы в виде нетканых волокон с включенными в них керамическими добавками, полученные методом электроформования. Метод электроформования позволяет получать нетканые материалы с размерами волокон от микрометров до нанометров. Этот диапазон размеров волокон обеспечивает большую удельную площадь поверхности и гибкость при выполнении поверхностных функций, чем любая другая известная форма материала. Благодаря этим выдающимся свойствам полимерные нановолокна являются оптимальными кандидатами для многих важных применений в биомедицинских областях. Наиболее перспективными являются волокна на основе поливинилпирролидона и поливинилового

спирта поскольку они отвечают ряду критериев, в том числе не вызывают местных воспалительных реакций, аллергии или токсических эффектов. Кроме того, эти полимерные материалы должны биоразлагаться в присутствии живых тканей и биологических жидкостей. Эти полимеры особенно полезны при регенерации тканей, поскольку снижают риск отторжения имплантата иммунной системой организма. Полимеры можно использовать в качестве имплантируемого каркаса для керамики. Удаление каркаса из организма не требует хирургического вмешательства, поскольку полимер абсорбируется и разлагается организмом. Включение керамических материалов в полимерную матрицу позволяет контролировать скорость деградации и резорбции.

Целью данной работы было получение кальций-фосфатной керамики с добавкой поливинилпирролидона и поливинилового спирта в процессе синтеза, а также без добавления полимера, изучение состава полученных образцов, получение волокон методом электроформования с включением полученных образцов в полимерную матрицу волокон.

В исследовании представлены результаты синтеза микрокристаллических фосфатов кальция. По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что синтезированные образцы состоят из фаз гидроксиапатита (образец без добавок), пирофосфат и трикальцийфосфат (добавка поливинилпирролидона (ПВП)), гидроксиапатита (поливинилового спирта (ПВС)). Полимерная добавка ПВП повлияла на термическую стабильность гидроксиапатита, что в свою очередь привело к образованию фаз β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (65,5%) и β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (34,5%). Добавка ПВС не оказывает влияния на термическую стабильность гидроксиапатита. Для характеристики состава образцов использовали ИК-спектроскопию. Важной характеристикой полученных образцов является элементное соотношение Ca/P, определенное методом энергодисперсионного анализа. Полученные данные согласуются с составом апатитов зубной эмали. На рисунке приведены фотографии полимерных волокон с включением образцов фосфатов кальция. Следует отметить, что при формировании волокон методом электроформования частицы гидроксиапатита равномерно распределены по всему объему волокон. Не происходит образования дефектов на поверхности. Материалы однородны и представляют собой листовые пластинки. Волокна ориентированы хаотично, а в структуру волокна включены наноразмерные частицы гидроксиапатита.

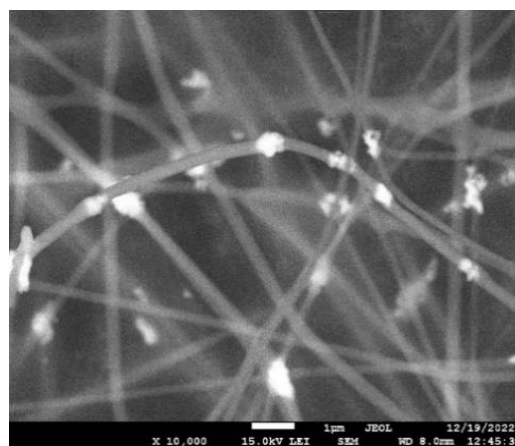
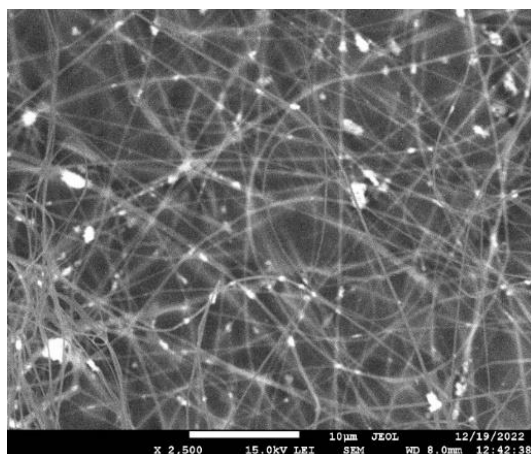


Рисунок 1. Фотографии (2500 \times , 10000 \times) микроструктуры волокон ПВС с включением гидроксиапатита полученного с добавкой ПВС

1. Pa'ntak P., Czechowska J.P., Cicho' E., Zima A. Novel double hybrid-type bone cements based on calcium phosphates, chitosan and citrus pectin // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. 13455.

2. Papezhuk M.V., Ivanin S.N., Yakupov R.P., Buz'ko V.Y., Sukhno I.V., Gneush A.N., Petriev I.S. Obtaining Polyvinylpyrrolidone Fibers Using the Electroforming Method with the Inclusion of Microcrystalline High-Temperature Phosphates // Int. J. Mol. Sci. 2024. 25. 2298.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2023-0006).

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭКОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Подзорова М.В.^{1,2}, Тертышная Ю.В.^{1,2}

¹Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
mariapdz@mail.ru

Впервые пластиковая мульча была отмечена за ее способность влиять на микроклимат почвы, уменьшая переувлажнение и повышая температуру почвы. Существующие мульчирующие пленки на основе синтетического полиолефина – полиэтилена не поддаются разложению и, следовательно, представляют потенциально серьезный экологический риск накопления полиэтиленовой мульчи. Эффективным решением проблемы загрязнения окружающей среды является переработка или использование биоразлагаемой мульчи [1, 2]. Например, мульчирующие пленки ПЛА/ПБАТ имеют широкую область применения по всему миру. Разработка новых композиционных материалов на основе полиэфиров таких, как полилактид, полибутиленадипаттерефталат, поликапролактон является перспективным, в том числе для применения в сельском хозяйстве.

Испытания проводились на пленочных образцах на основе полилактида (ПЛА) (4032D, Nature works, США) с добавкой 9 мас. % поликапролактона (ПКЛ) (Полиморфус (ESUN 600С), Китай) и 1 мас. % янтарной кислоты, как активатор роста растений. Материалы были получены растворным методом.

Смесь ПЛА/ПКЛ имеет структуру в виде капель ПКЛ в матрице ПЛА. Добавление янтарной кислоты (1 мас.%) меняет морфологию смеси (рисунок 1), при этом теплофизические свойства меняются незначительно. Так, температура плавления ПЛА повышается на 1-1,2 °С, степень кристалличности 3-3,5 %. Введение активатора роста позволяет повысить прочность и относительное удлинение при разрыве.

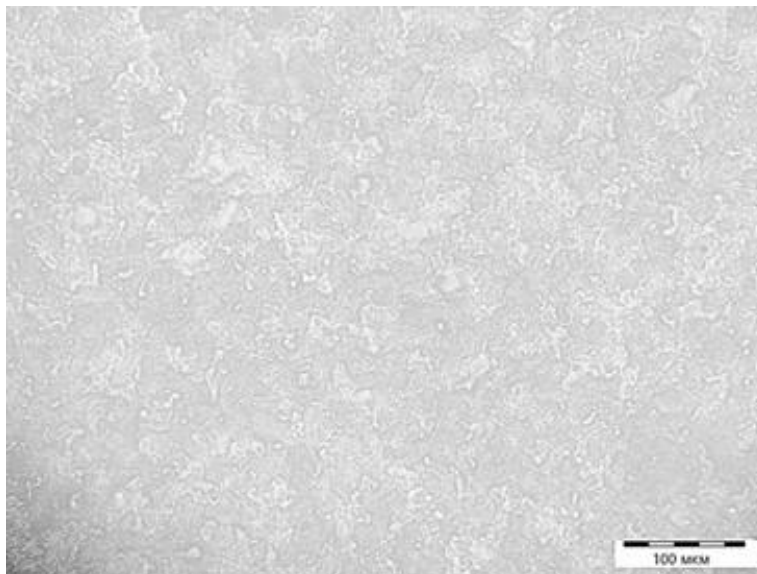


Рисунок 1. Микрофотография пленки 90ПЛА/9ПКЛ/1янтарная к-та при увеличении 200х в отраженном свете

Оценка подверженности материалов фотодеструкции показала, что наличие поликапролактона немного сдерживает процесс, что подтверждается методами ДСК и ИК. Анализ влияния добавки янтарной кислоты в качестве стимулятора роста растений изменяет структуру пленочного материала, но значительно не меняет характеристики. В процессе исследования установлено, что при инкубации в почве 100% ПКЛ и ПЛА/ПКЛ/ЯК активно подвергаются биодеструкции.

1. Yang Y., Li P., Jiao J., Yang Z., Lv M., Li Y., Zhou C., Wang C., He Z., Liu Y., Song S. Renewable sourced biodegradable mulches and their environment impact // *Scientia Horticulturae*. 2020. 268. 109375.

2. Menossi M., Cisneros M., Alvarez V.A., Casalongue C. Current and emerging biodegradable mulch films based on polysaccharide bio-composites: A review // *Agronomy for Sustainable Development*. 2021. 41. 53.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК «ТАУНИТ-М» ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Пономарева О.Н.¹, Гутник И.В.², Оськин П.В.¹, Щавелева Е.Н.¹, Алферов В.А.¹

¹Тульский государственный университет, Тула, Россия

²Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

olgaponamoreva@mail.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко применяются для модификации электродов при разработке электрохимических и биоэлектрохимических систем, что позволяет увеличить электрохимическую площадь поверхности и обеспечить эффективное сопряжение биокатализатора с электродом. Это важно для миниатюризации биоэлектродов, используемых в датчиках систем непрерывного мониторинга биохимических показателей [1]. Однако такие датчики должны быть выполнены из нетоксичных проводящих материалов с иммобилизованными/инкапсулированными ферментами. Мягкие методы золь-гель химии позволяют инкапсулировать биомолекулы с сохранением их биологической активности и стабильности в инертные силикатные матрицы, а допирование матриц электропроводящими добавками, например, УНТ и редокс-соединениями, обеспечивает перенос электронов от активных центров ферментов на электрод. Однако синтез композитных материалов на основе УНТ и тетраалкоксисиланов (предшественников в золь-гель синтезе) непростая задача. УНТ, благодаря их высокой поверхностной энергии, склонны к образованию агрегатов, поэтому основной технологической проблемой становится однородное распределение их в объеме матрицы будущего композита. Кроме того, иммобилизация биоматериала в такие композиты не позволяет использовать органические растворители или поверхностно-активные вещества в одновременном процессе синтеза и инкапсулирования биокомпонента, что усложняет задачу получения проводящего композита с равномерным распределением УНТ. В работе исследовали возможности получения проводящих композитов в буферном растворе при нейтральных значениях pH. В качестве наполнителя использовали многостенные УНТ «Таунит-М» [2] с различной степенью окисления, а в качестве матрицы – органомодифицированные силикатные гели (ормосил) на основе тетраполиэтиленгликолята кремния (ПЭГК) [3]. УНТ «Таунит-М» имеют малую кажущуюся объемную плотность (15 до 30 г/дм³), что указывает на относительно малую агрегированность нанотрубок. Преимуществом ПЭГК перед традиционными предшественниками - алкоксиланами на основе одноатомных спиртов, является то, что в результате гидролиза ПЭГК не образуются низкомолекулярные спирты. Гидрофильные полимеры (ПЭГ) не вызывают денатурации и/или осаждения биологических макромолекул. Электрохимическое поведение композитов изучали методом циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии в присутствии органических и неорганических редокс-соединений – потенциальных медиаторов электронного транспорта в биоэлектрохимических системах. Синтезированные гидрогели обладали электропроводностью в присутствии редокс-соединений. Результаты свидетельствуют о перспективах применения полученных композитов в биоэлектрокатализе.

1. Liu Y.et al. Transdermal amperometric biosensors for continuous glucose monitoring in diabetes//Talanta. 2023.253.124033.

2. Tkachev A.G., Melezhhik A.V., Smykov M.A., Filatova E.Y., D'yachkova T.P., Ivanova I.V., Shuklinov A.V., Stolyarov R.A. Synthesis of multi-walled carbon nanotube bundles on the Fe-Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2012. Т. 46. № 4. С. 406-412.

3. Khonina T.G., Safronov A.P., Ivanenko M.V., Shadrina E.V., Chupakhin O.N. Features of silicon- and titanium-polyethylene glycol precursors in sol-gel synthesis of new hydrogels for medical application//J.Mater.Chem.B.2015. 3. 5490-5500.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-14-20013, <https://rscf.ru/project/24-14-20013> и правительства Тульской области.

ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИСАХАРИДОВ КАК НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЙ

Просмыцкая Ю.С., Лаппо Д.Д., Савицкая Т.А.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

prosmjulia47@gmail.com

В последние десятилетия активно изучается проблема создания биоразлагаемых материалов, пригодных для практического применения. В качестве исходных компонентов используются как

природные, так и синтетические полимеры в сочетании с функционализирующими добавками. При этом материалы, предназначенные для использования в медицинских целях, должны обладать как необходимыми физико-механическими свойствами, так и заданной скоростью деградации в физиологических средах организма. Предлагаемый сегодня ограниченный ассортимент биоразлагаемых материалов не может удовлетворить потребности медиков в их применении [1]. Актуальность проведения данного исследования обусловлена устойчивым интересом со стороны хирургов и производителей изделий медицинского назначения к разработке новых композиционных пленочных материалов на основе биоразлагаемых полимеров и лекарственных добавок для лечения ран и повреждений кожи, которые атравматичны, способны не только защитить рану от факторов внешней среды, избавить больного от необходимости перевязок, но и оказать эффективное лечебное воздействие на течение раневого процесса.

Целью данной работы являлось создание многокомпонентного пленочного полимерного материала, в котором составляющие компоненты будут выполнять разные роли. В качестве основного материала для создания полимерной пленки был выбран альгинат натрия (Alg-Na), так как он широко используется в области медицины в качестве перевязочного материала для ран, каркасов в тканевой инженерии, носителей для доставки лекарств [2]. Также в состав композиции включался бентонит. Он представляет собой глину, содержащую не менее 70 % минерала группы монтмориллонита [3]. Монтмориллонит - высокодисперсный слоистый алюмосиликат. Его роль определяется его сорбционными свойствами, в результате чего он может выступить в качестве как носителя лекарственных веществ, так и адсорбента по отношению к токсинам и другим участникам воспалительного процесса [4]. В качестве интеркалируемого антибиотика был выбран канамицин (КНМЦ), т.к. он является антибиотиком широкого спектра действия. В низких концентрациях оказывает бактериостатическое действие, в высоких — бактерицидное [5].

Для получения интеркалята бентонит предварительно измельчался на ультрацентрифужной мельнице Retsch ZM 200 до заданного значения диаметра частиц 0,75 мм. После этого 1 г бентонита смешивали с 1 л дистиллированной воды и поддерживали перемешивание получившейся суспензии в течение суток. После этого в систему добавлялось 1,5 г порошка КНМЦ и продолжали перемешивание в течение 4,5 ч. По прошествии времени осадок декантировали и дважды промывали дистиллированной водой при помощи на центрифуге Sigma 2-16P дважды в течение 20 минут (6000 оборотов/мин). Получившийся интеркалят сушили при комнатной температуре. Итоговый состав полученного интеркалята (масс.) определялся при помощи спектрофотометрии: 40 % КНМЦ и 60 % бентонита.

Для приготовления формовочного раствора использовалось 2,5 г полученного интеркалята, измельченного на ультрацентрифужной мельнице Retsch ZM 200 до заданного значения диаметра частиц 0,75 мм. Далее получали устойчивую суспензию на его основе при помощи ультразвукового гомогенизатора Bandelin SONOPULS HD 4200 в течение 20 минут. По прошествии времени полученная суспензия остывала до комнатной температуры и смешивалась с раствором Alg-Na. Концентрация полимера в формовочной композиции составляла 1,5 % (масс.).

Пленки из полученных растворов были сформованы методом мокрого формования. Ширина щели фильеры составляла 900 мкм.

Полимерные плёнки формовались при температуре окружающей среды. Далее подложку вместе с полимерной пленкой погружали в осадительную ванну, приготовленную из 2 % (масс.) водного раствора хлорида кальция до отделения пленки от подложки. Далее пленку отмывали в холодной водопроводной воде, а затем помещали в 10 % (масс.) водный раствор пластификатора - глицерина. Сушка всех пленок проводилась при температуре окружающей среды в течение 2 - 3 суток. Для сравнения физико-химических свойств полученных пленок были также изготовлены образцы без содержания интеркалята и бентонита.

Деградацию полимерных пленок в средах физиологического фосфатного буфера (pH = 7,4) исследовали путем качественного описания происходящих процессов. Для этого вручную вырезали образец пленки размером приблизительно 2×2 см и помещали его в специально подготовленную пластиковую емкость, в которую наливали небольшое количество изотонического фосфатного буфера до полного погружения пленки в жидкую среду. За происходящими изменениями наблюдали в

течение месяца при комнатной температуре. Также проводилось изучение скорости высвобождения КНМЦ из состава интеркалята в полимерной пленке *in vitro* при помощи спектрофотометрии.

В результате проведенных экспериментов было получено, что при введении бентонита и интеркалята в состав формовочного раствора наблюдается повышение устойчивости в процессе деградации *in vitro*. Пленка на основе чистого Alg-Na в первые часы эксперимента увеличилась в размерах, спустя три дня распалась на сегменты, которые постепенно растворялись в течение последующих двух недель. Пленки на основе Alg-Na с добавлением бентонита также увеличились в размерах, однако признаков дальнейшей визуальной деструкции не показали, что не является приемлемым результатом для их дальнейшего использования. Образец на основе Alg-Na с добавлением интеркалята повела себя аналогично пленке из чистого Alg-Na, однако распалась на сегменты спустя две недели, после чего растворялась в течение оставшегося времени эксперимента.

В процессе исследования кинетики релиза антибиотика из состава интеркалята в воде также было выяснено, что релиз КНМЦ из состава интеркалята происходит в течение трех суток, что является оптимальным временем для предотвращения контаминации раны в первое время после ранения.

По результатам проведенных экспериментов следует заключить, что полученные биоразлагаемые композиционные полимерные пленки на основе Alg-Na с добавлением частиц интеркалята бентонит/КНМЦ являются превосходным исходным материалом для дальнейшего изучения, модифицирования, а также использования в качестве противораковых барьерных пленок.

1. Cipurković A. et al. Biodegradable polymers: production, properties and application in medicine // Technol. Acta Sci. J. Chem. Technol. 2018. Vol. 11, № 1. P. 25-35.

2. Martins S. et al. Insulin-loaded alginate microspheres for oral delivery – Effect of polysaccharide reinforcement on physicochemical properties and release profile // Carbohydr. Polym. 2007. Vol. 69, № 4. P. 725-731.

3. Cuevas J. et al. Bentonite Powder XRD Quantitative Analysis Using Rietveld Refinement: Revisiting and Updating Bulk Semiquantitative Mineralogical Compositions // Minerals. 2022. Vol. 12, № 6.

4. Moosavi M. Bentonite Clay as a Natural Remedy: A Brief Review // Iran. J. Public Health. 2017. V. 46, № 9. P. 1176.

5. Georghiou S.B. et al. Evaluation of Genetic Mutations Associated with Mycobacterium tuberculosis Resistance to Amikacin, Kanamycin and Capreomycin: A Systematic Review // PLoS One. 2012. Vol. 7, № 3. P. 33-275.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (Грант Министерства образования Республики Беларусь на выполнение научно-исследовательских работ докторантов, аспирантов, и соискателей и студентов «Разработка лабораторной технологии получения композиционных пленок на основе полисахаридов, бентонита и лекарственных веществ», НИР № 797/44).

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЪЕДОБНЫЕ ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ С БИОЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Савицкая Т.А., Кимленко И.М., Безносик Т.В., Гриншпан Д.Д.

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

savitskayata@bsu.by

В последние десятилетия неуклонно растет потребительский спрос на продукты питания в готовом к употреблению виде. При этом упаковочные материалы в соответствии с современными экологическими требованиями должны не только обеспечивать пищевую безопасность при хранении и транспортировке, но и быть безопасными для окружающей среды. Многолетнее использование небiorазлагаемых синтетических полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат и др. для упаковки пищевых продуктов превратилось в глобальную проблему современности, связанную с образованием большого количества пластикового мусора. В настоящее время предложены различные способы решения данной проблемы, которые, однако, не только не дали однозначного положительного результата, но и поставили много новых до сих пор не решенных вопросов [1, 2]. По нашему мнению, защита окружающей среды от пластикового мусора должна осуществляться поэтапно, и, как одну из реальных мер, можно рассматривать организацию промышленного производства съедобных первичных (внутренних) упаковок, полностью разлагаемых в организме человека и животных, т.е. пищевых съедобных плёнок и покрытий.

Сегодня возможно использование съедобных пленок в двух направлениях: в качестве упаковки пищевых продуктов и в качестве тонких полосок (oral strips), растворяющихся во рту и выполняющих функцию носителей полезных веществ [3].

При составлении композиций важно подобрать правильное соотношение и концентрацию полимеров, так как при слишком низкой или высокой концентрации получение пленки может быть невозможно или композиционная пленка будет иметь неудовлетворительные механические свойства. Кроме того, необходимо учитывать целевой продукт, для которого разрабатывается состав пленки. Модификация свойств съедобных пленок и покрытий возможна не только за счет использования смеси полимеров, но и за счет введения в пленку различного рода добавок, которые могут улучшать антимикробные, антиоксидантные, барьерные, механические свойства пленок, а также их цвет, запах, вкус. Одним из наиболее важных направлений модификации является включение в пленки добавок с биоцидными свойствами.

Разработаны оптимальные составы формовочных композиций пищевых полимеров (крахмала КК, альгината натрия АН, поливинилового спирта ПВС, хитозана ХТЗ, каррагинана КР). Вторая стадия дизайна съедобных пленок после составления базовой полимерной композиции заключалась в подборе наиболее подходящей добавки или их смеси, определении их соотношения и концентрации в пленке, способе введения в формовочную композицию и нахождении оптимального сочетания добавок с формовочным раствором.

Формование пленок из растворов осуществляли методом полива с помощью автоматической установки для нанесения покрытий MSK-AFA-L1200-H на стеклянную или полимерную поверхность с последующей сушкой нанесенного слоя и отделением пленки от подложки после удаления растворителя. Совместимость компонентов анализировали методами: ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре Nicolet iS10, термического анализа с помощью синхронного термического анализатора «STA 449 Jupiter» и сканирующей электронной микроскопии на микроскопе СЭМ LEO 1420. Антиоксидантную активность определяли DPPH методом с использованием 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl Free Radical производства «TCI». Реологические измерения проводили на ротационном реометре Brookfield R/S plus и реометре Rheotest RN.

Показана хорошая совместимость исследованных компонентов. Установлено, что псевдопластический характер течения базовых композиций полисахаридов сохраняется при замене воды как растворителя полимеров на водные растительные экстракты. При этом степень структурированности раствора, как правило, уменьшается, и на начальном участке реограмм вязкости её значения при малых скоростях сдвига уже не падают так сильно, как в случае водных растворов. Как видно из рисунка, для большинства растворов, в которых растительные добавки присутствуют в растворенном виде, при скоростях сдвига, превышающих 100 c^{-1} , наблюдаются близкие значения вязкости (кривые 2-4). Введение в формовочную композицию водного экстракта гриба *Ganoderma lucidum* увеличивает вязкость раствора КК:АН (кривая 5). Замена альгината натрия на каррагинан в композициях с крахмалом приводит к существенному увеличению их текучести (кривая 6), что может быть использовано для регулирования вязкостных свойств формовочных композиций.



Рисунок 1. Реограммы вязкости 7 % формовочных композиций КК:АН при 333К в двойных логарифмических координатах

Установлено, что пленки с точки зрения влияния введенных добавок на ИК-спектр базовой полимерной композиции КК/АН, полученной из их водного раствора, можно разделить на две группы: те, у которых в спектре появились заметные изменения, и те, у которых эти изменения не произошли. К изменению ИК-спектроскопической картины приводит замена воды как растворителя на гранатовый и лаймовый соки. Это коррелирует с уменьшением степени структурированности

растворов в присутствии данных соков, что проявилось в более гладкой поверхности полученных пленок, установленной методом СЭМ.

Показано, что все виды использованных добавок значительно увеличивают антиоксидантную активность пленок (в 3-10 раз) по сравнению с пленками без добавок. Результаты дифференциально-термического анализа позволяют рекомендовать использование пленок для жарки упакованных в них продуктов, поскольку в интервале 180-220 °С не происходит интенсивной термической деградации основного полимера – крахмала. Апробация плёнок состава ПВС : ХТЗ : лимонная кислота в качестве покрытий для фейхоа, лайма, ягод голубики и помидоров черри показала, что срок, внешний вид упакованных в пленки фруктов сохраняется дольше.

Таким образом, разработаны новые многофункциональные съедобные пленки и покрытия из растительного сырья с разнообразными свойствами.

1. Kale G. et al. Compostability of bioplastic packaging materials: an overview // *Macromol. Biosci.* 2007. 7. 3. 255–277.

2. Гольдаде В.А. Современные тенденции развития полимерной пленочной упаковки // *Полимерные материалы и технологии.* 2015. Т. 1, № 1. С. 63–71.

3. Савицкая Т.А. Биоразлагаемые композиты на основе природных полисахаридов. Минск: БГУ. 2018. 207с.

Работа выполнена в рамках ГПНИ Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганоматериалы (подпрограмма «Лесохимия-2», задание 2.4.02.04).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ 3D-4F КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С НИКЕЛЕМ И АЛАНИНОМ

Семешкина Д.Д., Долженко В.Д.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

semeshkina.d@gmail.com

В настоящей работе предложена модель процессов, протекающих при образовании комплексов $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$. Определена зависимость степени замещения элемента Ln в анионной позиции на Ce от условий осаждения и природы Ln, которая описывается в рамках данной модели. С этой целью синтезирована серия комплексов при различных начальных концентрациях для Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Все образцы охарактеризованы методами РФА и ИСП-МС. Показано, что степень замещения РЗЭ в анионной позиции увеличивается при снижении начальных концентраций $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ и осадителя $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и при уменьшении радиуса Ln^{3+} .

Также предложена схема разделения лантаноидов с помощью аланината никеля $\text{Ni}(\text{Ala})_2$ путём синтеза комплексов $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$, образующихся только для Ln = La, Ce, Pr, Nd, и последующего осаждения нитратами лантаноидов $\text{Ln}' = \text{Ce-Lu}$. В полученных кристаллических осадках состава $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}'_x\text{Ln}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ элемент-осадитель Ln' частично замещается на элемент Ln, причём степень замещения зависит от природы лантаноида и от условий осаждения [1].

Согласно предложенной схеме, полученные в виде осадков комплексы разрушаются аммиаком с образованием раствора $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и осадка $\text{Ln}(\text{OH})_3$, который можно затем количественно перевести в $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ после фильтрования и растворения в азотной кислоте. Продемонстрирована возможность извлечения из фильтрата и повторного использования аланината никеля в цикле разделения.

1. Семешкина Д.Д., Белоусов Ю.А., Саварец А.Р., Берекчян М.В., Долженко В.Д. Управление степенью замещения лантаноидов в анионной позиции в комплексах $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ // *Журнал неорганической химии.* 2023. Т. 68, № 9. С. 1303–1311.

ПОИСК ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ, ОКАЗЫВАЮЩИХ ВЛИЯНИЕ НА СИСТЕМУ СВЕРТЫВАНИЯ КРОВИ, В РЯДУ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-R-2-ГИДРОКСИ-4-ОКСО-2-БУТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Собин Ф.В., Пулина Н.А., Старкова А.В., Кузнецов А.С., Кожухарь В.Ю., Полежаева В.Д.,

Намятова К.В., Собина А.Н.

Пермская государственная фармацевтическая академия,

Министерство здравоохранения Российской Федерации, Пермь, Россия

fff-2005@mail.ru

С целью повышения биодоступности химических соединений и расширения спектра биологического действия нами получен ряд водорастворимых производных 4-R-2-гидрокси-4-оксо-2-

бутеновых кислот следующими альтернативными путями: 1) синтез 2-аминогетерил-3-иум 4-(гет)арил-2-гидрокси-4-оксобут-2-еноатов; 2) получение алкил-2-{{2-(3-R-адамantan-1-ил)-2-оксоэтилиден}гидразинил}-4-арил-4-оксобут-2-еноатов; 3) выделение гидрохлоридов 4-арил-2-(4-ариламино)-1-[пиперазин-1-ил]бут-2-ен-1,4-диола.

Для определения влияния соединений на систему свертывания крови в качестве скрининговой выбрана *in vitro* методика с использованием коагулометра «АПГ4-02-П» [1]. Препаратами сравнения гемостатической и антикоагулянтной активности стали этамзилат раствор для инъекций 125 мг/мл (Дицинон, Лек д.д., Словения) в концентрации 1 мг/мл крови и гепарин натрия раствор для инъекций 5000 МЕ/мл (ОАО «Синтез», Россия) в концентрации 1 ЕД/мл крови соответственно. Результаты фармакологических испытаний обработаны с помощью статистических программ Statistica 8.0, Microsoft Office Excel.

Установлено, что в ряду аминотетрагидропиридин-3-иум 4-(гет)арил-2-гидрокси-4-оксобут-2-еноатов соединения проявляют как антикоагулянтное, так и гемостатическое действие. При этом отмечено, что наибольший вклад в проявление эффекта вносит гетероциклический фрагмент. Так, вещества, содержащие в своей структуре тиазолин, оказывают выраженный гепариноподобный эффект, а аминотиазолин-3-иум 2-гидрокси-4-оксо-(4-хлорфенил)-2-бутеноат сопоставим с препаратом сравнения при низкой токсичности [2]. В то же время некоторые производные с фрагментом бензотиазола либо не оказали фармакологического действия, либо проявили гемостатический эффект.

Алкил-2-{{2-(3-R-адамantan-1-ил)-2-оксоэтилиден}гидразинил}-4-арил-4-оксобут-2-еноаты также оказывают влияние на свертывающую систему крови, при этом наиболее выражен гемостатический эффект. Обнаружены перспективные соединения для дальнейшего фармакологического изучения [3].

Все изученные гидрохлориды 4-арил-2-(4-ариламино)-1-[пиперазин-1-ил]бут-2-ен-1,4-диола проявили выраженное гемостатическое действие, а одно из них уменьшает время свертываемости цитратной крови и превышает по активности этамзилат более чем в 2 раза, а с учетом значений острой токсичности имеет определенные преимущества перед препаратом сравнения в плане его безопасности и эффективности [4].

Установленные закономерности используются нами в целенаправленном синтезе новых водорастворимых производных 4-R-2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых кислот. Соединения-лидеры находятся на этапе изучения химических, фармакологических и технологических свойств с целью возможного создания экспериментальных лекарственных форм для доклинического исследования.

1. Анализатор показателей гемостаза «АПГ4-02-П». Техническое описание и инструкция по эксплуатации. М.: ООО ЭМКО. 2012. 61 с.

2. Пулина Н.А., Сыропятов Б.Я., Собин Ф.В., Ковалёва М.Ю., Антонов С.Г., Вахрин М.И. Патент 2461550 С2 РФ, 2012.

3. Пулина Н.А., Кузнецов А.С., Старкова А.В. Патент 2663624 С1 РФ, 2016.

4. Пулина Н.А., Кожухарь В.Ю., Старкова А.В., Сыропятов Б.Я. Патент 2679450 С2 РФ, 2016.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания ФГБОУ ВО ПГФА Минздрава России (шифр 720000Ф.99.1.БН62АБ06000), 2024 год.

РАЗРАБОТКИ СУПЕРАБСОРБЕНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА

Сорокин А.В., Журавлев И.А., Лавлинская М.С.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

andrew.v.sorokin@gmail.com

Продовольственная безопасность является одним из ключевых факторов поддержания суверенитета и устойчивого экономического развития Российской Федерации. Важнейшим параметром ее достижения является обеспечение граждан качественными продуктами питания, производство и доступность которых не зависит от внешнеполитической ситуации. Поэтому устойчивое развитие современных агротехнологий, независимое от импортных товаров, является критически важным для сохранения экономической безопасности РФ.

Одним из путей решения проблемы глобального голода является интенсификация сельского хозяйства, к этим мерам относится расширение применения специализированных препаратов -

средств защиты растений, стимуляторов роста и т.д. в растениеводстве. Большинство из этих веществ гидрофобны, эта особенность вынуждает вносить препараты чаще и в большем количестве для создания оптимальной концентрации непосредственно в корневой зоне растения, что может привести к накоплению токсичных веществ в продукции и повышает ее себестоимость. Потенциальным решением проблемы может являться создание нового поколения суперабсорбентов, способных пролонгировано высвобождать действующее вещество непосредственно в прикорневой зоне, а также накапливать и по необходимости отдавать влагу и минеральные вещества для растения. Основа интенсивного растениеводства – вода, минеральные удобрения и агрохимикаты, разрабатываемый продукт позволит более рационально расходовать эти ресурсы [1].

Таким образом, создание продукта может служить причиной перехода технологий растениеводства на новый уровень эффективности. Результат такого перехода будет заключаться в повышении урожайности выращиваемых культур, уменьшении зависимости от климатических условий при снижении антропогенной нагрузки, что способствует устойчивому развитию сельского хозяйства. Была синтезирована серия композиционных суперабсорбентов. В качестве модельного препарата для исследования была выбрана 1Н-индолил-3-уксусная кислота – широко применяемый стимулятор роста растений. В ходе эксперимента экспланты березы пушистой *Betula pubescens* пересаживались из искусственной стерильной среды в естественный грунт, содержащий набухший суперабсорбент. Было исследовано влияние композиционных и небiorазлагаемых суперабсорбентов с добавлением стимулятора роста и без него на рост растений, в качестве контроля служил грунт без суперабсорбента. По результатам исследования установлено, что внесение в грунт композиционного суперабсорбента, содержащего стимулятор роста, приводит к статистически значимому увеличению среднего количества листьев на растении, по сравнению с контролем, что является ожидаемым эффектом действия индолил-3-уксусной кислоты. При этом, для небiorазлагаемого суперабсорбента, содержащего стимулятор роста, такого эффекта не наблюдалось.

Таким образом, композиционные суперабсорбенты могут иметь потенциал для применения в качестве носителей для пролонгированного высвобождения биологически активных веществ в растениеводстве.

1. Sorokin A., Sukhanov P., Popov V., Kannykin S., Lavlinskaya M. A new approach to increasing the equilibrium swelling ratio of the composite superabsorbents based on carboxymethyl cellulose sodium salt // Cellulose. 2022. V. 29. No. 1. P. 159-173.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-74-20053.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР-ПОРФИРИН НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ

Тертышная Ю.В.¹, Жданова К.А.², Брагина Н.А.²

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

²*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

terj@rambler.ru

Последнее десятилетие активно ведутся исследования в области создания новых полимерных композиционных материалов биомедицинского назначения на основе биodeградируемых полиэфиров [1]. Существует немало работ по изучению структуры, свойств и биосовместимости биodeградируемых полиэфиров, среди которых особое место занимает полилактид (ПЛА) [2]. Полилактид биосовместим с организмом человека и одновременно проявляет свойства контролируемой биодеструкции без образования токсичных продуктов, что создает дополнительные преимущества при разработке полимерных систем для биологии и медицины [3].

Тетрапиррольные соединения – порфирины и их аналоги природного и синтетического происхождения обладают рядом практически уникальных свойств, представляющих большой интерес для различных областей науки, техники и медицины. Благодаря возможности функционализации порфиринового макроцикла синтезированы многочисленные химические производные, которые востребованы в качестве катализаторов, хемосенсоров, полупроводников, красящих пигментов, лекарственных агентов для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии злокачественных новообразований и бактериальных инфекций [4]. Особенности уникальной структуры тетрапирролов позволяют использовать эти соединения для включения в порфирин-

полимерные системы с целью придания им специфических свойств. Порфирины и их производные при закреплении на полимере-носителе не только сохраняют свои свойства, но и усиливают их за счет кооперативных взаимодействий в полимерных цепях, разделения активных центров, повышения стабильности тетрапиррольного фрагмента.

В данной работе в матрицу на основе ПЛА были введены алкоксизамещенные арилпорфирины с различными периферийными заместителями, а также комплексом марганца. Получены пленочные образцы толщиной 100-150 мкм. Изучено влияние порфирина на неизотермическую кристаллизацию ПЛА, определены теплофизические характеристики, морфология, проведен рентгеноструктурный анализ полученных пленочных образцов, антибактериальный тест. Согласно эксперименту с тест-культурами *Staphylococcus aureus P209* (золотистый стафилококк), *Salmonella Typhimurium* (сальмонелла) и *Escherichia coli 1257* (кишечную палочка) установлено, что полученные супрамолекулярные системы проявляют антибактериальную активность.

1. Ohtani Y., Okumura K., Kawaguchi A. Crystallization Behavior of Amorphous Poly(L-Lactide) // J. Macromol. Sci. - Phys.: B. 2003. 42. 875-888.

2. Tertyshnaya Y. V., Karpova S. G., Podzorova M. V., Khvatov A. V., Moskovskiy, M. N. Thermal Properties and Dynamic Characteristics of Electrospun Polylactide/Natural Rubber Fibers during Disintegration in Soil // Polymers. 2022. 14. 14051058.

3. Tertyshnaya Y. V., Zakharov M. S., Zhdanova K. A., Bragina N. A. The Spectral Characteristics and Morphology of a Composite Material Based on Polylactide and Alkoxy-Substituted Meso-Arylporphyrins // Polym. Sci.-Ser. B.2021. 63.6. 905–914.

4. Han R., Kim S., Janda K. J., Fleischer E. B. Structural Study of Fluoro-Tetraphenylporphyrins Relating to Large Variability in Solubilities of the Para-F-TPP, Ortho-F-TPP and Meta-F-TPP // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2018. 22. 4. 355-358.

НОВЫЕ БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БЕСШРАМНОГО ЗАЖИВЛЕНИЯ РАН НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Тюбаева П.М.^{1,2}, Ольхов А.А.^{1,2}, Попов А.А.^{1,2}

¹Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва, Россия

²Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

polina-tyubaeva@yandex.ru

Заживление ран – это комплексный процесс, который включает такие этапы, как коагуляция (до 1 дня), воспаление (от 1 до 3,5 дней), пролиферация клеток и эпителизация (от 1,5 до 13 дней) и ремоделирование раны (от 5 дней и до окончания восстановления). Эти временные рамки установлены для идеальных условий ранозаживления, и могут увеличиваться под влиянием внешних факторов, а главной проблемой для быстрого и бесшрамного ранозаживления является бактериальная инфекция. Целью данной работы является создание новых биомиметических волокнистых материалов на основе систем полимер-модифицирующая добавка-активатор ранозаживления для ускоренного бесшрамного ранозаживления.

Решением поставленной задачи является сокращение сроков заживления на ранних этапах коагуляции и воспаления, а также обеспечение надежной защиты от инфицирования раны в течение первых 10 дней благодаря использованию системы полимер-модифицирующая добавка-активатор ранозаживления. В качестве полимера был выбран биосовместимый полиэфир – поли-3-гидроксibuтират (ПГБ), в качестве эффективной модифицирующей добавки – гемин, в качестве активатора ранозаживления – белок фибриноген.

Биомиметические материалы были получены методом электроформования (Рисунок 1). Так введение 5% гемина привело к снижению среднего диаметра волокон с 3,5 до 1,7 мкм, пористость материала увеличилась на 30%, а число дефектов значительно снизилось. Кроме того, увеличилась прочность материала, а также гемин позволил обеспечить более эффективное закрепление активатор роста на поверхности модифицированного полимера. Наиболее важно, что концентрация гемина была достаточной для обеспечения высокой антимикробной активности в ране в течение 10 дней.

Было установлено, что полученные материалы отличаются высокой биосовместимостью, которая оценивалась по выживаемости фибробластов линии BJ-5ta в сравнении со средним значением выживаемости контрольных клеток, инкубированных в отсутствии материалов, и составила 90-100%. Исследования на мышцах линии BALB/c показали ускорение ранозаживления более чем на 35% уже в первые 3 дня наблюдения. Разработанные биомиметические системы могут быть рекомендованы для

ускорения заживления ран большой площади и для снижения образования шрамов.

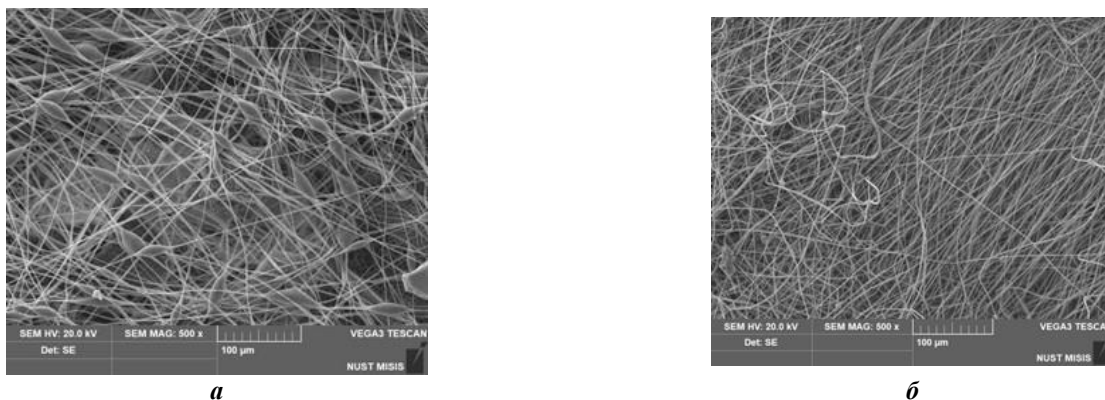


Рисунок 1. Микрофотографии нетканых биомиметических материалов на основе ПГБ с различным содержанием гемма, где а – 0%, б – 5%.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К КОНСТРУИРОВАНИЮ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ 3d И 4f МЕТАЛЛОВ

Уварова М.А., Луценко И.А., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

yak_marin@mail.ru

Принцип "одно лекарство - одна мишень" долгое время был парадигмой в разработке лекарств. Однако использование и разработка многоцелевых лекарств в последнее время стали очень активной областью исследований. Одним из путей достижения мультитаргетного действия препарата является разработка стратегий, сочетающих различные активные фрагменты, в одной молекуле [1]. Поэтому целью данного исследования является разработка методов синтеза гетерометаллических координационных соединений путем комбинирования различных металлофрагментов и органических лигандов и изучение биологической активности полученных веществ.

Гетерометаллические d-f комплексы, в которых биологически активный d-блок связан с люминесцирующим лантаноидным фрагментом, выполняющим роль оптической метки, могут оказывать терапевтический эффект и детектировать локализацию соединения [2]. В данной работе мы предлагаем направленный метод синтеза гетерометаллических соединений с металлоостовом Zn_2Ln_2 ($Ln=Gd^{III}, Eu^{III}$) путем реакции соединения биологически активного блока $[PhenZnX_2]$ ($X=CF_3SO_3^-, CF_3COO^-$) с полимерными карбоксилатами $[Gd(fur)_3]_n$ и $[Eu(piv)_3]_n$.

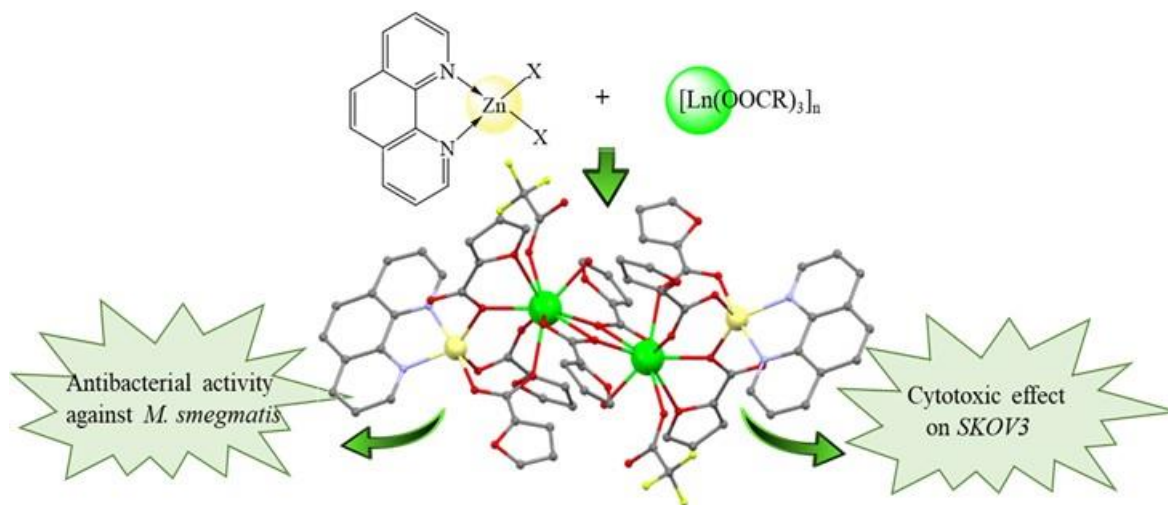


Рисунок 1. Получение гетерометаллических комплексов с металлоостовом Zn_2Ln_2

Изучение биологических свойств полученных комплексов *in vitro* показало высокую антибактериальную активность в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* и селективный антипролиферативный эффект в тестовой линии рака яичников SKOV3.

1. López-Hernández J.E., Contel M. Promising heterometallic compounds as anticancer agents: Recent studies in vivo. // *Current opinion in chemical biology*, (2023) 72, 102250.

2. Li H., Lan R., Chan C.F., et al. Real-time in situ monitoring via europium emission of the photo-release of antitumor cisplatin from a Eu–Pt complex // *Chemical communications*, 2015, 51(74), 14022-14025.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-13-00175.

СИНТЕЗ НАНОЛЮМИНОФОРОВ $GdF_3:Tb$ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Устабаев П.Ш.¹, Зыкова П.Д.², Бахметьев В.В.²

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
ustabaev.parviz@mail.ru*

В последние годы фотодинамическая терапия (ФДТ) выделяется как один из наиболее обещающих и малоинвазивных методов лечения онкологических заболеваний [1]. Суть ФДТ заключается в использовании фотосенсибилизаторов – веществ, способных аккумулироваться в опухолевых клетках и генерировать активные формы кислорода (АФК) под воздействием света определенной длины волны. Эти активные формы кислорода могут уничтожать раковые клетки, не нанося значительного вреда окружающим здоровым тканям. Таким образом, ФДТ представляет собой целенаправленное и селективное лечение, минимизирующее побочные эффекты традиционных методов лечения рака, таких как химио- и радиотерапия. ФДТ также может применяться как метод антибактериальной и противовирусной терапии [2].

Однако, несмотря на значительные преимущества, у ФДТ есть ограничения, главным из которых является недостаточная глубина проникновения света через биологические ткани. Это ограничивает эффективность ФДТ для лечения глубоко расположенных опухолей. С данной проблемой может помочь разработка и использование наноматериалов, способных преобразовывать внешнее излучение в свет определённой длины волны, необходимый для активации фотосенсибилизаторов [3].

Нанолюминофоры на основе редкоземельных элементов, такие, как $GdF_3:Tb$, представляют собой особенно перспективные материалы для целей ФДТ. Благодаря своим уникальным свойствам, высокой радиационной стойкости и способности к интенсивной люминесценции, эти наночастицы могут служить эффективными преобразователями рентгеновского излучения в видимый свет.

В результате проведенного исследования были успешно синтезированы нанолюминофоры $GdF_3:Tb$ с использованием двух методов: золь-гель и гидротермальный синтез. Нанолюминофоры, синтезированные золь-гель методом, демонстрировали продолговатую агрегатную структуру с размерами частиц, превышающими 100 нм в длину. Микроскопический анализ выявил образование агломератов из тонких иглообразных кристаллов. В отличие от золь-гель метода, гидротермальный синтез привел к формированию однородных сферических частиц средним размером около 60-70 нм. Эта форма и размер частиц идеально подходят для применения данных люминофоров в медицинской области.

В результате анализа люминесцентных свойств синтезированных люминофоров было выявлено, что образцы, синтезированные гидротермальным методом, показали наибольшую интенсивность люминесценции (рисунок 1), особенно в зеленом спектральном диапазоне (543 нм), что коррелирует с максимальной эффективностью фотосенсибилизации «Бенгальского розового». Определено, что оптимальная концентрация тербия в люминофорах составляет 25 моль%. Такая концентрация активатора обеспечивала максимальную яркость люминесценции, значительно улучшая потенциальную эффективность ФДТ.

В работе также было проведено исследование эффективности генерации активного кислорода системой нанолюминофор $GdF_3:Tb$ – фотосенсибилизатор «Бенгальский розовый» под воздействием рентгеновского излучения. Для этой цели был использован образец нанолюминофора, синтезированный гидротермальным методом с оптимальной концентрацией активатора. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с вольфрамовым анодом при напряжении 160 кВ, что соответствует параметрам рентгеновских аппаратов, используемых в медицине.

Количество выработанного активного кислорода определялось методом химических ловушек, для чего в систему добавлялся 1,3-дифенилизобензофуран, обесцвечивающийся под действием активного кислорода.

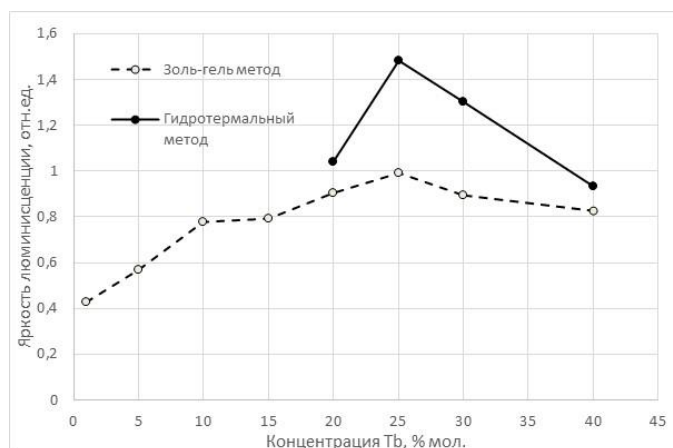


Рисунок 1. Зависимость яркости синтезированных нанолюминофоров от концентрации активатора

Система, содержащая люминофор, фотосенсибилизатор и химическую ловушку облучалась рентгеновским излучением в течение 16 минут. Был также проведен контрольный эксперимент, в котором облучению рентгеновским излучением подвергалась система без добавления люминофора, содержащая только фотосенсибилизатор и химическую ловушку. По изменению оптической плотности облученных образцов по сравнению с необлученными определялось количество обесцветившейся химической ловушки, равное количеству выработанного активного кислорода.

В результате было установлено, что введение нанолюминофора $GdF_3:Tb$ в систему с фотосенсибилизатором «Бенгальский розовый» увеличило выработку активного кислорода на 17% по сравнению с контрольной системой без нанолюминофора. Это подтверждает гипотезу о том, что $GdF_3:Tb$ нанолюминофоры могут значительно повысить эффективность генерации АФК, которые являются ключевым агентом для уничтожения раковых клеток, а также болезнетворных бактерий и вирусов в ФДТ.

Результаты данного исследования демонстрируют значительные перспективы использования гидротермально синтезированных нанолюминофоров $GdF_3:Tb$ в качестве эффективного средства для улучшения ФДТ. Оптимизированная морфология и световые характеристики этих частиц обеспечивают значительное увеличение выработки активного кислорода в присутствии фотосенсибилизатора, открывая новые пути для борьбы с онкологическими, бактериальными и вирусными заболеваниями.

1. Bakhmetyev V.V., Minakova T.S., Mjakin S.V., Lebedev L.A., Vlasenko A.B., Nikandrova A.A., Ekimova I.A., Eremina N.S., Sychov M.M., Ringuede A. Synthesis and Surface Characterization of Nanosized $Y_2O_3:Eu$ and $YAG:Eu$ Luminescent Phosphors Which are Useful in Photodynamic Therapy of Cancer // *European Journal of Nanomedicine*. 2016. V. 8. No. 4. P. 173-184.

2. Correia J.H., Rodrigues J.A., Pimenta S., Dong T., Yang Z. Photodynamic Therapy Review: Principles, Photosensitizers, Applications, and Future Directions//*Pharmaceutics*, 2021, Vol. 13, No. 9, P. 1332.

3. Bakhmetyev V.V., Dorokhina A.M., Keskinova M.V., Mjakin S.V., Vlasenko A.B., Lebedev L.A., Malygin V.V., Sychov M.M. Synthesis and Characterization of Nanosized Phosphors for Enhanced Photodynamic Therapy of Cancer // *Chemical Papers*. 2020. V. 74. No. 3. P. 787-797.

КЕРАМИКА ИЗ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, ДОПИРОВАННАЯ ГАДОЛИНИЕМ И СТРОНЦИЕМ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ИМПЛАНТАТЫ

Федорова Е.А.¹, Фадеева И.В.², Давыдова Г.А.³, Кнотько А.В.¹, Рау Д.В.⁴

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Институт металлургии и материаловедения, РАН, Москва, Россия

³Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пуцино, Московская обл., Россия

⁴Istituto di Struttura della Materia, Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISM-CNR), Rome, Italy
fedorova_katycha@mail.ru

Одним из перспективных способов улучшения остеоинтеграции имплантата и окружающих костных тканей является нанесение покрытий из фосфатов кальция на имплантат, благодаря которым

существенно изменяются физико-химические свойства поверхности имплантата.

За счет нанесения покрытий на имплантат реально сохранить преимущества титановых сплавов: коррозионную стойкость, высокую усталостную прочность и биосовместимость, биоинертность, отсутствие токсичности и одновременно с этим устранить недостатки, связанные с различной твердостью и модулем Юнга у титанового имплантата и кости, которые ведут к разрушению окружающих имплантат костных тканей.

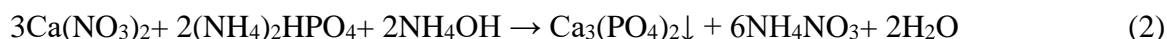
Покрытия наносили методом импульсного лазерного напыления. В качестве материала для нанесения покрытий использовали кальций-фосфатные соединения, среди которых наиболее перспективными являются покрытия на основе трикальцийфосфата (ТКФ), который характеризуется хорошей биосовместимостью и способен частично резорбироваться в жидкостях организма. Дополнительно резорбируемость в условиях организма будет улучшена за счет внедрения ионов гадолиния и стронция в структуру ТКФ. Также внедрение указанных катионов может придать покрытиям антибактериальную активность.

Целью данной работы являлись синтез и характеристика катионзамещенных фосфатов кальция для изготовления керамических мишеней для нанесения покрытий на титановые имплантаты.

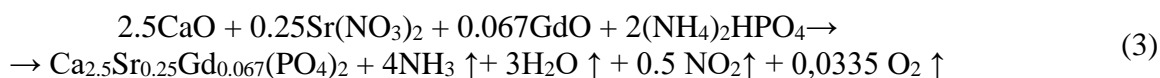
ТКФ синтезировали двумя методами: твердофазным методом при 1200 °С, реагенты для шихты брали в соответствии с реакцией (1):



и осаждением из водного раствора с последующей термообработкой, реагенты брали в соответствии с реакцией (2):



Двойные (гадолиний и стронций)-замещенные трикальцийфосфаты синтезировали твердофазным методом, как описано в [1], количества реагентов для шихты рассчитывали в соответствии с реакцией (3):



Керамические диски получали двухсторонним одноосным прессованием в стальных цилиндрических формах диаметром 20 мм при давлении прессования 1000 кгс. Образцы спекали в камерной печи с силитовыми нагревателями при температуре 1200 °С в течение 2 часов. Линейная усадка после спекания для большинства образцов составила порядка 5%. Фазовый состав спеченной керамики представлен единственной фазой – витлокитом.

Для улучшения остеоинтеграции имплантата с окружающей костной тканью имплантат должен обладать системой взаимосвязанных пор определенного размера. Оценку эффективности процесса спекания при выбранной температуре и размера образовавшихся пор проводили по результатам СЭМ.

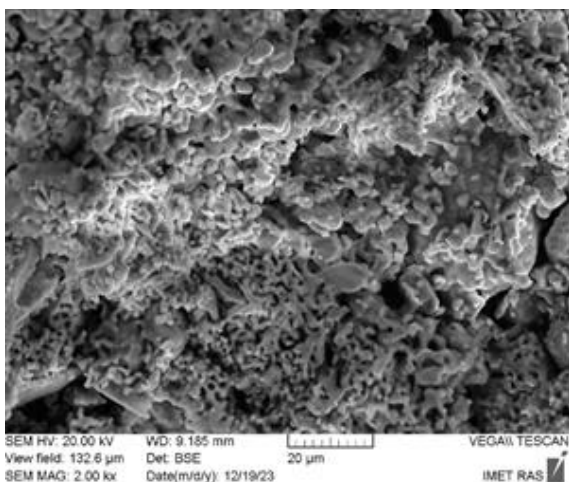


Рисунок 1. Микроструктура спеченной при 1200°С керамики (Ca, Sr)-ТКФ

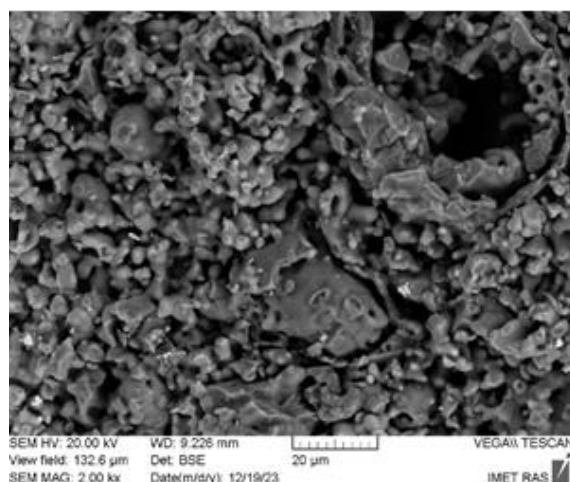


Рисунок 2. Микроструктура спеченной при 1200°С керамики (Sr, Gd)-ТКФ

Для определения растворимости керамики в условиях, приближенных к среде организма (температура 37 °С, pH = 7.4) был проведен эксперимент в модельной жидкости, в качестве которой использовали физиологический раствор с ТРИС-буфером. О растворимости керамики судили по изменению концентрации кальция в модельной жидкости. Установлено, что динамическое равновесие между ионами кальция, перешедшими в раствор и ионами кальция, образующимися на поверхности образца слой биологического апатита, устанавливается после 30 суток выдерживания образца в модельной жидкости.

Биологические исследования *in vitro* показали, что керамика из двойных замещенных ТКФ, допированная ионами гадолиния и стронция, а также меди и стронция, является биосовместимой.

Таким образом, полученная керамика из ТКФ, (гадолиний- и стронций)-замещенного ТКФ и (медь- и стронций)-замещенного ТКФ может быть использована в качестве мишеней для нанесения покрытий на титановые имплантаты.

1. Deyneko D.V., Fadeeva I.V., Borovikova E.Y., Dzhevakov P.B., Slukin P.V., Zheng Y. & Rau J.V. Antimicrobial properties of co-doped tricalcium phosphates $Ca_{3-2x}(M'M'')_x(PO_4)_2$ ($M = Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$ and Sr^{2+}) // *Ceramics International*, 2020, 48(20), 29770-29781.

Синтез ТКФ и физико-химическое исследование полученных образцов выполнены в рамках Госзадания No. 075-00320-24-00.

ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СМОЛЫ

Фоменко Ю.А., Виладчева Ю.Ю.

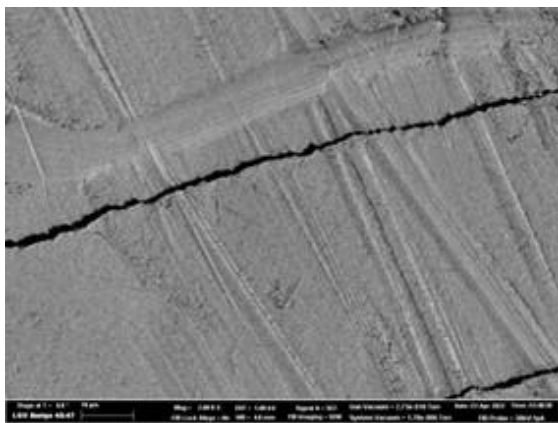
ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия

nauka@plastpolymer.com

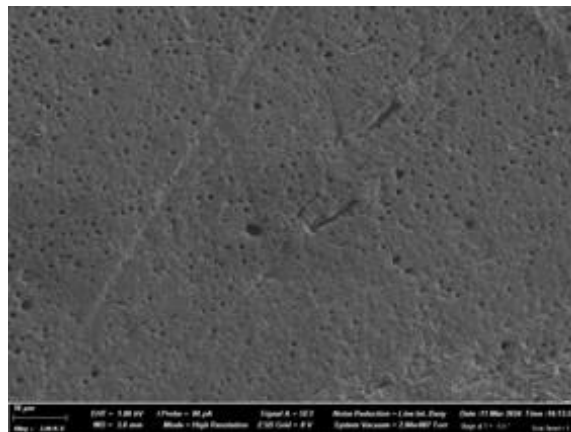
Фторполимеры широко используются в антиадгезионных и антифрикционных покрытиях, но даже наиболее термостойкий представитель в группе фторполимеров – политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки Ф-4 работоспособен до 260 °С [1]. Композиции на его основе используются в качестве антиадгезионных и электроизоляционных покрытий для посуды, проводов, шнеков, фильер, ТЭНов и т.д. В некоторых случаях термостойкости традиционных фторполимерных покрытий оказывается недостаточно.

Для повышения термостойкости фторполимерных покрытий исследованы комбинированные составы, содержащие модифицированные акриловым сополимером кремнийорганические смолы. Диапазон температур эксплуатации кремнийорганических смол составляет от -60 °С до +300 °С. Такие смолы обладают стойкостью к воздействию агрессивных сред и атмосферы, а также повышенной износоустойчивостью, поэтому они выбраны для модификации фторполимерных материалов для покрытий.

Фотографии со сканирующего электронного микроскопа морфологии поверхности однослойного покрытия из суспензии Ф-4Д и композиции Ф-4Д и кремнийорганической смолы после сушки на воздухе при увеличении в 2000 раз представлены на рисунке 1.



а



б

Рисунок 1. Морфология поверхности однослойного покрытия из суспензии Ф-4Д (а) и композиции Ф-4Д и кремнийорганической смолы (б) при увеличении в 2000 раз

Комбинированное покрытие при нанесении в 1 слой обладает меньшей дефектностью относительно немодифицированного Ф-4Д, что позволяет получить сплошное однослойное покрытие.

Композиция Ф-4Д и кремнийорганической смолы показала высокие антифрикционные и антиадгезионные свойства, олеофобность, и более высокую термостойкость готового покрытия.

Наличие в структуре полимера полисилоксанов и силанольных групп при термообработке покрытия образует пространственно-сшитую структуру [2], обеспечивающую защиту покрываемого материала при более высоких температурах эксплуатации, чем способен обеспечить ПТФЭ.

1. Ярышева Г.М., Логинова Н.Н., Андреева А.И. Фторопласты. Каталог // Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер» г. Черкассы, 1983. 209 С.

2. Кочина Т.А., Буслаев Г.С., Кондратенко Ю.А. Органосиликатные покрытия. От истории создания до инноваций // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. №1. С. 27-43. DOI: 10.31857/S0132665120010114

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БИМЕДИЦИНЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИСТЕИНОВЫХ ПРОТЕАЗ С ПОЛИСАХАРИДАМИ

Холявка М.Г.^{1,2}, Гончарова С.С.¹, Редько Ю.А.¹, Лавлинская М.С.¹, Сорокин А.В.¹,
Кондратьев М.С.^{1,3}, Артюхов В.Г.¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

²Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

³Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение ФИЦ «Пущинский научный центр биологических исследований РАН», Пущино, Московская обл., Россия

holyavka@rambler.ru

В настоящее время активно изучаются методы регуляции активности ферментных препаратов и разрабатываются новые, в том числе гибридные, биокатализаторы [1]. По сравнению с растворимыми формами иммобилизованные ферменты имеют более высокую стабильность и время полужизни [2, 3]. Системное исследование пространственной структуры белковых молекул в условиях различного микроокружения является ключом к пониманию особенностей их функционирования [4] и проектирования новых препаратов для фармацевтической промышленности и биомедицины [5]. Целью нашей работы является изучение гибридных биокатализаторов на основе цистеиновых протеаз, закономерностей формирования ими надмолекулярных комплексов в условиях различного микроокружения, определение типов взаимодействий между белковой глобулой и матрицами ряда синтетических и природных полимеров. Для выявления особенностей гибридных биокатализаторов нами был предложен и широко апробирован комплексный подход, заключающийся в сочетании методов атомно-силовой микроскопии, динамического светорассеяния, инфракрасной спектроскопии с методами математического и компьютерного моделирования [6]. Разработан алгоритм для составления быстрых прогнозов относительно пределов колебаний физико-химических и кинетических характеристик молекул ферментов и экспресс-оценки их динамического состояния. Вскрыты структурно-функциональные особенности фицина, папаина и бромелина в условиях различного микроокружения (иммобилизация на полимерных носителях, варьирование величин pH, температуры, концентрации субстрата). Выполнен виртуальный скрининг лигандов для иммобилизации названных выше ферментов. Определены вероятные сайты связывания полимерных матриц с молекулой белка [7]. Разработан алгоритм для выявления особенностей образования комплексов цистеиновых протеаз с полимерными матрицами с использованием методов последовательного (каскадного) докинга и ИК-спектроскопии.

1. Holyavka M.G., Kayumov A.R., Baydamshina D.R., Koroleva V.A., Trizna E.Yu., Trushin M.V. Efficient fructose production from plant extracts by immobilized inulinases from *Kluyveromyces marxianus* and *Helianthus tuberosus* // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. V. 115. P. 829-834.

2. Ковалева Т.А., Холявка М.Г., Таха А.С. Исследование иммобилизации инулиназы на ионогенных и неионогенных носителях // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 5. P. 804-810.

3. Холявка М.Г., Наквасина М.А., Артюхов В.Г. Практикум по биотехнологии: иммобилизованные биологические объекты в системе лабораторных работ: уч. пособие. Воронеж: Изд. дом ВГУ. 2017. 161 с.

4. Kholiyavka M.G., Artyukhov V.G., Kovaleva T.A. Structural and functional properties of inulinases: a review // Biocatalysis and Biotransformation. 2016. V. 34. No 1. P. 1-17.

5. Ковалева Т.А., Холявка М.Г. Исследование структурных особенностей инулиназ из различных продуцентов методом ИК-спектроскопии // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2011. № 1. С. 3-7.

6. Артюхов В.Г., Ковалева Т.А., Холявка М.Г., Битюцкая Л.А., Гречкина М.В., Образцова Т.Б. Исследование олигомерной структуры и некоторых физико-химических свойств инулиназы из *Kluyveromyces marxianus* Y-303 // Биофизика. 2009. Т. 54. № 6. С. 1005-1011.

7. Holyavka M.G., Artyukhov V.G., Kondratyev M.S., Samchenko A.A., Kabanov A.V., Komarov V.M. In silico design of high-affinity ligands for the immobilization of inulinase // Computers in Biology and Medicine. 2016. V. 71. P. 198-204.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 21-74-20053).

ПРОЗРАЧНОЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ОПТИЧЕСКИХ ЭНДОСКОПОВ

Хомутишникова Л.Л.¹, Шишкина А.С.¹, Мухтубаев А.Б.¹, Евстропьев С.К.^{1,2,3}, Мешковский И.К.¹, Караваева А.В.⁴, Багров И.В.²

¹*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

²*НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия*

³*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

⁴*Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия*
larahlesnyh@yandex.ru

Волоконно-оптические эндоскопы широко используются в медицине для исследования состояния внутренних органов пациента. Данная диагностика применяется при фотодинамической терапии в ходе лечения онкологических заболеваний [1].

Фотогенерация различными органическими красителями активных форм кислорода (АФК) используется в фотодинамической терапии для воздействия на злокачественные образования во внутренних органах пациента [1]. В работах [2,3] в качестве фотогенераторов АФК были использованы прозрачные оксидные (TiO₂-MgO [2], ZnO-Sm₂O₃ и ZnO-SnO₂ [3]) покрытия, полученные жидкостными методами (золь-гель синтез [2] и полимерно-солевой метод [3]). Покрытия обладали высокими бактерицидными свойствами, прозрачностью в видимой части спектра и способностью к фотогенерации химически активного синглетного кислорода под действием излучения УФ-С спектрального диапазона.

Следует отметить, что использование коротковолнового УФ излучения неблагоприятно для медицинского применения. Цель настоящей работы – это разработка прозрачных оксидных покрытий, обладающих способностью к фотогенерации АФК под действием длинноволнового, безопасного для живых организмов, излучения (видимый и УФ-А спектральные диапазоны).

При создании покрытий были использованы результаты работ [4,5] по разработке гетероструктурных нанокмозитов системы ZnO-SnO₂-Fe₂O₃, способных интенсивно генерировать АФК под действием излучения УФ-А и видимого спектральных диапазонов.

В настоящей работе при изготовлении водных пленкообразующих растворов были использованы соли Zn(NO₃)₂, SnCl₂ и FeCl₃, а также водорастворимый органический полимер – поливинилпирролидон. Покрытия наносились на поверхность прозрачных стеклянных дисков (наконечников волоконно-оптических жгутов) методом погружения в пленкообразующие растворы с последующим их извлечением и сушкой. Наконечники с нанесенным на поверхность покрытием подвергались термообработке в электрической печи при температуре T=550°C в течение 2 часов.

1. Гельфонд М.Л. Фотодинамическая терапия в онкологии // Практическая онкология. 2007. Т. 8. №. 4. С. 204-210.

2. Evstrop'ev S.K. et al. Photocatalytic transparent coatings on the surface of the tips of medical fibre-optic bundles //Quantum Electron. 2017. Т. 47. №. 12. С. 1125-1127.

3. Евстропьев С.К., Лесных Л.Л., Болтенков И.С., Колобкова Е.В., Дукельский К.В., Никоноров Н.В., Демидов В.В., Безбородкин П.В., Багров И.В., Безбородкин А.П. Прозрачные фотоактивные ZnO-SnO₂ и ZnO-Sm₂O₃ покрытия на поверхности наконечников волоконно-оптических эндоскопов // Сборник трудов XIII Международной конференции «Прикладная оптика – 2018» (Санкт-Петербург, Россия). 2018. Т. 1. С. 57.

4. Khomutinnikova L.L. et al. Structural engineering of photocatalytic ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ composites //Journal of Composites Science. 2022. Т. 6. №. 11. С. 331.

5. Khomutinnikova L. et al. Ceramic ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ Powders and Coatings-Effective Photogenerators of Reactive Oxygen Species //Ceramics. 2023. Т. 6. №. 2. С. 886-897.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АДГЕЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ «ЦЕМЕНТНАЯ МАТРИЦА – АРМИРУЮЩЕЕ ВОЛОКНО» В КОМПОЗИТАХ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

Шведова М.А., Артамонова О.В., Славчева Г.С., Котова К.С.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
marishwedowa@mail.ru

В настоящее время для реализации потенциала строительной 3D-печати необходимо получить новый класс армированных конструкционных композитов, идея создания которых состоит в том, что жесткая матрица на основе цемента и наполнителей (различного состава и дисперсности) в процессе печати будет армироваться волокнами с высокой прочностью на растяжение [1]. При этом прочность армированных 3D-печатных конструкций в значительной степени будет определяться прочностью контакта на границе «цементная матрица – армирующее волокно», так как именно от этого зависит механическое поведение данных конструкций. В этой работе исследовано влияние компонентного состава цементных матриц и видов армирующих волокон на прочность адгезионного соединения в системах «цементная матрица – армирующее волокно».

Для получения цементных матриц использовались следующие компоненты: портландцемент (Ц) ЦЕМ I 42,5Н; техническая вода (В); кварцевый песок (П); известняковая мука (ИМ); суперпластификатор (СП) марки Sika® ViscoCrete® T100 (на основе поликарбоксилатных эфиров); модификаторы вязкости: метакаолин (МКЛ) и комплексная наноразмерная добавка (КНД) на основе наноразмерных частиц SiO₂ (методика синтеза изложена в работе [2]); полипропиленовое волокно (ВЛ) марки SikaFiber® PPM-12 RU.

Использовано 4 вида армирующих волокон: высокопрочное немодифицированное углеродное волокно; силикатное немодифицированное волокно; два вида модифицированного силикатного волокна, отличающиеся диаметром, прочностью при растяжении, видом клеевой пропитки (табл. 1). Клеевые пропитки применялись для силикатного волокна как фактор изменения адгезионного взаимодействия на границе контакта «цементная матрица – силикатное волокно».

Таблица 1. Характеристики армирующих волокон.

Наименование армирующих волокон	Диаметр, мкм		Прочность при растяжении, МПа
	пучка волокон	филамента	
Углеволокно неотвержденное	750	5 – 7	850 – 950
Стекловолокно неотвержденное	1150	23 – 25	230 – 310
Силикатное волокно СА с клеевым слоем на основе сополимерной водной акриловой дисперсии	1730	15 – 20	1800 – 2100
Силикатное волокно ПАК с клеевым слоем на основе полиакрилатных каучуков	370	10 – 15	1600 – 1700

Для макромеханических испытаний образцов использовалась методика *pull-out test* (подробно методика испытаний изложена в работе [3]) на специально разработанной установке, адаптированной к универсальной напольной электромеханической испытательной системе INSTRON5982. Оценка размера и микроструктуры армирующих волокон, границы контакта «цементная матрица – армирующее волокно» проводились методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа марки Phenom XL.

Установлено (табл. 2), что в системах «цементная матрица – неотвержденное силикатное волокно» происходит продергивание волокон, сцепление «матрица – волокно» минимальное, в остальных системах удалось обеспечить высокие значения прочности сцепления. При этом для наилучшего сцепления на границе раздела «цементная матрица – армирующее волокно» размер частиц исходных компонентов цементных матриц должен быть меньше диаметра армирующих волокон и сопоставим с размером неоднородностей и дефектов на поверхности волокна. В этом случае дополнительно возникает вклад сил механического зацепления в формирование прочности на границе контакта «матрица – волокно», что подтверждается СЭМ исследованиями микроструктуры адгезионного соединения.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 2. Среднее значение адгезионной прочности в исследуемых системах.

Состав цементной матрицы	Среднее значение адгезионной прочности, МПа			
	Углеродное волокно	Силикатное волокно	Модифицированное силикатное волокно тип СА	Модифицированное силикатное волокно тип ПАК
Ц-В-СП-П-ВЛ	1,60	0,71	2,63	2,31
Ц-В-СП-П-ВЛ-МКЛ	1,16	0,15	1,60	0,64
Ц-В-СП-П-ВЛ-КНД	1,25	0,41	1,71	0,92
Ц-В-СП-ИМ-ВЛ	2,58	1,31	2,96	2,46
Ц-В-СП-ИМ-ВЛ-МКЛ	2,12	0,62	1,46	1,13
Ц-В-СП-ИМ-ВЛ-КНД	2,45	0,91	1,72	2,11

Согласно данным СЭМ, в системах с модифицированным силикатным волокном вида СА фиксируется наиболее протяженная зона контакта цементной матрицы с волокном, чем для других систем (рис.), это также коррелирует с полученными данными по адгезионной прочности для данной системы. Наличие в химическом составе сополимера клеевой пропитки активных функциональных групп, способных к диссоциации и соответственно к химическому взаимодействию с компонентами цементной смеси, способны повышать адгезию на границе «цементная матрица – силикатное волокно».

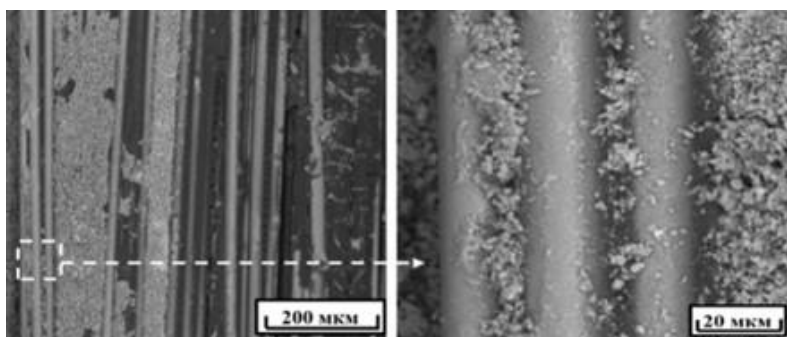


Рисунок 1. Микрофотографии системы «Ц-В-СП-ИМ-ВЛ – силикатное волокно вида СА» после вырыва

Установлено, что для обеспечения при механических воздействиях совместной работы в структуре слоистых 3D-печатных композитов «цементная матрица – армирующее волокно» прочность их сцепления должна быть выше прочности при растяжении цементной матрицы. По данному критерию рациональными являются системы: микрозернистые цементные матрицы с добавками метаксаолина и КНД модификатора на основе наночастиц SiO₂, армированные углеродным волокном или отвержденным модифицированным силикатным волокном СА с клеевой пропиткой на основе сополимерной водной акриловой дисперсией.

1. Slavcheva G., Artamonova O., Kotova K. et al. Pull-out behaviour of steel and carbon fibers in 3D-printable cement matrices of various com-positions // *Construction and Building Materials*. 2024. V. 411. P. 134784.

2. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.

3. Славчева Г.С., Артамонова О.В., Котова К.С. и др. Исследования факторов регулирования прочности адгезионного соединения «цементная матрица – армирующее волокно» в композитах для строительной 3D-печати // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2023. № 2. Т. 15. С. 124 – 133.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-19-00280, <https://rscf.ru/project/22-19-00280/>. Экспериментальные исследования проводились с использованием оборудования ЦКП им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ, при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МЕТАЛЛАЦИКЛЫ РУТЕНИЯ С ЛИГАНДАМИ ПИРИДОНОВОГО ТИПА: ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРАХ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Шутков И.А., Мельничук Н.А., Борисова Н.Е., Милаева Е.Р., Назаров А.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

ilya-shutkov@med.chem.msu.ru

В качестве перспективной замены противоопухолевым препаратам платины (цисплатин и его аналоги) наибольший интерес представляют соединения рутения. В 2021 году комплекс рутения – BOLD-100, был одобрен FDA в качестве орфанного препарата для лечения рака желудка. Соединения

рутения обладают рядом преимуществ по сравнению с препаратами платины, например, меньшая общая токсичность и отличный от цисплатина механизм действия, который позволяет лечить резистентные типы рака.

Ранее в нашей группе были получены аналоги рутениевых соединений-лидеров NAMI и RAPTA-C с пиридоновыми лигандами, гидроксильная группа в которых была защищена бензильной группой. Такие соединения показали лишь умеренную активность, вероятно из-за замещенной гидроксильной группы [1].

В данной работе бензильную группу удаляли, а полученные лиганды способны координироваться к атому рутения как пиридоновым фрагментом, так и имидазолом. В результате была получена серия металлациклов, которые обладают высокой водорастворимостью, а также продемонстрировали перспективную противоопухолевую активность в тестах *in vitro* на серии клеточных линий рака человека.

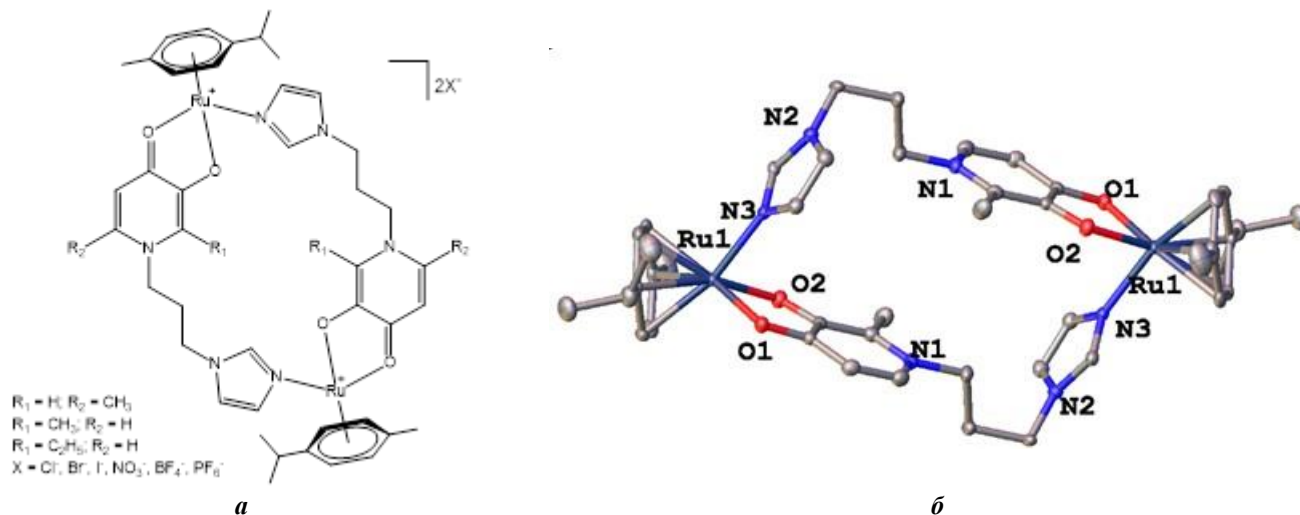


Рисунок 1.

Для полученных комплексов было исследовано поведение в растворах методом ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, а квантово-химическим методом рассчитаны константы равновесия. Механизм для полученной серии металлациклов рутения изучали методом проточной цитометрии и флуоресцентной микроскопии.

1. Fateeva A.A., Shutkov I.A., Mazur D.M., Kovaleva O.N., Milaeva E.R., Nazarov A.A. RuII and RuIII complexes with imidazole ligands containing (benzyloxy)pyridinone moiety // *Mendeleev Communications*. 2022. 32. 186-188.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-01076.

**СТЕНДОВЫЕ
ДОКЛАДЫ**

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Gd НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ BiFeO₃

Абдурахманов М.Г.¹, Гюлахмедов Р.Р.¹, Фараджев Ш.П.¹, Алиханов Н.М-Р.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

²Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия
abdurakhmanov230218@gmail.com

Мультиферроики привлекает значительное внимание исследователей в связи с широкими перспективами создания на их основе различных технологических устройств, таких как элементы памяти, преобразователи солнечной энергии, элементы микроэлектроники и спинтроники. Среди множества мультиферроиков особое место занимает BiFeO₃ (BFO), материал в котором сегнетоэлектричество и магнетизм сосуществуют в одной фазе с высокими температурами упорядочений (температура Кюри $T_C \sim 830$ °С и температура Нееля $T_N \sim 370$ °С). Помимо потенциальных магнитоэлектрических применений, BFO может найти применение в качестве фотокаталитических материалов ввиду небольшой ширины запрещенной зоны (около 2,2 эВ). Это важно для повышения эффективности использования солнечной энергии, поскольку современные фотокатализаторы, такие как TiO₂ и ZnO реагируют только в УФ-диапазоне из-за большой запрещенной зоны [1].

В исследованиях сообщается о том, что легирование BFO инородными атомами в узлах А или В в структуре перовскита (ABO₃) играет важную роль в изменении его свойств. Было продемонстрировано, что модификации функциональных свойств происходят из-за изменений в электронной или кристаллической структуре BFO, в следствии чего, можно предположить, что подобное замещение может также влиять на фотокаталитические свойства BFO [2, 3].

В нашем исследовании ион Gd³⁺ был выбран в качестве допанта главным образом по двум причинам: во-первых, ионный радиус иона Gd³⁺ (0,938 Å, CN 6) значительно меньше, чем у иона Bi³⁺ (1,17 Å, CN 6), что может привести к большим искажениям решетки. Другая причина заключается в том, что ион Gd³⁺ магнитоактивен (эффективный магнитный момент 8,0 мкБ), ожидается, что взаимодействие между ионами Gd³⁺ и Fe³⁺ увеличит намагниченность BFO даже при незначительной концентрации легирования. Такое улучшение магнитных свойств позволит облегчить процесс разделения фотокатализатора и воды [4].

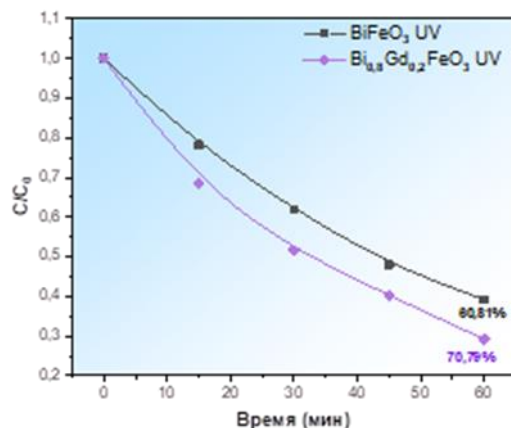


Рисунок 1. Кривые деструкция красителя метиленого синего (МС) (2,5 мг·л⁻¹, 20 мл) при фотокатализе

На рисунке 1 видим, что легированный Gd образец проявляет большую фотокаталитическую активность, по сравнению с чистым BFO, где эффективность деградации составляет 70,79% и 60,81%, соответственно. Это может быть связано с тем, что легирование Gd способно привести к смещению края поглощения, уменьшению рекомбинации носителей заряда и стимулированию поверхностных окислительно-восстановительных реакций [5, 6].

В работе методом сжигания смеси нитрат-органических прекурсоров были синтезированы наночастицы BFO, легированные Gd. Было исследовано влияние содержания Gd на морфологию, структуру и фотокаталитическую активность.

1. Haruna A., Abdulkadir I., Idris S. O. Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO₃ nanoparticles in model organic dyes //Heliyon. 2020. V. 6. №. 1.

2. Guo R. et al. Enhanced photocatalytic activity and ferromagnetism in Gd doped BiFeO₃ nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry C. 2010. V. 114. №. 49. P. 21390-21396.
3. Yang Y., Kang L., Li H. Enhancement of photocatalytic hydrogen production of BiFeO₃ by Gd³⁺ doping //Ceramics International. 2019. V. 45. №. 6. P. 8017-8022.
4. Mohan S. et al. Nanostructured Bi_(1-x)Gd_xFeO₃ – a multiferroic photocatalyst on its sunlight driven photocatalytic activity //RSC Advances. 2014. V. 4. №. 32. P. 16871-16878.
5. Yang Y., Kang L., Li H. Enhancement of photocatalytic hydrogen production of BiFeO₃ by Gd³⁺ doping //Ceramics International. 2019. V. 45. №. 6. P. 8017-8022.
6. Zhang N. et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd-doped BiFeO₃ nanoparticles and mechanism insight // Scientific reports. 2016. V. 6. №. 1. P. 26467.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-22-00416.

ГЕОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО КАОЛИНИТА

Алексеев А.А., Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.

*НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия
andre_alekseev_2017@mail.ru*

Ежегодные выбросы парниковых газов при производстве портландцемента, наиболее востребованного в современном строительстве вяжущего, составляют около 1.5 млрд тонн, или в среднем 7 % от общего объема выбросов [1]. В связи с этим, поиск и производство альтернативных минеральных вяжущих веществ, использование и утилизация которых будет отвечать современным высоким экологическим стандартам, является актуальной задачей. Такими материалами могут служить бесцементные геополимерные вяжущие материалы. Геополимеры представляют собой аморфные или полукристаллические материалы, состоящие из полимерных алюмосиликатных сеток различной размерности (объемные и плоские сетки), которые получают в результате щелочной обработки техногенного или природного сырья (золы ТЭС, шлаки, красный шлам, метакаолин, полевой шпат и др.) [2, 3]. Геополимеры обладают высокой прочностью, огнестойкостью, устойчивостью к агрессивным средам, к циклическому замораживанию и оттаиванию. Технология производства геополимеров состоит из подготовки сырья, доведения его до порошкообразного состояния, термоактивации сырья, подготовки щелочного компонента в сухом или растворенном виде и отверждение при температурах в диапазоне от 25 °С до 80 °С. Преимуществами такой технологии в сравнении с производством портландцемента являются снижение температуры обжига исходного сырья и уменьшение выделений углекислого газа при диссоциации карбонатного сырья, а также возможность использования отходов различных отраслей промышленности.

Наиболее широко используемыми прекурсорами для получения геополимеров и анализа механизма реакции геополимеризации являются минералы подгруппы каолинита, которые обладают высокой пуццолановой активностью и простым химическим составом. Эти минералы имеют общую формулу Al₂Si₂O₅(OH)₄, и следующий химический состав: SiO₂ – 46.5 %, Al₂O₃ – 39.5 % и H₂O – 13.9 % соответственно. Однако природные объекты содержат примеси, которые в каждом отдельном случае изменяют реакционную способность материала-прекурсора и внутреннюю структуру получаемого геополимера. В данной работе для установления закономерностей формирования геополимеров использовали синтетические аналоги природных минералов, обладающих определенным составом и набором заданных физико-химических характеристик, в частности фазовым составом и морфологией частиц.

Целью настоящей работы являлось сравнение свойств геополимерных материалов, полученных на основе различных материалов-прекурсоров: природного (марка КБЕ-2) и синтетического каолинита. Синтетический каолинит получали путем гидротермальной обработки высушенного геля соответствующего состава, исходя из идеальной формулы конечного продукта. Синтез геополимеров осуществляли в три этапа: термоактивация алюмосиликатного прекурсора (750 °С, 2 ч), смешение термоактивированного материала с щелочным активатором (добавление 10М раствора NaOH и жидкого стекла), и последующее отверждение геополимерной пасты (60 °С, 48 ч). При проведении исследования изучалась зависимость прочности на сжатие геополимеров от соотношения жидкость:твердое (ж:т), вида щелочного активатора и кремниевого модуля материала.

В результате проведения исследований было установлено, что геополимеры на основе

природного каолинита обладают более высокими прочностными характеристиками, однако при использовании синтетических прекурсоров материалы имеют однородную структуру и демонстрируют более равномерное распределение внутренних нагрузок при испытании на сжатие (рис. 1). Однородная структура геополимеров на основе синтетических наночастиц обуславливает более высокую воспроизводимость физико-механических свойств. Прочность на сжатие геополимеров на основе природного каолинита изменялась от 22 МПа (на 7-й день) до 33 МПа (на 28-й день), на основе синтетического прекурсора – от 9 МПа (на 7-й день) до 15 МПа (на 28-й день). Обеспечение максимальных прочностных характеристик достигается при соотношении Si/Al для природного каолинита в диапазоне 3.1 – 3.5, а для синтетического – 3.3 – 4.3.

Также можно отметить, что геополимерные пасты на основе природного каолинита демонстрировали большую текучесть при более низком отношении ж:т, что может быть связано с меньшей удельной поверхностью и влагоемкостью частиц прекурсора, по сравнению с синтетическим аналогом.

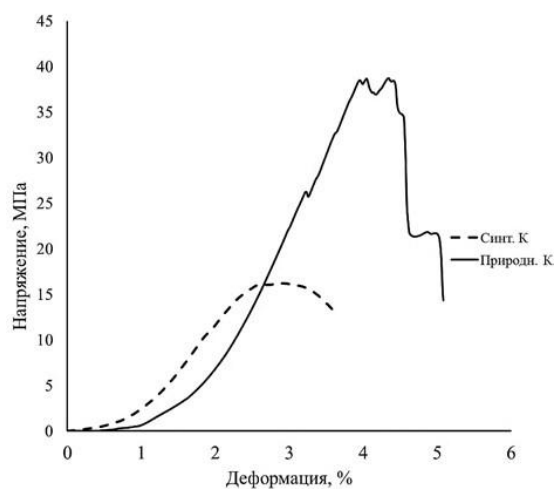


Рисунок 1. Зависимость внутреннего напряжения (МПа) от относительной деформации образцов геополимера на основе природного и синтетического каолинита

Полученные данные по влиянию химического состава, пористо-текстурных характеристик исходных алюмосиликатов на физико-механические свойства геополимеров расширяют имеющиеся представления о процессе получения геополимерных материалов и могут быть использованы для прогнозирования конечных прочностных свойств геополимерных материалов на основе прекурсоров различного происхождения.

1. Zandifaez P., Nezhad A.A., Zhou H., Dias-da-Costa D. A systematic review on energy-efficient concrete: Indicators, performance metrics, strategies, and future trends // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2024. V. 194. P. 114306.
2. Dahanni H., Ventura A., Le Guen L., Dauvergne M., Orcesi A., Cremona C. Life cycle assessment of cement: Are existing data and models relevant to assess the cement industry's climate change mitigation strategies? A literature review // *Construction and Building Materials*. 2024. V. 411. P. 134415.
3. Ochoa W.A.A., Málaga M.A.S., Tapia A.B., Calabokis O.P., Nuñez de la Rosa Y.E., Viscarra Chirinos G.E., Pinto Lavayén S.N. Evaluation of Compressive and Bending Strength of a Geopolymer Based on Lateritic Clays as an Alternative Hydraulic Binder // *Materials*. 2024. V. 17. №. 2. P. 307.

СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,3-С]ХИНОЛИНОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ ФИШЕРА

Алексеев Р.С., Теренин В.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

azaindole@mail.ru

Гетероциклические соединения, содержащие пирроло[2,3-с]хинолиновую трициклическую систему, например, маринохинолины, привлекают большое внимание из-за их широкого спектра биологической активности [1]. Методы синтеза 3*H*-пирроло[2,3-с]хинолинов можно условно разделить на три категории в зависимости от того, какой цикл замыкается на финальной стадии, и все эти синтетические стратегии были подробно рассмотрены нами в работе [2]. На настоящий момент имеются единичные публикации, описывающих синтез таких соединений с помощью реакции

Фишера в присутствии $ZnCl_2$ в качестве кислотного катализатора [3], поэтому данная работа посвящена получению таких гетероциклов по реакции Фишера циклизацией соответствующих гидразонов в полифосфорной кислоте (ПФК, PPA) при 180-200 °С в течение 5 минут с выходом 38-96% в зависимости от строения соответствующего карбонильного соединения. Данные условия ранее были предложены и успешно использованы нами для получения 7-азаиндолов [4].

Общая схема синтеза выглядит следующим образом:

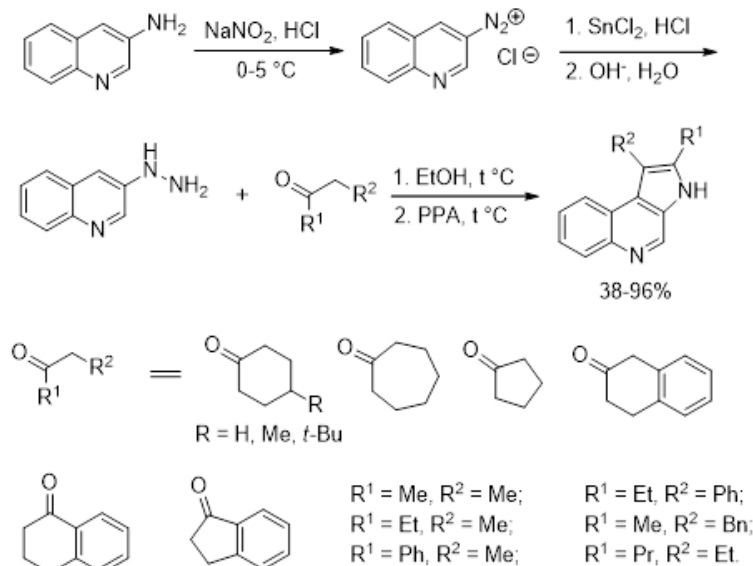


Рисунок 1.

В результате проведенных опытов были получены 14 образцов соответствующих пирроло[2,3-с]хинолинов, что демонстрирует возможность получения пирроло[2,3-с]хинолинового скелета с помощью реакции Фишера в среде полифосфорной кислоты.

1. Dias do Espírito Santo R., Capitão R.M., Santos Barbosa P., Simão dos Santos E. F., Duarte Correia C.R. The Chemistry and Biological Applications of 3H-Pyrrolo[2,3-c]quinolines and Marinoquinolines // Asian J. Org. Chem. 2021, 10, 1938–1957.

2. Alekseyev R.S., Aliyev F.N., Terenin V.I. Methods for the synthesis of 3H-pyrrolo[2,3-c]quinolines // Chem. Heterocycl. Comp., 2021, 57, №12, 1155–1163.

3. Govindachari T.R., Rajappa S., Sudarsanam V., Condensed pyrrole compounds-I. 3H-Pyrrolo(2,3-c)quinolines // Tetrahedron, 1961, 16, 1-4.

4. Alekseyev R.S., Aliyev F.N., Terenin V.I. The Fischer Reaction in the Synthesis of 2,3-Disubstituted 7-Azaindoles // Chem. Heterocycl. Comp., 2014, 50, № 9, 1305-1315.

МОНОГЛИЦЕРОЛАТ ЖЕЛЕЗА (III) КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ГЕМОСТАТИЧЕСКОЕ СРЕДСТВО

Алексеенко С.Г.¹, Тишин Д.С.¹, Ларионов Л.П.², Добринская М.Н.²,
Изможерова Н.В.², Хонина Т.Г.^{1,3}

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский государственный медицинский университет, Екатеринбург, Россия

³Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия

sema_alekseenko_1999@mail.ru

Глицеролаты биогенных элементов (Si, Fe, Zn, B и др.) представляют интерес благодаря своей фармакологической активности. Некоторые из них используются в качестве активных веществ в лекарственных средствах местного применения и в качестве биосовместимых предшественников в золь-гель синтезе биоактивных материалов. Моноглицеролат железа(III) FeC_3H_5O [1] имеет большой потенциал использования в качестве биосовместимого прекурсора в золь-гель синтезе нанокompозитных материалов биомедицинского назначения [2]. Целью данной работы является изучение фармакологической активности моноглицеролата железа(III), а именно, гемостатического и антибактериального действия, а также проведение первичных токсикологических испытаний.

Исследования на лабораторных животных проводили в соответствии с Директивой Европейского парламента и Совета Европейского Союза 2010/63/ЕС от 22 сентября 2010 г. «О защите

животных, используемых для научных целей» и согласно [3].

Изучение гемостатической активности проведено *in vivo* на резаной ране печени крыс популяции Вистар (180–280 г). Под эфирным наркозом Рауха вскрывали брюшную полость и производили разрез печени длиной 0,5 см и глубиной 0,3 см. Повреждения печени опытных групп (n=5) обрабатывали тонким слоем моноглицеролата железа(III) (5,0% коллоидная суспензия в глицерине) в дозе 50 мг/см² и определяли продолжительность кровотечения; в контрольной группе (n=5) тестируемые вещества не использовали. В качестве препарата сравнения использовали отечественный коммерческий кровоостанавливающий препарат Капрамин (15,5% водный раствор Fe₂(SO₄)₃) (n=5).

Антибактериальную активность моноглицеролата железа(III) изучали методом диффузии в агар в соответствии с рекомендациями Института клинических и лабораторных стандартов, как сообщается в работе [4]. Использовали следующие бактериальные штаммы Американской коллекции типовых культур (ATCC) и Национальной коллекции типовых культур (NCTC): *Escherichia coli* ATCC 8739, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027/NCTC 12924, *Streptococcus pyogenes* ATCC 19615/NCTC 12696, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.

Токсикологические исследования проводили на животных мужского и женского пола: белых мышах (17–21 г), крысах популяции Вистар (180–280 г) и кроликах Шиншилла (2,5–3,4 кг). Исследуемый моноглицеролат железа(III) в виде 10,0%-ной водно-глицериновой коллоидной суспензии, вводили через зонд в желудок мышам в дозе 0,5 мл/10 г (n=10), крысам в дозе 2,5 мл/100 г (n=10). Контрольным группам мышей (n=10) и крыс (n=10) вводили через зонд 0,9 мас.% раствор хлорида натрия (0,5 мл/10 г и 2,5 мл/100 г соответственно). За животными наблюдали ежедневно в течение первого дня и ежедневно в течение следующих 14 дней на наличие признаков токсичности.

Результаты изучения гемостатической активности представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная оценка времени кровотечения у экспериментальных животных (крысы популяции Вистар) с резаными ранами печени

Образец	Время кровотечения *, секунды
Моноглицеролат железа(III) (5,0% коллоидная суспензия в глицерине)	28 [25; 39]
Капрамин (коммерческий гемостатический препарат)	45 [20; 50]
Контрольная группа (без лечения)	150 [140; 160]

*результаты представлены в виде медианы и межквартильного интервала по критерию Манна-Уитни; n=5.

Как следует из таблицы 1, моноглицеролат железа(III) по гемостатической активности не уступает коммерческому кровоостанавливающему средству Капрамину (p=0,69). При этом продолжительность кровотечения из раны печени достоверно ниже по сравнению с контрольной группой (p=0,007). Следует отметить, что одним из преимуществ моноглицеролата железа(III) по сравнению с Капрамином является отсутствие местно-раздражающего действия, характерного для кислого раствора сульфата железа в Капрамине, а также возможность использования моноглицеролата железа(III) в качестве биосовместимого предшественника в золь-гель синтезе новых наноконкомпозитных гидрогелей [2].

Механизм действия моноглицеролата железа(III), вероятно, аналогичен действию наночастиц оксида железа, связанному с воздействием на эндотелиальные клетки, тромбоциты, плазменные факторы свертывания крови, эритроциты.

Также было установлено, что моноглицеролат железа(III) практически не обладает антибактериальной активностью: только в отношении *S. aureus* ATCC 25923 размер зоны задержки роста составил 12,7±1,0 мм (значение для положительного контроля —38,0±1,0 мм).

При изучении острой токсичности существенных отклонений в поведенческих реакциях экспериментальных животных не наблюдалось; смертельных исходов также не отмечено. Все контролируемые показатели у животных опытных групп достоверно не отличались от аналогичных показателей интактных животных.

Изучение кожно-резорбтивного, кожно-раздражающего, местно-раздражающего, сенсibiliзирующего действия не выявило видимых изменений в зоне поражения. В тесте «открытое поле» различий по всем показателям в опытной и контрольной группах не наблюдалось.

Полученные данные могут быть использованы при разработке жидких и мягких лекарственных

форм с использованием моноглицеролата железа(III).

1. Khonina T.G., Nikitina E.Yu., Germov A.Yu., Goloborodsky B.Yu., Mikhalev K.N., Bogdanova E.A., Tishin D.S., Demin A.M., Krasnov V.P., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Individual iron(III) glycerolate: synthesis and characterization // RSC Adv. 2022. 12(7). 4042–4046.

2. Патент РФ №2797966. Чарушин В.Н., и др. Кремнийжелезо(цинк,бор)содержащий глицерогидрогель для местного применения, обладающий гемостатической и антимикробной активностью (варианты). 2023.

3. Миронов А.Н. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. М: Гриф и К. 2012. 944 с.

4. Khonina T.G., Kungurov N.V., Zilberberg N.V., Evstigneeva N.P., Kokhan M.M., Polishchuk A.I., Shadrina E.V., Nikitina E.Yu., Permikin V.V., Chupakhin O.N. Structural features and antimicrobial activity of hydrogels obtained by the sol–gel method from silicon, zinc, and boron glycerolates // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. 95. 682–692.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №24-23-20164) и правительства Свердловской области.

СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ И РУТЕНИЯ С ЛИГАНДАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА: ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

Антонец А.А., Ворошилкина К.М., Милаева Е.Р., Назаров А.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

antonets.anastasia.a@gmail.com

В настоящее время в терапии опухолевых заболеваний активно применяются препараты платины (II), однако их использование ограничивается серьезными побочными эффектами и первичной или приобретенной резистентностью для некоторых видов рака. Разработка новых противоопухолевых агентов направлена на минимизацию недостатков современных препаратов.

Перспективными идеями дизайна новых металлосодержащих противоопухолевых соединений являются как варьирование металлического центра, так и модификация его лигандного окружения.

Представленная работа посвящена получению и изучению пролекарств Pt(IV) и соединений Ru(II) и Ru(III) с лигандами на основе пространственно-затрудненного фенола - лекарственного препарата Дибуфелона. Благодаря разнице антиоксидантной активности фенольного лиганда в здоровых и опухолевых клетках введение данного лиганда может обеспечить снижение токсичности полученных соединений по отношению к здоровым клеткам.

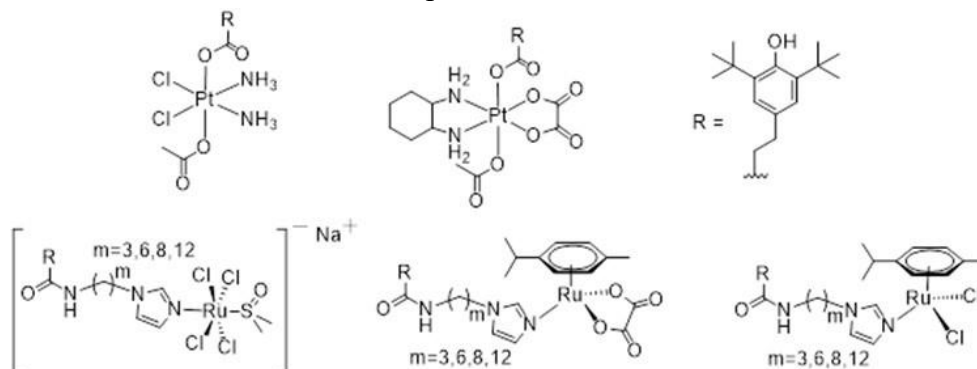


Рисунок 1.

Полученные соединения полностью охарактеризованы с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа

Исследование противоопухолевой активности методом МТТ-теста на ряде клеточных линий показало, что активность комплексов платины значительно превышает активность соединения сравнения цисплатина, в то время как для соединений рутения полученные значения концентраций полуингибирования (IC_{50}) лежат в диапазоне микромолярных концентраций. Для некоторых соединений были проведены исследования их способности индуцировать апоптоз и некроз клеток рака толстой кишки. Дальнейшее исследование антиоксидантной активности продемонстрировало, что соединения являются перспективными антиоксидантами [1].

1. Antonets A.A., Voroshilkina K.M., Shutkov I.A., Mazur D.M., Tyurin V.Y., Dubova L.G., Shevtsova E.F., Nazarov A.A., Milaeva E.R. Ru^{II} and Ru^{III} complexes with 2,6-di-tert-butylphenol ligands: synthesis, electrochemical behaviour, antioxidant properties and antiproliferative activity // Mendeleev Communications. 2024. 34. 1.74-77.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-63-00016.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РАМАНОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ В СОЧЕТАНИИ СО СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИЕЙ НА ЧИПЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Ахкямова А.Ф.¹, Абукаев А.Ф.^{1,2}, Мельников А.П.^{1,2}, Рулев И.И.^{1,2}, Иванов Д.А.^{1,2}

¹*НИТУ МИСИС, Москва, Россия*

²*МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

azigy@mail.ru

В настоящее время разрабатывается и совершенствуется широкий спектр аналитических экспресс-методов, позволяющих проводить физико-химический анализ различных органических соединений. Работа посвящена исследованию микроколичеств лекарственных препаратов и полимерных материалов, принципиально новым методом, а именно комбинацией нанокалориметрии и рамановской спектроскопии, а также вопросов, связанных с термодинамикой процессов полиморфизма в данных материалах.

Разработка и тестирование уникального экспресс метода, позволяющего проводить диагностику сверхмалых (вплоть до 1 нг) количеств лекарственных препаратов и полимерных материалов, обеспечивает возможность проведения *in situ* теплофизических и спектроскопических исследований. Нанокалориметрия обеспечивает возможность применения сверхвысоких скоростей нагрева/охлаждения ($> 10^3$ К/с) при исследовании образцов с массами менее нанограммов.

В ходе работы было проведено первое совмещение методов нанокалориметрии с Рамановской микроскопией и получены данные о полиморфных превращениях в кофеине, карбамазепине, сератродасте и линкомицине.

Использование комбинации нескольких методов приводит к получению комплексных результатов исследований, осуществить которые ранее не представлялось возможным.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № К1-2022-035.

РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SrO-Al₂O₃-SiO₂ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Балабанова Е.А., Долгин А.С., Балабанов С.В., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Сычев М.М.

НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,

Санкт-Петербург, Россия

balabanova.e.a@yandex.ru

В настоящее время в авиации и космонавтике постоянно растет потребность в материалах, сочетающих низкий вес, прочность, стойкость к коррозии, высоким температурам, радиации. Для удовлетворения этих потребностей проводится поиск новых материалов и технологий, направленных на создание инновационных решений для авиации и космонавтики.

Керамические материалы на основе системы SrO–Al₂O₃–SiO₂ (SAS) представляют значительный интерес, поскольку они характеризуются одновременно хорошими диэлектрическими свойствами и повышенной термостойкостью при сравнительно низкой плотности. Стронциевый полевой шпат SrAl₂Si₂O₈ представляет особый интерес для разработки радиопрозрачных керамических материалов в связи с его высокой температурой плавления, низким коэффициентом термического расширения, а также низкими значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком температурном и частотном диапазоне [1-4].

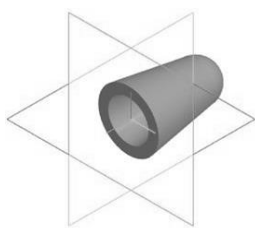
Разработка керамических материалов на основе системы SAS для изготовления термостойких изделий сложной формы с использованием аддитивных технологий представляет собой актуальное и перспективное направление в области материаловедения. Данная тема является важной в сфере современных инновационных технологий, поскольку она направлена на разработку и создание материалов с уникальными свойствами, способных выдерживать высокие температуры и использоваться для изготовления сложных по форме деталей.

Для подготовки состава использовались исходные реагенты: SrCO₃, Al₂O₃ и SiO₂ марок «чда», взятые в соотношении 1:1:2 для SrO:Al₂O₃:SiO₂ соответственно. Для обеспечения гомогенизации

смеси навеска была помещена в планетарную шаровую мельницу Retsch PM 100 и перемешивалась в течение 30 минут.

Процесс изготовления сложных керамических изделий включал следующие шаги (см. рис. 1): создание 3D-модели литевой формы, нарезка 3D-модели, 3D-печать литевой формы, подготовка формы для заливки (нагрев до 70 °С в сушильном шкафу), заливка формы керамическим шликером, а затем растворение формы. После растворения формы, полученное изделие подвергалось сушке со скоростью 10 °С/ч до 200°С в засыпке силикагеля для удаления парафина. На последнем этапе высушенный сырец подвергался термообработке при температуре 1250°С и изотермической выдержке 12 часов.

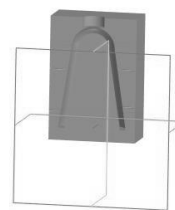
Литьевые формы были изготовлены из пластика PVA-пластика для безопасной работы с растворителями – водой. Оптимальные параметры 3D-печати для растворимых форм по технологии FDM были подобраны следующие: температура сопла 180°С, температура стола 60 °С, ретракт 6,5 мм, и обдув 100%.



а) 3D модель



в) сырец после растворения формы



б) 3D модель литевой формы (в разрезе)



г) готовое изделие

Рисунок 1. Технология получения керамических изделий сложной формы

В данной работе показана возможность получения материалов сложной формы на основе системы SrO–Al₂O₃–SiO₂ методом аддитивных технологий и шликерного литья.

1. Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Лебедева Ю.Е. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор). // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 24–37.

2. Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Федоренко Е.Ю., Трусова Ю.Д. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники. // Вестник НТУ. Серия: Химия, химическая технология и экология. 2014. № 28. С. 72–79.

3. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Kristich E.V. Structure of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ system (review). // Glass and Ceramics. 2003. Vol. 60. N 1–2. P. 43–46.

4. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Fedorenko E.Y., Zakharov A.V. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO–Al₂O₃–SiO₂ and SrO–Al₂O₃–SiO₂ systems. // J. Silicate Based Composite Mater. 2015. Vol. 67. N 1. P. 20–23.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА ПОРОШКА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ КЕРАМИКИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Бастриков Р.М.^{1,2}, Жиренкина Н.В.¹, Поливода Д.О.^{1,2}, Машковцев М.А.^{1,2}, Тарасова Н.А.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии Уро РАН, Екатеринбург, Россия
romanbastrikov@gmail.com

Стабилизированный диоксид циркония благодаря высокой прочности, термостойкости и повышенной биосовместимости широко используется как основа безметалловой керамики в ортопедической стоматологии [1]. Несмотря на свои высокие показатели по уровню прочности,

керамика медицинского назначения из стабилизированного диоксида циркония легко поддается шлифовке, полировке и вырезанию изделий на CAD/CAM станках [2]. Мировой опыт использования стабилизированного диоксида циркония для формирования керамики медицинского назначения достаточно велик, но в России технологии производства порошков стабилизированного диоксида циркония для изготовления медицинских изделий отсутствуют. Сложность технологии синтеза подобных порошков заключается в необходимости достижения точного сочетания параметров таких как удельная поверхность, размер частиц, фазовый состав, размер гранул, вид и количество связующего.

В рамках работы проведено исследование влияния температуры обжига стабилизированного порошка диоксида циркония на прочность керамики. Перед синтезом порошка добавили раствор нитрата иттрия в количестве 5,15 мас. % (в пересчете на соответствующие оксиды) к раствору нитрата циркониила. Синтез порошка диоксида циркония проводили с помощью контролируемого двухструйного осаждения путем подачи в реактор кислого раствора циркония и водного раствора аммиака при постоянном рН 8. Полученный осадок фильтровали, промывали и подвергали гидротермальной обработке. Перед стадией помола и распылительной сушки порошок диоксида циркония обжигали при разных температурах. Путем введения добавки 0,25 мас. % оксида алюминия насыщали стабилизированный диоксид циркония на стадии помола. Далее из гранулированного порошка прессовали диски толщиной 10 мм при помощи метода холодного одноосного прессования. Для определения предела прочности на трехточечный изгиб из дисков вырезаны балочки длиной 50 мм при помощи CAD/CAM технологии, далее балочки спекали при температуре 1500 °С.

Значения предела прочности при трехточечном изгибе представлены в виде графика на рисунке.

Температура обжига порошка стабилизированного диоксида циркония влияет на фазовый состав, размер частиц и удельную поверхность. С увеличением температуры обжига удельная поверхность уменьшается, что требует в дальнейшем увеличения длительности помола. Размер же частиц стабилизированного диоксида циркония при увеличении температуры обжига растет и в течение помола незначительно уменьшается. Повышение температуры обжига от 900 до 1050 °С сопровождается увеличением содержания тетрагональной фазы, что способствует стабильному росту прочности керамики. В то же время дальнейшее повышение температуры обжига порошка до 1200 °С резко повышает долю моноклинной фазы, что снижает прочность готовой керамики.

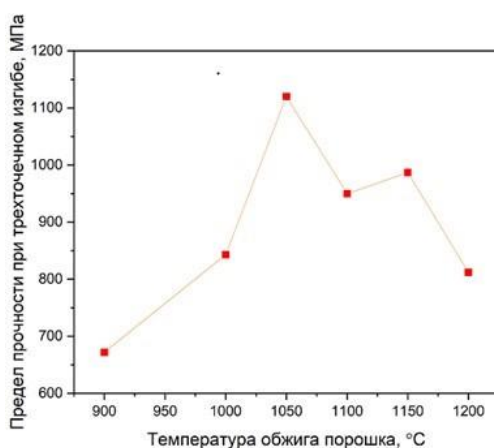


Рисунок 1. Изменение прочности керамики в зависимости от температуры обжига порошка

Таким образом, керамика медицинского назначения на основе порошка стабилизированного диоксида циркония, синтезированного методом контролируемого двухструйного осаждения и обожжённого при температуре от 1050 °С до 1150 °С, обладает наибольшей прочностью.

1. Vagkopoulou T., Oumvertos-Koutayas S., Koidis P., Strub J. Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic // The European journal of esthetic dentistry: official journal of the European Academy of Esthetic Dentistry. 2009. 4 (2). 130-51.

2. Alfawaz Y. Zirconia Crown as Single Unit Tooth Restoration: A Literature Review. 2016. 17 (5). 418-22.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 С ДОБАВКОЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Белоусова О.Л., Федоренко Н.Ю., Хамова Т.В.

*НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия
olgabelousova80@gmail.com*

Нано- и микропорошки диоксида циркония, стабилизированного в высокотемпературных тетрагональной ($t-ZrO_2$)/кубической ($c-ZrO_2$) модификациях, широко применяют для создания композиционных, керамических материалов, пленочных покрытий, микроволокон и т.п. [1-3]. Керамика, полученная из таких порошков, обладает повышенной прочностью, твердостью, высокой трещиностойкостью, коррозионной стойкостью, устойчива к тепловому удару, сохраняет прочность при эксплуатации в широком диапазоне температур. Введение в состав добавки 20 – 35 мол. % оксида алюминия Al_2O_3 позволяет повысить вязкость разрушения керамики и снизить эффект негативного влияния на нее жидких сред, в том числе и биологических, способствует подавлению роста зерен диоксида циркония при спекании и увеличению прочности материала за счет трансформационного упрочнения.

Были получены и исследованы ксерогели, порошки и керамика на основе ZrO_2 , стабилизированного оксидом иттрия и/или оксидом церия, как содержащие Al_2O_3 в качестве добавки, так и без него. Ксерогели синтезировали методом совместного осаждения гидроксидов водным 1 М раствором аммиака, осадки замораживали при $-25^\circ C$ в течение 24 ч, просушивали при $120-150^\circ C$ и обжигали при $600^\circ C$, 1 ч. Полученные порошки формовали сухим одноосным прессованием и спекали при $1350^\circ C$, 2ч.

По результатам РФА установлено, что после обжига при $600^\circ C$ в порошках составов 80 мол.% $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ –20 мол. % Al_2O_3 , 80 мол.% $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$ –20 мол. % Al_2O_3 , $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$, образуется псевдокубический твердый раствор $t'-ZrO_2$, со средним размером ОКР 9–11 нм. Повышение температуры до $1350^\circ C$ приводит к образованию в них тетрагонального твердого раствора $t-ZrO_2$, но в составе 80 мол.% $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$ –20 мол. % Al_2O_3 также присутствует небольшое количество моноклинного диоксида циркония. Порошки $(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}$, $(ZrO_2)_{0.955}(Y_2O_3)_{0.045}$ содержат только кубическую фазу, которая остается неизменной после высокотемпературной обработки.

Высокая склонность к агломерации ксерогеля $(ZrO_2)_{0.955}(Y_2O_3)_{0.045}$ препятствует в дальнейшем получению плотной керамики с минимальной пористостью. Оксид алюминия, введенный в составы как системы $ZrO_2-Y_2O_3$, так и ZrO_2-CeO_2 , стабилизирует тетрагональный твердый раствор диоксида циркония и позволяет синтезировать ксерогели с минимальными размерами частиц и большой площадью удельной поверхности, что в дальнейшем должно позволить получать плотные керамические материалы $t-ZrO_2$ при изменении условий их спекания.

1. Кораблева Е.А., Майзик М.А., Харитонов Д.В. // Труды КИХ РАН. 2018. Т. 9, №2–2. С. 651–654.
2. Зимичев А.М., Соловьева Е.П. // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 51–61.
3. Буякова С.П., Хлусов И.А., Кульков С.Н. // Физ. мезомех. 2004. Т. 7, № 2. С. 127–130.

Работа выполнена в рамках темы НИР НИЦ КИ 1023033000122-7-1.4.3 «Физико-химические основы неорганического синтеза микро- и наноструктурированных неорганических, органо-неорганических и керамических материалов и покрытий для био-, энерго- и ресурсосберегающих технологий».

ПРОГНОЗНАЯ ОЦЕНКА ВЫХОДА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ОТ КИСЛОРОДНОГО БАЛАНСА МОЩНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Блинова М.А.^{1,2}, Долматов В.Ю.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия*

²*ФГУП «СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург, Россия
diamondcentre@mail.ru*

Детонационные наноалмазы (ДНА) являются в настоящее время одной из самых востребованных аллотропий углерода, причем внимание уделяется разработке технологий получения

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

различных видов ДНА, подборке исходных взрывчатых веществ (ВВ) для их получения, исследованию свойств и главное – применению в различных областях промышленности, медицины, сельского хозяйства [1]. Поскольку использование ВВ является опасным процессом и не все подходящие ВВ для получения ДНА легкодоступны, целесообразно теоретически определить возможность использования ВВ. В настоящее время известны только два способа получения ДНА – из смеси тротила с гексогеном и из тетрила [2], но из-за роста стоимости сырья (ВВ) и его дефицитности возникла необходимость поиска новых, более доступных видов ВВ [3]. Наиболее известными характеристиками ВВ являются скорость детонации и кислородный баланс (КБ). В работе [4] установлено, что для некоторых ароматических нитросоединений (ВВ) оптимальный КБ для получения ДНА с выходом $\geq 5\%$ от массы ВВ составляет $-35 \div -60\%$. Эти данные, со значительной долей вероятности, можно использовать, связав эту величину со скоростью детонации ВВ, так как в работе [5] показана зависимость выхода ДНА от скорости детонации ряда ароматических нитросоединений (в основном, смесей тротила с гексогеном) с оптимумом 7250 – 8000 м/сек (выход ДНА $\geq 5\%$ от массы ВВ). На рисунке в координатах скорость детонации – кислородный баланс выделена область, ограниченная $КБ = -35 \div -60\%$ и оптимальной скоростью детонации 7250 – 8000 м/сек. Все входящие в эту область (а также лежащие сразу за ней) ВВ с большой вероятностью могут обеспечить приемлемый выход ДНА ($\geq 5\%$ мас.). К этим новым исходным ВВ можно отнести: гексил (гексанитродифениламин), гексанитродифенил, тетранитроанилин, тетранитробензолы, тринитроанилин, тринитроанизол, 1,3-диамино-2,4,6-тринитробензол, тринитробензол и их смеси.

Скорость детонации, кислородный баланс и достигнутый выход из ряда ВВ, показаны в таблице.

Таблица 1. Кислородный баланс, скорость детонации и выход ДНА в зависимости от вида ВВ [3].

№	ВВ	D, м/с	КБ, %	Выход ДНА, %
1	Аминотринитро-бензол	8100	-56,16	
2	БТФ	8610	-38,08	~1,0
3	гексоген	8383	-21,6	~1,0
		8850		
4	гексанитродифенил	7100	-52,8	
5	гексил	7145	-52,8	
6	1,3-диамино-2,4,6- тринитробензол	7450	-55,97	
7	октоген	9124	-21,6	~1,0
8	ТЭН	8142	-10,1	0,15
		8277		
		8590		
9	Тетранитроанилин	7630	-32,2	
10	Тетранитробензолы	8000	-31	
11	Тетрил	7573	-47,4	7,6
12	ТАТБ	7606	-55,8	2,0
		7970		
13	Тринитроанизол	7640	-62,5	
14	тринитробензол	7350	-56,3	
15	тринитрофенол (пикриновая кислота)	7350	-45,4	~1,5
16	тротил (2,4,6-тринитротолуол, ТНТ)	7000	-73,9	~1,0
17	ЭДНА	7570	-32	
		7750		
18	ТГ 70/30	7420	-58,3	4,7
19	ТГ 60/40	7510	-53	8,5
20	ТГ 50/50	7670	-47,8	6,0
21	ТГ 40/60	7850	-42,6	5,8
22	ТГ 36/64 (пресс.)	8000	-40,5	5,4
23	ТГ 30/70	8052	-37,3	4,4
24	ГНАБ	7311	-49,6	
25	Z-ТАКОТ	7250	-74,2	



Рисунок 1. Скорость детонации и кислородный баланс ВВ, оптимальных для получения ДНА с выходом $\geq 5\%$ от массы ВВ

Таким образом, с помощью широко известных данных о ВВ (скорости детонации и кислородном балансе) удалось провести прогнозную оценку применимости ряда ВВ для получения ДНА.

1. Долматов В.Ю., Озерин А.Н., Кулакова И.И., и др. Новые аспекты теории и практики синтеза, свойств и применения детонационных наноалмазов // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 1428-1462.
2. Патент РФ на изобретение № 2712551. Долматов В.Ю., Руденко Д.В., Лисицин О.Н., Киселёв М.Н., Дорохов А.О., Денисов И.В. Способ получения ДНА. Приоритет от 11.03.2019. Оpubл. 29.01.2020, бюл. №4.
3. Энергетические конденсированные системы: крат. энциклопед.слов. Под ред. Б.П. Жукова. М:Янус-К, 1999.595с.
4. Долматов В.Ю. Оценка применимости зарядов взрывчатых веществ для синтеза детонационных наноалмазов // Сверхтвердые материалы. 2016. № 5. С. 109-113.
5. Dolmatov V.Yu., Eidelman E.D., Kiselev M.N., et al. Specific Power of Explosive and its Effect on Nanodiamonds // Universal J. of Carbon Research. 2023. V.1. Is.2. P. 6.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА

Бондарь Е.¹, Дмитриева Е.¹, Лебедев И.¹, Федосимова А.¹, Ибраимова С.¹, Шонгалова А.¹, Исаева У.²

¹Физико-технический институт, Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Национальный центр исследований, обучения и образования в области гражданской защиты, Алматы, Казахстан
grushevskaiya@bk.ru

Иерархические структуры на основе SnO₂ интенсивно изучаются, поскольку они имеют большую площадь поверхности, высокую поверхностную проницаемость, малую плотность, низкую стоимость, экологичность и стабильные физико-химические характеристики [1]. В этой статье представлен способ создания иерархических микронаноструктур на основе SnO₂ с контролируемым размером. Предлагаемый метод основан на использовании лиофильной пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH/NH₄OH. На рис. 1 представлена структура пленок, полученных из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH/NH₄OH с различным соотношением ионов аммония и ионов олова золь-гель методом. Фотографии сделаны с помощью оптического микроскопа МПЭ-11. На рис. 1а видно, что в отсутствие гидроксида аммония на пленке не обнаруживаются регулярные структуры. При добавлении ионов аммония начинают формироваться определенные структуры, форма и размеры которых зависят от относительного количества ионов олова N(Sn) и ионов аммония N(NH₄). При N(Sn) > N(NH₄) образуются структуры, напоминающие шестилепестковый цветок (рис. 1б, 1в, 1г). Средний размер синтезированных структур увеличивается от 10 до 40 мкм с увеличением содержания ионов аммония. При N(Sn) ≤ N(NH₄) преобладает образование крестообразных структур (рис. 1д, 1е). Их размер намного больше цветкообразных структур и достигает более 300 мкм. При соотношении ионов аммония к ионам олова 2:1 образуются структуры с наибольшим размером.

Для изучения кристаллической структуры полученных пленок были проведены измерения на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6. Результаты измерений представлены на рис. 2, на котором мы выделили сигнал от кристаллографической плоскости NH₄Cl(110) и от трех кристаллографических плоскостей SnO₂(110), SnO₂(101) и SnO₂(211).

Средние размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера, связывающей размеры кристаллитов с шириной дифракционных пиков [2]. Размер кристаллитов SnO₂ составляет 3,6 нм, размер кристаллитов NH₄Cl — 109 нм. Таким образом, SnO₂ и NH₄Cl участвуют в формировании синтезированных иерархических структур.

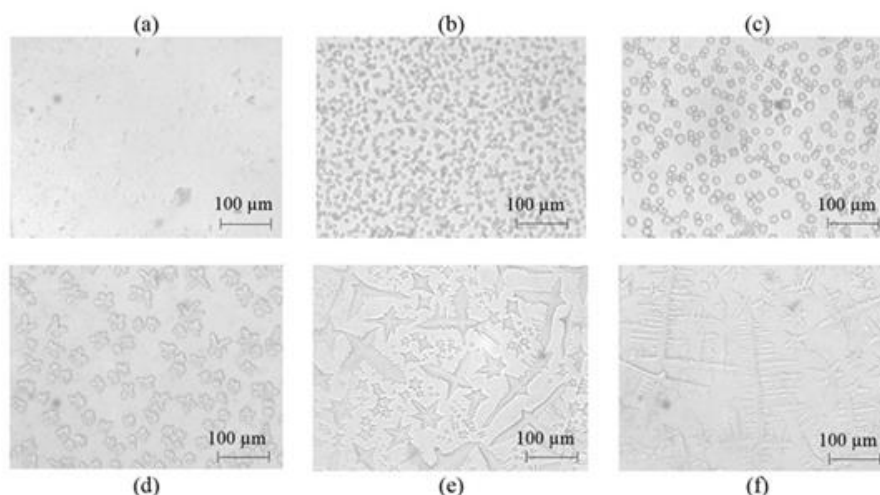


Рисунок 1. Структура пленки, полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ золь-гель методом, с различным количеством NH_4OH на 100 мл раствора: а) без добавки NH_4OH ; б) - 0.1 мл; в) - 0.2 мл; д) - 0.4 мл; е) - 0.8 мл; ф) - 1.6 мл.

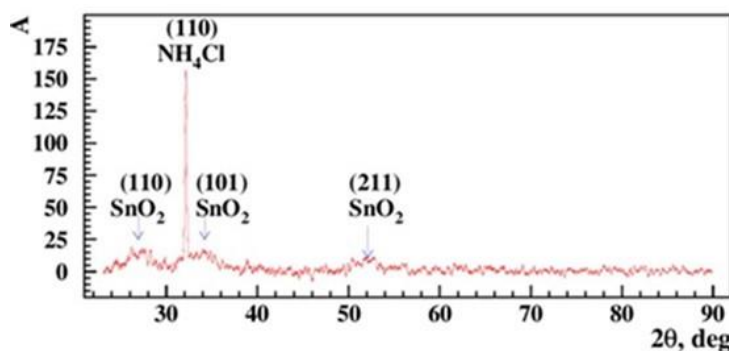


Рисунок 2. Рентгенограмма кристаллической структуры пленки, полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ (0,8 мл NH_4OH на 100 мл раствора) золь-гель методом, измеренная на приборе ДРОН-6 X - лучевой дифрактометр

1. Hu J.C. et al. Constructing hierarchical SnO_2 nanoflowers for enhanced formaldehyde sensing performances // *Materials letters.* – 2020. – V.263. – N.126843. doi: 10.1016/j.matlet.2019.126843.

2. Maheswari S., Karunakaran M., Chandrasekar L.B., Kasirajan K. Ammonia sensors on the base of gadolinium doped tin oxide thin films and its characterization: Effect of doping concentration // *Physica b-condensed matter.* – 2021. – V.602. – ID.412477. doi: 10.1016/j.physb.2020.412477.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по номеру гранта. AP19574404.

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАЗЛИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Быкова Е.Н.^{1,2}, Гофман И.В.¹, Возняковский А.П.³, Возняковский А.А.²

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева, Санкт-Петербург, Россия
bykova.elena.n@gmail.com

В связи с показанной перспективностью использования 2D графеновых структур во многих областях материаловедения, все больше исследовательских групп вовлекаются как в поиск областей применения графеновых структур, так и в поиск прекурсоров для их получения [1]. Одним из перспективных методов получения 2D углеродных структур является карбонизация биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2].

Как известно [3], модифицирующие добавки углеродных наночастиц, в частности, и

графеновые наноструктуры – в большинстве случаев это оксид графена – активно используются исследователями для улучшения термических и механических свойств полимерных нанокомпозитных материалов. Важной частью таких исследований являются исследования по особенностям морфометрии графеновых наноструктур.

Целью настоящей работы являлось изучение термоокислительной деструкции малослойного графена (МГ), полученного методом СВС из различного растительного сырья.

Образцы МГ были получены из лигнина (МГ-1), крахмала (МГ-2) и целлюлозы (МГ-3) методом СВС в Научно-исследовательском институте синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева. Протокол синтеза приведен в [2]. В качестве образца сопоставления использовали графен, поставленный компанией Sigma-Aldrich (кат. № продукта 900394, производитель Merck) – (МГ-0).

Морфометрические параметры полученных графеновых наноструктур оценивали с использованием методик сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) и рентгеноструктурного анализа.

Термический анализ образцов МГ проведен с помощью прибора совмещенного термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического (ДТА) анализа DTG-60 (Shimadzu, Япония) в воздушной среде со скоростью нагрева образца 5 °С/мин.

Результаты исследования показали (Рисунок 1), что термостойкость синтезированных наночастиц МГ заметно ниже, чем у контрольного образца МГ-0, а также существенно зависит от типа растительного сырья, использованного для синтеза МГ. Лучшие показатели термостойкости, наиболее близкие к таковым для контрольного образца – у МГ-3 (он уступает контрольному образцу на 23 °С по величине τ_{10}). Наименее термостойким оказался МГ-2 (τ_{10} на 118 °С ниже, чем у контрольного образца).

Также нельзя не отметить, что все синтезированные материалы МГ-1 – МГ-3 принципиально отличаются от контрольного материала по характеру поведения на последующих (за пределами τ_{10}) стадиях деструкции.

Процесс термической деструкции МГ-0 начинается выше 280 °С и проходит в две стадии. Об этом факте свидетельствует появление на кривых ТГА двух участков существенного снижения массы образца в области температур от 280 до 470 °С и от 510 до 775 °С. При этом отмечается появление двух экзотермических тепловых эффектов на кривых ДТА с максимумами при температурах 414 и 641 °С, соответственно. При температуре 775 °С деструкция данного образца полностью завершается почти полной потерей массы (остаточная масса – 1.19 %).

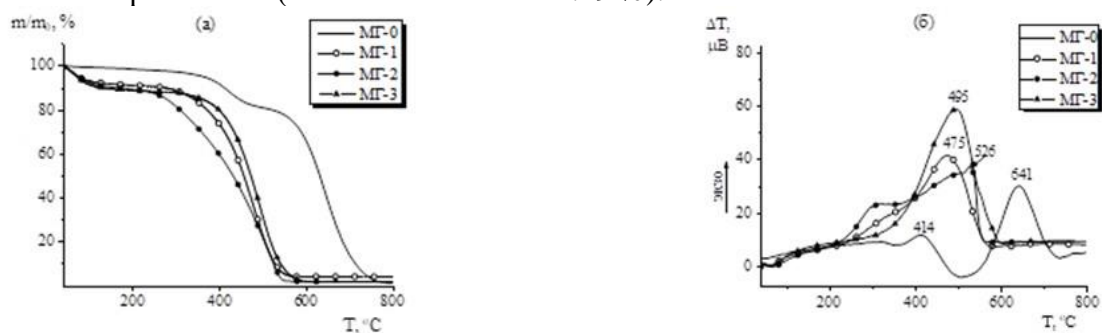


Рисунок 1. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) образцов МГ-0 – МГ-3

Для образцов МГ-1 – МГ-3 после начала деструкции скорость процесса монотонно растет с ростом температуры, достигая максимального значения в области 420-520 °С (к этой температуре степень деструкции материала достигает 50 и более %) и завершение деструкции фиксируется в области 500-600 °С (остаточная масса – 1.93-4.47 %).

Принципиально различный характер процесса деструкции в синтезированных нами образцах графеновых структур и в контрольном образце свидетельствует о существенных различиях в структуре сравниваемых материалов, вытекающих, как можно предположить, из различия методик синтеза.

Однако, несмотря на то что синтезированные образцы МГ-1 – МГ-3 по уровню термостойкости существенно уступают контрольному образцу МГ-0, их термостойкости вполне хватает для улучшения термических характеристик большинства эластомеров и термопластов (температура

термодеструкции или размягчения ≤ 250 °С). Кроме того, важно отметить, что синтезированные образцы МГ-1 – МГ-3 имеют ряд преимуществ по сравнению с МГ-0. Во-первых, низкая стоимость и высокая производительность методики синтеза МГ в условиях процесса СВС дает возможность работы с расширенной серией образцов с перспективами практического применения. Во-вторых, возможность использования различных видов растительного сырья позволяет существенно влиять на термическую стабильность и другие свойства наночастиц МГ, открывая возможности для создания новых материалов с заданными свойствами. Это дает возможность адаптировать материалы под конкретные задачи и условия их использования.

1. Saha J.K., Dutta A. A review of graphene: material synthesis from biomass sources // Waste and biomass valorization. 2022. V. 13. № 3. P. 1385–1429.

2. Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self-propagating high-temperature synthesis method from biopolymers // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 4. P. 657.

3. Tayouri M.I., Estaji S, Mousavi S.R., Salkhi Khasraghi S., Jahanmardi R., Nouranian S., Arjmand M. Khonakdar H. A. Degradation of polymer nanocomposites filled with graphene oxide and reduced graphene oxide nanoparticles: A review of current status // Polymer Degradation and Stability. 2022. V. 206, № August. P. 110179.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 24-49-10014.

ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ

Васькевич В.В.¹, Коваленко Д.Л.¹, Нгуен Туан Ань², Гайшун В.Е.¹,

Алешкевич Н.А.¹, Нгуен Тиен Вонг²

¹*Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, Гомель, Республика Беларусь*

²*Институт тропических технологий Вьетнамской академии наук и технологии, Ханой, Вьетнам*

vaskevich@gsu.by

К современным защитным покрытиям предъявляется ряд общих требований: они должны быть экологически чистыми, удобными в нанесении, легко поддаваться сухой или влажной уборке. Кроме того, ко многим видам покрытий предъявляются специальные требования, такие как повышенная износостойкость, термостойкость, влагостойкость при использовании в странах с постоянным жарким и влажным климатом. Одним из прогрессивных и быстроразвивающихся методов получения покрытий с заданными свойствами является золь-гель метод. Использование композиционных наноструктурированных золь-гель покрытий, в отличие от существующих аналогов позволяет объединить лучшие свойства стекловидной матрицы и мелкодисперсного оксидного наполнителя для придания получаемым материалам улучшенных физико-химических, прочностных и атмосфероустойчивых характеристик по сравнению с существующими аналогами защитных покрытий [1].

В работе описана методика получения защитных композиционных покрытий комплексного состава с использованием золь-гель технологии и цитратного метода получения порошков. Для получения порошков оксида титана использовали метод гидратирования (гидролиза) титана. Тетрахлорид титана хорошо гидролизует при нагревании водных растворов. Важнейшей операцией в производстве порошкового диоксида титана методом гидратирования является термообработка полученной смеси при температурах (900-1000) °С. Смешение исходных реагентов при 400 °С приводит к образованию анатаза с размером частиц 0,5–1,0 мкм, а последующее нагревание до 1000 °С дает порошок, содержащий до 60% рутила [2].

При получении цитратных оксидных порошков хрома, никеля и кобальта применили классический метод Печини. Исходными веществами для синтеза оксидных порошков кобальта, никеля и хрома служили их нитраты. В водный раствор нитратов металлов добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль, после чего тщательно перемешивали. Затем упаривали раствор до образования резиноподобного прекурсора, который подвергали термической обработке при температуре 100-150 °С. В ходе синтеза ионы металлов и лимонная кислота образуют хелатные комплексы, при сжигании и последующей термообработке которых при 500-700 °С получали однофазный высокодисперсный оксидный порошок исходных металлов.

Для синтеза непосредственно защитных композиционных покрытий использовали пленкообразующие растворы на основе: тетраэтилортосиликата, метилтриэтоксисилана, этоксида титана и изопророксида титана. Указанные пленкообразующие алкоксисоединения и неорганические вещества были использованы в виде растворов спиртоводных смесей. После созревания в

приготовленные растворы вводили армирующие добавки: мелкодисперсные порошки оксид титана (15–30 масс. %), цитратные порошки оксидов хрома, никеля и кобальта (10 масс. %).

Композиционные покрытия были сформированы на металлических прямоугольных подложках 100x50 мм и круглых подложках из алюминия диаметром 40 мм методом распыления с последующей термической обработкой, которая приводит к завершению реакций разложения промежуточных продуктов гидролиза и к полному удалению растворителя и органических остатков. Образующаяся сверху твердая пленка препятствует свободному удалению паров растворителей, находящихся в нижележащих слоях. Поэтому сушка ведется ступенчато: в начальный период (при интенсивном испарении растворителя) при температуре (60–100) °С в течении 10-15 минут, затем при температуре (200–250) °С в течении 30-60 минут. Скорость отверждения покрытий зависит от исходного состава пленкообразующего раствора, количества наполнителя и толщины покрытия.

Контроль толщины полученных композиционных покрытий проводили с использованием толщиномера SEM dt-156, который предназначен для неразрушающего измерения толщины покрытий на изделиях из чёрных металлов (по принципу магнитной индукции) или цветных металлов (по принципу вихревых токов). Установлено, что толщина полученных композиционных покрытий варьируется от 10 до 45 мкм и зависит от состава, типа и концентрации вводимых оксидов.

Наибольшей толщиной обладают покрытия на основе соединений тетраэтилоортосиликата и метилтриэтоксисилана в среднем их толщина составляет ≈ 30 мкм, это связано с более высокой вязкостью по сравнению с растворами на основе циркония и титана, что позволяет методом распыления формировать более толстые слои. Покрытия из золь на основе циркония и титана в среднем имеют толщину $\approx 12,5$ мкм. Покрытия содержащие порошки на основе оксидов хрома, никеля и кобальта, при одинаковой концентрации имеют схожую толщину, что связано с одинаковым размером частиц ≈ 3 мкм. Композиционные покрытия с оксидом титана имеют наименьшую толщину в среднем 23 мкм, это связано с малым размером частиц (0,5-1 мкм) и их плотной упаковкой при распылении на подложке. При увеличении концентрации порошка оксида титана толщина покрытий увеличивается с 10 мкм (при концентрации 10 масс.%) до 28 мкм (при концентрации 40 масс.%). Таким образом повышая концентрацию порошка в 4 раза, мы наблюдаем увеличение толщины получаемых покрытий в 2,5 раза и заметное ухудшение их качества.

Испытание адгезионных свойств проводили, руководствуясь ГОСТ 31149-2014 «Определение адгезии методом решетчатого надреза». Результаты показывают, что все полученные покрытия имеют самый высокий класс адгезии. Покрытия на основе SiO_2 , содержащие оксиды металлов, имеют самый высокий класс адгезии согласно ГОСТ 31149-2014 – Класс 0 (края надрезов полностью гладкие; сегменты нарезанной решетки не отслоились). Покрытия, на основе соединений циркония и титана имеют класс адгезии – 1 (отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов; площадь отслоений превышает 5% площади решетки). Стоит отметить, что увеличение концентрации порошка оксида титана приводит к ухудшению адгезионных свойств, при увеличении концентрации до 40 масс.% класс адгезии уменьшается до второго (площадь отслоений немного превышает 5 %, но не более 15 % площади решетки) и росту хрупкости получаемых покрытий.

Для определения механической прочности композиционных покрытий использовали метод истирания. Это ближе к реальным условиям эксплуатации разнообразных изделий на основе металлов с покрытиями. Прочность композиционных покрытий определялась методом истирания резиновым наконечником, изготовленным из пищевой резины средней плотности (П-С), через батистовую прокладку при следующих параметрах: частота вращения 100 об/мин, нагрузка на наконечник 200 г, расстояние от оси вращения 5 мм, максимальное число циклов 6000. По результатам исследования установлено, что все полученные покрытия, за исключением покрытий на основе соединений титана содержащих более 30 масс.% оксида титана, имеют высокую механическую стойкостью к истиранию (6000 циклов истирания).

1. Коваленко Д.Л. и др. Исследование структурно-механических свойств защитных золь-гель покрытий на основе оксидов Si, Ti, Zr и их комплексов // Проблемы физики, математики и техники, 2018. №4 (37). С.21-24.

2. Павлова-Веревкина О.Б., Политова Е.Д., Назаров В.В. Влияние условий образования на дисперсность гидрозолей диоксида титана // Коллоидный журнал, 1999. Т.61, № 3. С. 389-392.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор T23B-009 от 01.02.2023) и фонда Вьетнамской академии наук и технологий (проект QTBY01.08/23-24).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ГЕЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕОЛИТА БЕТА

Вострикова В.Д.^{1,2}, Неизвестная С.В.¹, Бразовская Е.Ю.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
vostrikova02@yandex.ru

Цеолит Beta является коммерчески значимым материалом для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности благодаря своей большой площади поверхности, регулируемой кислотностью, а также высокой термической и гидротермальной стабильности. Он используется как катализатор в широком спектре процессов, включая производство энергии, защиту окружающей среды, переработку биомассы и нефтехимические процессы. Однако традиционный синтез цеолита Beta с использованием органических молекул как структурно-образующих агентов (OSDA), увеличивает затраты производства и энергии, а также негативно сказывается на окружающей среде при удалении OSDA после синтеза. Поэтому разработка новых способов синтеза цеолита Beta привлекла большое внимание.

Ранее был разработан метод синтеза цеолита Beta без использования OSDA, вместо этого использовались затравки кристаллического цеолита Beta для облегчения процесса кристаллизации [1]. Этот подход привлек внимание промышленности и дал импульс дальнейшим исследованиям для понимания механизма кристаллизации и характеристик продукта. Однако одной из характерных особенностей цеолита Beta, не содержащего OSDA, является его низкий силикатный модуль Si/Al, что препятствует его использованию для каталитических применений, требующих кислотности Бренстеда. В связи с этим целью работы является изучение влияния состава алюмосиликатного геля цеолита Beta, а именно изменение количества, добавляемого структурно-образующего агента на физико-химические, пористые и сорбционные характеристики, а также на свойства поверхности исследуемых образцов.

В гидротермальных условиях были получены образцы цеолита Beta состава $3\text{Na}_2\text{O}:6,25/x(\text{TEA})_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}$, где $x=0, 1, 2, 3$. Образцы были изучены методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и ИК-спектроскопии с использованием адсорбированного пиридина. Результаты рентгенофазового анализа и исследования морфологии образцов показывают возможность синтеза хорошо закристаллизованного цеолита Beta со средним диаметром частиц 200–300 нм (рис.1).

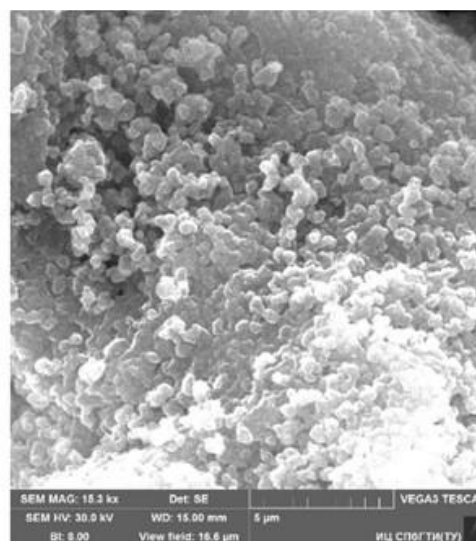
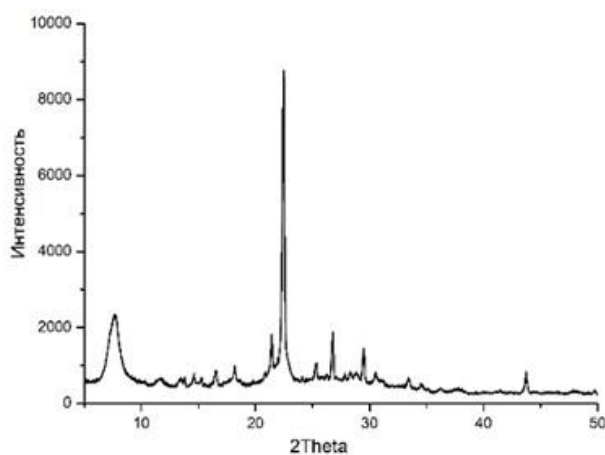


Рисунок 1. Рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия образца цеолита Beta с уменьшенным содержанием OSDA на 75 %

1. Xie B.; Song J.; Ren L.; Ji Y.; Li J.; Xiao F.-S. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 4533–4535.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ВАКУУМНО-КОМПРЕССИОННЫМ МЕТОДОМ

Гайшун В.Е.¹, Косенок Я.А.¹, Семченко А.В.¹, Тюленкова О.И.¹, Шилова О.А.², Кузьмин В.Г.³,
Лебедев А.С.⁴, Рыжков В.М.⁴, Манин Ю.А.⁵

¹УО «Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины», Гомель, Беларусь

²НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия

³ООО НПК «КРИН», Кыштым, Челябинская область, Россия

⁴Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Миасс, Челябинская область, Россия

⁵ЗАО Карьер «Гора Хрустальная», Екатеринбург, Россия
vgashun@gsu.by

В настоящее время исходными материалами для получения высокочистого кварцевого стекла, используемого для вытяжки оптических волокон, в качестве фотошаблонов, приборных окон, светофильтров, трубок и других изделий, являются: природные виды кварца (горный хрусталь и его разновидности, жильный кварц и т.д.), искусственные кристаллы кварца, выращенные гидротермальным способом в автоклавах, тетрагидрид кремния и др. [1-3]. При использовании природного кварца и искусственных кристаллов они дробятся, промываются в смеси соляной и азотной кислот на основе деионизованной воды, где с поверхности удаляются неорганические загрязнения, при этом сама двуокись кремния не растворима в этих кислотах. Полученные куски перебирают, удаляя частицы, содержащие различные включения, после чего истирают до рабочей фракции (0,1-0,4 мм) и проводят селективную флотацию для получения максимальной чистоты материала. Из полученной крупки наплавливают блоки стекла при температуре 1950 °С. Полученные образцы кварцевого стекла часто содержат большое количество примесей переходных металлов, пузырей и свилей [3].

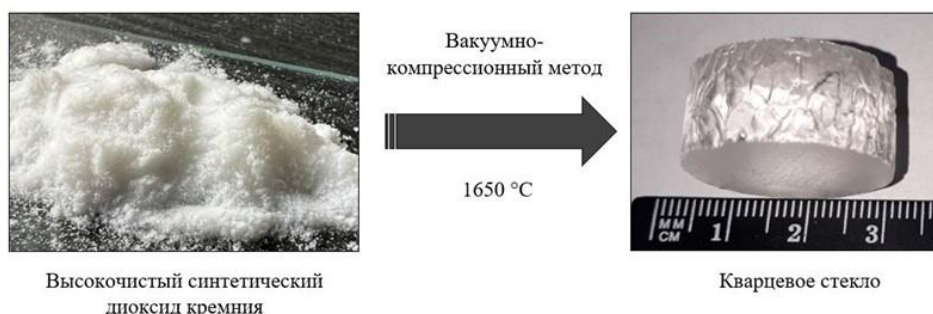
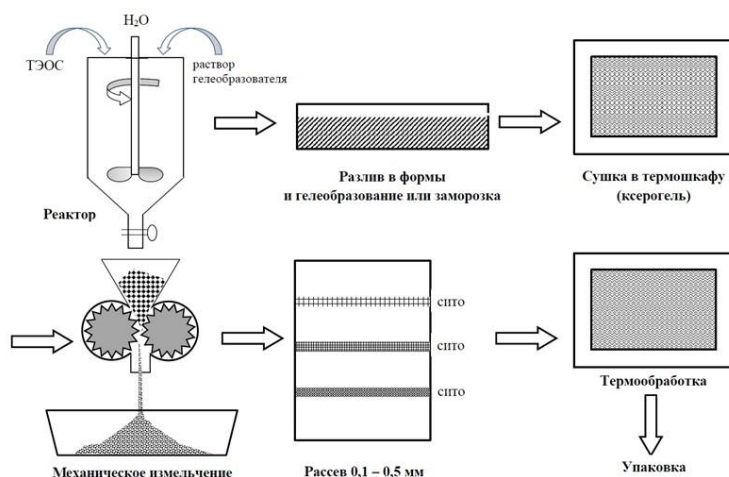
Возможностью управлять параметрами неорганических материалов на микро- и наноразмерном уровнях обладают коллоидно-химические процессы, в частности, самоорганизующийся процесс превращения золя в гель, а далее в формованное твердое тело (монолит, сферический порошок, пленку или волокно). Основные преимущества золь-гель метода сводятся к возможности получения стеклообразных материалов более высокой чистоты и гомогенности в формованном виде, т. е. в виде заготовки, близкой по размерам к готовому изделию («рациональной» заготовки), с более низкими температурами их переработки по сравнению с существующими [4].

Золь-гель технология позволяет получать высокочистый синтетический диоксид кремния из металлоорганических соединений кремния высокой степени чистоты минуя стадии обогащения и флотации при относительно низких температурах (1000 – 1200 °С). Методика синтеза СДК включает приготовление синтетического диоксида кремния из металлоорганических соединений кремния, предварительную термообработку СДК по схеме: нагрев до 200 °С выдержка 1 час, 650°С – 2 часа, 1000-1200 °С – 2 часа. Процесс получения СДК приведен на схеме (рис. 1).

Характеристики полученного синтетического диоксида кремния:

- размер зерна – 0,1-0,5 мкм;
- концентрация ОН-групп – 50-300 ppm;
- содержание примесей щелочных и переходных элементов – менее 0,01 ppm.

Далее проводился наплав СДК в вакуумно-компрессионной печи при температуре 1650 °С с последующей компрессией при давлении 25 атм. Наплав производился в одну садку в тиглях, представляющих собой стаканы из кварцевого стекла, обернутые в молибденовую фольгу, которая выполняет роль формообразователя. Из полученных блоков были изготовлены плоскопараллельные полированные образцы для определения оптических свойств. Полученные образцы СДК и прозрачного кварцевого стекла представлены на рисунке 2.



Благодаря превосходным оптическим, физико-механическим и химическим свойствам такое кварцевое стекло может найти применение в оптике, микроэлектронике в качестве фотошаблонов, заготовок для вытяжки оптического волокна, подложек СВЧ-микросхем, дисплеев ЖК экранов, приборных окон, светофильтров с селективным поглощением светового излучения по широкому диапазону длин волн и др.

1. Gurav J.L., Jung I.-K., Park H.-H., Kang E.S., Nadargi D.Y. Silica aerogel: Synthesis and applications // J. Nanomater. 2010. Vol. 24. 11 p.
2. Lee J.E., Lee N., Kim T., Kim J., Hyeon T. Acc. Multifunctional mesoporous silica nanocomposite nanoparticles for theranostic applications // Chem. Res. 2011. Vol. 44. P. 893–902.
3. Иванов Г.А., Первадчук В.П. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон: учеб. пособие. Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. 2011. 171 с.
4. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель: Гомель: Учреждение образования «ГГТУ им. П.О. Сухого», 2002. 210 с.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК МАГНИЯ И НИКЕЛЯ ОКСИДАМИ ХРОМА И КОБАЛЬТА

Гатина Э.Н., Быстревский И.Д.

НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия
gatina.en@iscras.ru

В работе рассматривается метод синтеза нанотрубок с локализованными в структуре или межслоевом пространстве металлами хрома и кобальта в оксидных системах $MgO(NiO)-SiO_2-H_2O$. Ранее проводились работы по введению различных d-элементов (Ti, Ni, Co, Fe) в гидросиликатную матрицу. Данные по введению ионов хрома в структуру гидросиликатов на данный момент практически отсутствуют, известна работа по исследованию адсорбции Cr (III) магнитными хризотилловыми нанотрубками состава $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ [1]. Ранее научными коллективами [2, 3] были получены кобальтсодержащие гидросиликаты составов $Co_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Co_3Si_2O_5(OH)_4$. Использование силиката кобальта и оксида кобальта в щелочной среде позволил получить нанотрубки до 1.5 мкм [2].

На дифрактограмме синтезированных образцов сохраняются все рефлексы хризотила и пекораита, что свидетельствует об отсутствии деструкции нанотрубок при обработке их раствором щелочи при добавках оксидов кобальта и хрома: температура 350 °С и 400 °С. Связи хрома и кобальта с магнием/никелем/кремнием, а также формирования силикатов хрома и кобальта не зафиксировано. Установлено, что в системах NiO-SiO₂-Cr₂O₃(Co₂O₃)-H₂O происходит формирование нанотрубчатого Ni₃Si₂O₅(OH)₄ и фазы пластин слоистого Ni-монтмориллонита.

В результате микроскопического анализа были получены микрофотографии (рис.1 а), на которых изображены нанотрубки Mg₃Si₂O₅(OH)₄ длиной от 40 до 600 нм, пустым наноканалом и затемнениями в «стенках» нанотрубок. На микрофотографиях с Ni-гидросиликатом наблюдается больший разброс по длине (от 40 нм до 1 мкм) и диаметру (от 10 до 60 нм) нанотрубок и нанопластин (рис. 1 б). Количество наночастиц оксида хрома (III) Cr₂O₃ при образовании Mg-гидросиликатов заметно меньше, чем у Ni-гидросиликатов, что подтверждают результаты РФА. Наличие ионов хрома в структуре нанотрубки было установлено по энергодисперсионному спектру, снятому от единичной трубки.

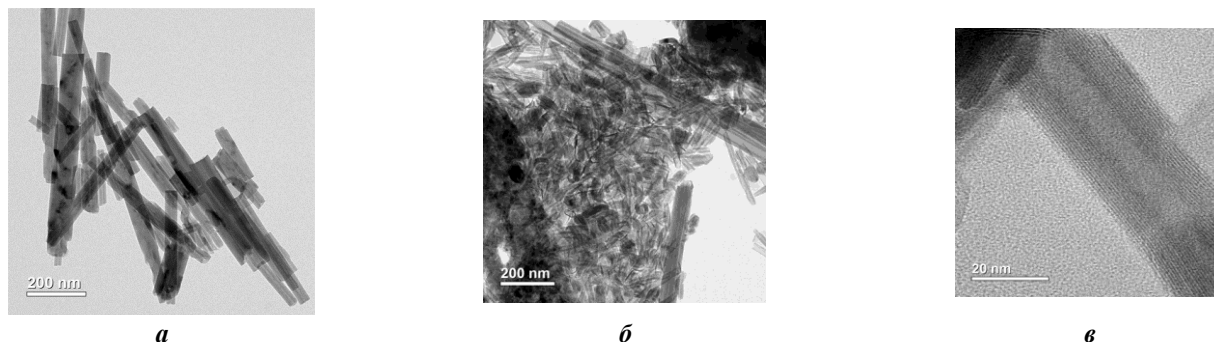


Рисунок 1. Микрофотографии нанотрубок синтезированных при температуре 350°С с добавкой Cr₂O₃ состава хризотила Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (а), состава Ni₃Si₂O₅(OH)₄ (б), изображение многослойной нанотрубки (в)

1. Shaoming Y. Long Z., Yajun W., Xiguang L., Lianchi X., Leilei C. Synthesis of magnetic chrysotile nanotubes for adsorption of Pb(II), Cd (II) and Cr(III) ions from aqueous solution // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2015. 3. P.752-762.

2. Korytkova E.N., Pivovarova L.N. Hydrothermal synthesis of nanotubes based on (Mg,Fe,Co,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ hydrosilicates // Glas. Phys. Chem. 2010. 36 (1). P. 53-60.

3. Храпова Е.К., Козлов Д.А., Красилин А.А. Гидротермальный синтез гидросиликатных наносвитков состава (Mg_{1-x}Co_x)₃Si₂O₅(OH)₄ в растворе Na₂SO₃ // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 6.С. 770-781.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН № 1023032900322-9-1.4.3.

ВЫБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ФУНГИСТАТИЧЕСКОГО И БИОСТАТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЗАЩИТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Глебова И.Б.¹, Власов Д.Ю.², Демидов В.Н.¹, Орлова М.И.³, Краснов К.А.⁴, Мыльникова А.Ю.¹, Шилова О.А.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский научный центр РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴Научно-клинический центр токсикологии им. академика С.Н. Голикова Федерального медико-биологического агентства, Санкт-Петербург, Россия

iraglebova@mail.ru

Проблема разработки экологически безопасных, эффективных покрытий (ПК) для защиты плавательных средств, прибрежных сооружений и других поверхностей от биодеградации на воздухе и биообрастания в пресной и морской среде не теряет своей актуальности. В продолжении наших исследований в этом направлении были созданы ПК на основе виниловых сополимеров (ВП) [1], содержащие в качестве биоцидной добавки альгинат полигексаметиленгуанидина, модифицированного гидразином (АПГ) [2]. Последний вводился в лакокрасочную композицию в разной концентрации, в среде растворителя диметилформамида под воздействием ультразвука (УЗ) и

без него. Эти ПК были исследованы на стойкость к воздействию плесневых грибов. В испытание были включены два вида микромицетов: *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum*. Для размещения тестируемых ПК была использована влажная камера. В качестве источника питания для микромицетов была взята жидкая среда Чапека-Докса. Наилучший результат фунгистатического действия получен на трех покрытиях: ВП + 10% АПГ, ВП + 5% АПГ (УЗ), ВП + 10% АПГ (УЗ). В указанных вариантах ПК обладают максимальной биостойкостью (0 баллов по ГОСТ 9.048-89), во всех вариантах испытаний.

По методике, разработанной в СПбНЦ РАН, было осуществлено двухступенчатое экспресс-тестирование ПК на биологическую активность по отношению к биообрастателям. Помимо ПК, указанных выше, в этих экспериментах участвовали ПК на основе тех же лакокрасочных композиций, в которые были внесены комплексы Mn(II) и Zn(II) с фармакофорными п-гетероциклическими лигандами [3], как отдельно, так и совместно с АПГ. Экспресс-тестирование ПК проводилось в лабораторных условиях – оценка токсичности на наличие биоцидного или биостатического эффекта; и в натуральных условиях – эффективность противообрастающего действия. Эксперимент был продолжен в натуральных условиях: ПК были помещены на экспозицию в водоёме-охладителе Калининской атомной станции и находились там под периодическим контролем почти 1 год.

Все тестируемые ПК как по результатам лабораторных, так и натуральных исследований обладали коррозионной стойкостью, проявили биостатическое действие по отношению к биообрастателям и показали высокую противообрастающую активность, особенно ПК на с биоцидом АПГ – 95 баллов из 100.

1. Пат. RU 2606777. Лакокрасочная композиция для защиты подводных поверхностей от биообрастателей /Шилова О.А., Раилкин А.И., Ефимова Л.Н., Шевченко В.Я./ заявл. 2015.04.10; опубл. 10.01.2017 – Бюл. № 1.

2. Пат. RU 2422137 Способ получения биоцидного полигуанидина и биоцидный полигуанидин /Тец В.В., Тец Г.В., Краснов К.А./ заявл. 2009.10.08; опубл. 2011.06.27. – Бюл. № 18.

3. Демидов В.Н. Электрон-избыточные 1,10-фенантроцианиновые комплексы d-элементов: закономерности образования, спектральные свойства, структурно-термодинамическое подобие. Автореф. дисс. д.хим.н., СПб, СПб ГТИ (ТУ), 2010.

РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Голубева Н.К.^{1,2}, Кочина Т.А.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
ngolubeva99@yandex.ru

Лакокрасочные покрытия представляют собой экономичное и эффективное решение для борьбы с морским биологическим обрастанием. Однако их применение ограничено проблемами долговечности и токсичности. Возросший международный запрет на применение токсичных биоцидных красок стимулирует исследователей отказываться от сильно ядовитых, высокотоксичных компонентов, входящих в состав покрытий.

В связи с этим, цель данного исследования - разработка и совершенствование технологий получения гибридных экологически безопасных защитных покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы высокой стойкостью к атмосферной и биокоррозии. Методом химической модификации был синтезирован ряд гибридных связующих на основе эпоксидной матрицы (EP), модифицированной метилендифенилдиизоционатом (MDI) и полидиметилсилоксановым каучуком (PDMS).

На первой стадии эпоксидную смолу модифицировали с помощью MDI в количестве 5,7 или 10 мас.%. Гидроксильные группы -OH, присутствующие в эпоксидной матрице, взаимодействуют с изоционатными группами -N=C=O MDI с образованием уретановых групп. На следующей стадии полученную эпоксидно-уретановую смолу EP-MDI модифицировали с помощью низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука (5, 10, или 15 мас.%). Для образования единой сшитой структуры и повышения совместимости между эпоксидным олигомером и кремнийорганическим каучуком смолу предварительно модифицировали с помощью аминопропилтриэтоксисилана (APTES). Реагируя с

эпоксидной группой, АРТЕS инициирует сшивку эпоксиуретановой смолы с PDMS.

Взаимодействие между эпоксидной смолой, MDIи PDMS было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии.

Для повышения антикоррозионных свойств синтезированных связующих EP-*n*MDI-*m*PDMS (*n*=5, 7, 10; *m* =5, 10, 15) в их состав были введены экологически безопасные наполнители (слюда-мусковит, TiO₂). Составы отверждали с помощью изофорондиамин в течение трех часов при 80 °С и исследовали физико-механические свойства покрытий. Практически все покрытия характеризуются высокой адгезией к металлической подложке (1-2 балла). Наилучшие значения прочности при ударе (от 35 до 45 см)показали покрытия с массовым соотношением MDI:PDMS, равным 5:15, 7:10, 7:15 и 10:10.Наиболее выраженный гидрофобный характер показали составы 7:5 (91°), 7:10 (93 °), 7:15,10:5, 10:10 (96 °), 10:15(93°).

Для исследования противообрастающих свойств покрытий, был выбран состав EP-10MDI-10PDMS. Дополнительно в состав покрытия был введен комплекс экологически безопасных биоцидов в количестве 15 мас.%, ранее разработанных в ИХС РАН. Все биоциды представляли собой комплексы триэтанолamina с хлоридами Co(II) и Cu(II), с цинаматом Co(II), бензоатом Zn(II).

Текстолитовые пластины с нанесенными составами были исследованы на противообрастающие свойства на морском испытательном стенде МНИИС Дам Бай. После 30 и 76 суток экспозиции в Южно-Китайском море, был проведен осмотр образцов. Спустя 30 суток экспозиции на пластинах наблюдалось образование био пленки, которая с течением времени активно развивалась, увеличивая площадь микрообрастания. Наименьшую площадь заселения продемонстрировал состав, содержащий 15 мас.% биоцидов, что можно связать с синергетическим действием биоцидов и скользящей гидрофобной поверхностью. В настоящее время испытания продолжаются.

ФОРМИРОВАНИЕ СМЕКТОГЕННОГО МЕЗОМОРФИЗМА У ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ АДАМАНТАНА

Горбачев С.А.^{1,2}, Зуев В.В.¹

¹Университет ИТМО, Санкт Петербург, Россия

²Военно-медицинская академия им. С.М.Кирова, Санкт Петербург, Россия
stas89755@mail.ru

В условиях бурного развития информационных технологий большое внимание отводится созданию новых материалов для передачи и хранения информации. Основным классом таких материалов являются жидкокристаллические (ЖК) соединения. Оптимизация свойств этих материалов для применения в оптоэлектронике – важная задача, обусловленная созданием сырьевой базы для промышленности в Российской Федерации. Синтез ЖК-олигомеров в соответствии с теоретическим рассмотрением Flory позволяет моделировать конформационное поведение сложноустроенных ЖК-полимеров [1].

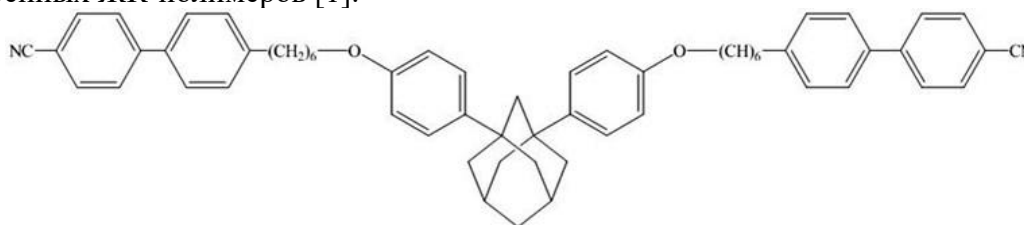


Рисунок 1. Жидкокристаллический олигомер на основе адамантана

В данной работе был получен новый набор ЖК-олигомеров на основе производных адамантана, в котором в качестве мезогенных фрагментов были использованы дигидроксибифенил и гидроксицианобифенил. Использование адамантана в качестве центрального звена позволяет задавать определенную ориентацию полученных соединений в пространстве. Подобный подход приводит к формированию жидкокристаллического состояния, которое возникает благодаря создаваемой структуры и дипольной архитектуры полученных соединений [2]. Мезоморфные свойства и структуры были исследованы в ходе ИК, ЯМР, ДСК и поляризационной оптической микроскопии.

Было выявлено, что формирование жидкокристаллического состояния обусловлено структурными особенностями полученных ЖК-олигомеров.

1. Zuev V.V., Gorbachev S., Ostanin S.A., Pikhurov D.V. Liquid crystalline oligomers with a central core unit containing urethane groups // *Liquid Crystals*. 2022. Vol. 49. No. 11. 1466 – 1474

2. Tsai C.W., Wu K.H., Yang C.C., Wang G.P. Adamantane-based epoxy resin and siloxane-modified adamantane-based epoxy resin: Characterization of thermal, dielectric and optical properties // *Reactive and Functional Polymers*. 2015. V. 91–92. 11–18 pp.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МАГНИТО-КАЛОРИЧЕСКИХ И МАГНИТО-МЕХАНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПНИКТИДОВ МАРГАНЦА

Гурбанович А.В.¹, Гурбанович А.В.¹, Митюк В.И.¹, Барайшук С.М.², Ткаченко Т.М.², Головчан А.В.³, Вальков В.И.³, Аникеев С.Г.⁴

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, ДНР, Россия

⁴Томский государственный университет, Томск, Россия

mitsiuk@physics.by

В результате практической деятельности человека происходит истощение ископаемых энергоресурсов, в связи с чем актуальной является задача не только поиска новых альтернативных источников энергии, но также задача энергосбережения. Одним из путей ее решения является контроль температурных режимов энергоемких технологических процессов с использованием термодатчиков. Существует большое число магнитных материалов, пригодных для изготовления магнито-калорических и магнито-механических устройств. К числу таких материалов относятся и соединения переходных металлов с элементами III-IV групп периодической системы, имеющие кристаллическую структуру типа Cu_2Sb и широкий спектр магнитных свойств [1].

В работе была поставлена задача синтеза антимолибдита марганца MnZnSb с замещением марганца на атомы никеля и кобальта, и исследования магнитных свойств полученных материалов с целью выявления перспектив их практического применения.

В основу технологической методики получения сплавов на основе MnZnSb со структурой типа Cu_2Sb положена апробированная ранее технология синтеза изоструктурных твердых растворов на основе Mn_2Sb , оптимизированная в процессе экспериментов. Интерметаллический сплав MnZnSb обладает тетрагональной сингонией с кристаллической структурой типа Cu_2Sb (пространственная группа $P4/nmm$). Пик теплоемкости для MnZnSb наблюдается при температуре 305 К и составляет $C_p \approx 20$ Кал/моль·К. Температура перехода из ферромагнитного в неупорядоченное состояние, определенная по результатам измерения намагниченности в магнитном поле напряженностью 16 кЭ составляет 302 К. Более поздние результаты дают несколько более высокую температуру перехода «магнитный порядок-магнитный беспорядок» $T_c=320$ К. Магнитное фазовое превращение в MnZnSb в магнитном поле 8,6 кЭ сопровождается достаточно резким изменением удельной намагниченности.

По апробированной ранее на незамещенных образцах Mn_2Sb технологии [2-3] нами была предпринята попытка получения непрерывных рядов твердых растворов в системах $\text{Mn}(\text{Co})\text{ZnSb}$ и $\text{Mn}(\text{Ni})\text{ZnSb}$. Рентгенографический анализ показал, что однофазные образцы в пределах тетрагональной фазы типа Cu_2Sb возможны только при незначительном содержании замещающих компонент ~ 10 ат.%. Более высокие содержания замещающих компонент приводят к появлению на рентгенограмме, соответствующей структуре типа Cu_2Sb , дополнительного малоинтенсивного пика. Таким образом синтезированы твердые растворы $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{ZnSb}$, $0 < x \leq 0.1$ и $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZnSb}$, $0 < x \leq 0.1$. Проведенные магнитные исследования показали, что частичное замещение марганца на никель и кобальт снижает величину удельной намагниченности образцов.

1. Franco V., Blazquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramirez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // *Progress in Materials Science*. 2018. V. 93. P. 112–232.

2. Ryzhkovskii V.M., Mitsiuk V.I. Inhomogeneous magnetic states in $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) solid solutions // *Inorganic Materials*. 2010. V. 46. №. 6. P. 581-586.

3. Pankratov N.Yu., Mitsiuk V.I., Ryzhkovski V.M., Nikitin S.A. Direct measurement of the magnetocaloric effect in MnZnSb intermetallic compound // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. V. 470. P. 46-49.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА СТРУКТУРУ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА

Додина Е.П.¹, Ольхов А.А.^{1,2}, Тертышная Ю.В.^{1,2}, Карпова С.Г.¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия
ekaterina_dodina@mail.ru

Поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) и поливинилпирролидон (ПВП) находят в настоящее время широкое применение в медицине, биотехнологии, тканевой инженерии, травматологии, ортопедии, упаковке и др. [1, 2]. Эти полимеры обладают уникальным комплексом функциональных свойств: биосовместимостью, биodeградацией в природе и живых системах, термопластичностью, высокими физико-механическими параметрами [3, 4]. На основе смеси полимеров разного процентного состава были получены волокнистые нетканые материалы. Формовочные растворы готовили из биоразлагаемого полимера поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ, серии 16F (BIOMER®, Германия, с молекулярной массой 206 кДа, плотностью 1,248 г/см³) и поливинилпирролидона (ПВП, «Sigma», Англия, с молекулярной массой 300 кДа, плотностью 1,2 г/см³). Волокна получали методом электроформования с помощью однокapиллярной установки (Москва, ИБХФ РАН) [5].

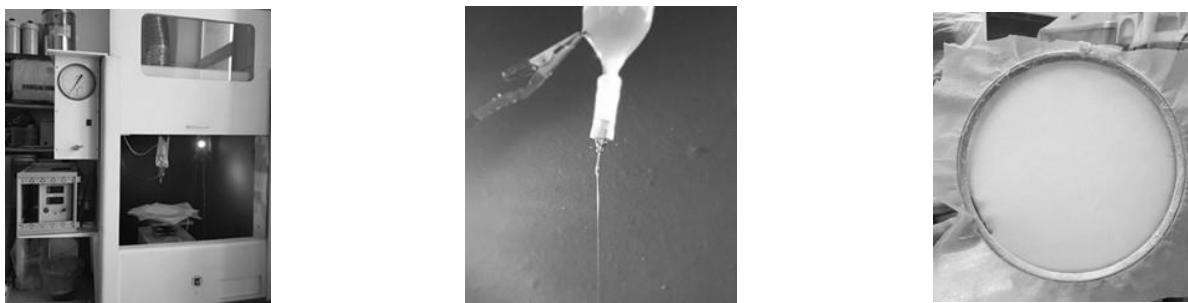


Рисунок 1. Общий вид установки электроформования, вид капилляра установки электроформования, образец волокнистого материала

Морфологию волокон изучали с помощью конфокального микроскопа OlympusLext OLS4100. Определен средний диаметр волокон: 3-7 мкм. На рисунке 2 приведены микрофотографии волокнистых образцов ПГБ-ПВП, на которых заметны утолщения в волокнах с малым содержанием поливинилпирролидона.

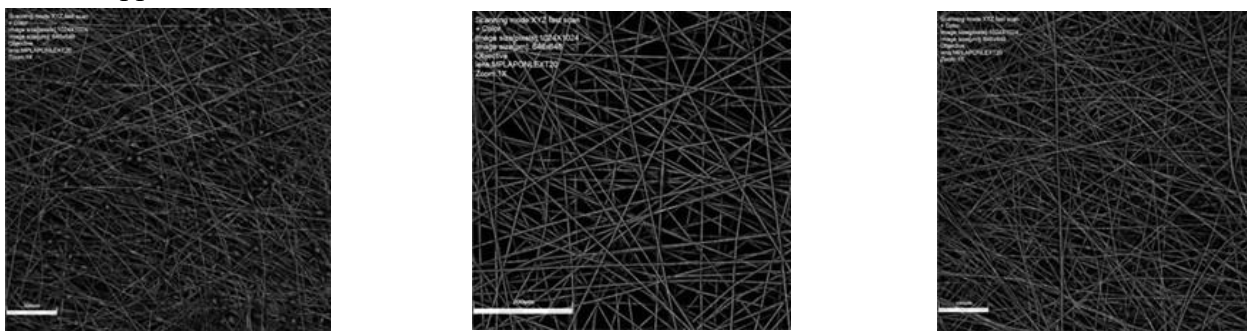


Рисунок 2. Микрофотографии волокон ПГБ -ПВП состава: 95-5, 65-35, 0-100, мас. %

Влияние состава на структурные и динамические характеристики проводили с помощью термических (ДСК) и спектральных (ЭПР) методов. ЭПР-спектры (X-диапазона) регистрировали на автоматизированном спектрометре ЭПР-В (Институт химической физики РАН. В качестве спинового зонда использовали стабильный нитроксильный радикал TEMPO. Радикал вводили в волокна из газовой фазы при температуре 60°C в течение часа. Концентрацию радикала в полимере определяли путем интегрирования спектров ЭПР, эталоном служил вакуумированный раствор TEMPO в CCl₄ с концентрацией радикала ~1·10⁻³ моль/л. Времена корреляции вращения зонда τ в области быстрых вращений находили из спектров ЭПР.

Теплофизические характеристики образцов до и после озонирования изучали методом ДСК на приборе DSC 214 Polyma NETZSCH (Германия) при скорости нагрева 10 градусов в минуту. Навеска полимера составляла 7-8 мг. Анализ термограмм плавления показал, что введение ПВП в матрицу ПГБ существенно не влияет на температуру плавления поли-3-гидроксibuтирата, величина которой

составляет 174-176 °С. Степень кристалличности, рассчитанная по величине энтальпии плавления, у ПГБ практически не изменяется, а при добавлении ПВП наблюдается тенденция к уменьшению.

1. McAdam B. et al. Production of polyhydroxybutyrate (PHB) and factors impacting its chemical and mechanical characteristics // Polymers. 2020. Т. 12. №. 12. С. 2908. <https://doi.org/10.3390/polym12122908>.

2. Teodorescu M., Bercea M. Poly(vinylpyrrolidone) - A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2015. Vol. 54. Iss. 9. P. 923-943.

3. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Varyan I.A., Tcherdyntsev V.V., Zadorozhnyy M.Y., Medvedeva E.V. Promising Agromaterials Based on Biodegradable Polymers: Polylactide and Poly-3-Hydroxybutyrate // Polymers. 2023. 15. 1029.

4. Kurakula M., Koteswara Rao G.S.N. Moving polyvinyl pyrrolidone electrospun nanofibers and bioprinted scaffolds toward multidisciplinary biomedical applications. // Eur. Polym. J. 2020, 136, 109919.

5. Karpova S.G.; Ol'khov A.A.; Zhul'kina A.L.; Popov A.A.; and Iordanskii A.L. Nonwoven Materials Based on Electrospun Ultrathin Fibers of Poly(3-hydroxy-butyrate) and Complex Tin Chloride–Porphyrin // Polymer Science, Series A, 2021, 63 (4), 369–381.

ПОЛИМЕРЫ-НОСИТЕЛИ ИНСУЛИНОМИМЕТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ

Дубров Е.Н., Меркушева С.С., Иванов А.Г.

НИЦ «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений,

Санкт-Петербург, Россия

evgonij@gmail.com

Сахарный диабет (СД) – нарушение обмена веществ, сопровождающееся хронической гипергликемией, вызванной нарушением выработки инсулина организмом или неспособностью клеток реагировать на инсулин. Число больных диабетом постоянно растет, а используемые в настоящий момент препараты имеют ряд недостатков, часто ограничивающих их применение, что приводит к необходимости поиска новых лекарственных средств для коррекции и лечения СД.

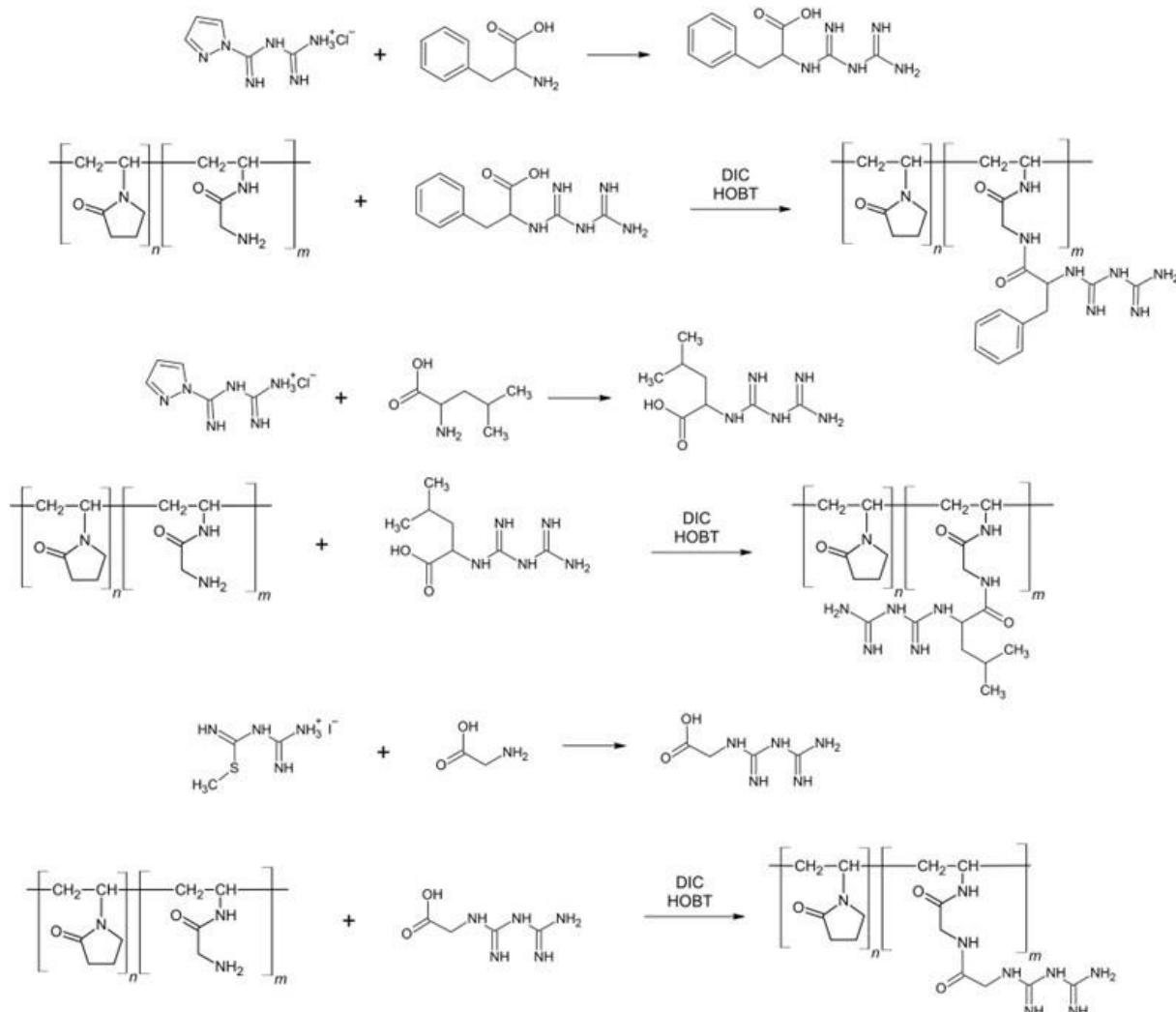


Рисунок 1. Синтез макромолекулярных лигандов

Соединения ванадия обладают потенциалом усиливать реакцию периферических тканей на инсулин, что может быть полезно в лечении сахарного диабета. Существенным недостатком низкомолекулярных комплексов ванадия является их токсичность и относительно низкая биодоступность вследствие низкой адсорбции в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ). Использование макромолекул в качестве системы доставки позволит контролировать высвобождение ванадия в необходимой концентрации в течение заданного промежутка времени, пролонгировать действие и снизить токсичность за счет уменьшения терапевтической дозы.

Бигуаниды выбраны в качестве лигандов, поскольку сами по себе проявляют гипогликемическую активность, и, в случае комплекса с ванадием, может наблюдаться синергетический эффект. Высвобождение низкомолекулярных комплексов реализуется за счет ферментативного гидролиза амидной связи в присутствии пепсина и химотрипсина.

В работе синтезированы полимеры-носители на основе сополимеров N-винилпирролидона с 2-амино-N-винилацетамидом, модифицированных бигуанидными производными аминокислот – N'-(карбамимидоилкарбамимидамидо)уксусной кислотой, 2-(N'-карбамимидоилкарбамимидамидо)-3-фенилпропановой кислотой и 2-(N'-карбамимидоилкарбамимидамидо)-4-метилпентановой кислотой, а так же комплексы ванадия(IV) на их основе. Структура полученных соединений доказана методами ИК-, УФ- и ¹H ЯМР спектроскопии. Исследование высвобождения низкомолекулярных комплексов проводилось в присутствии пепсина и химотрипсина.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА БИОАКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ CU/AG/CU₂O

Евдокимова А.В.¹, Шибеева В.Д.¹, Алексеева О.В.¹, Агафонов А.В.¹, Вохидова Н.Р.²

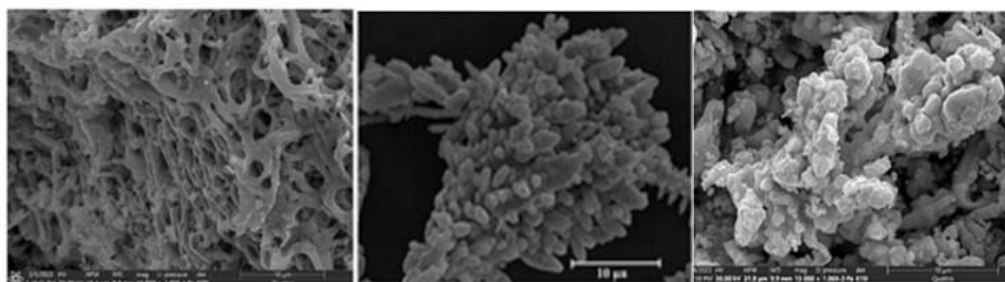
¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Институт химии и физики полимеров Академии наук, Ташкент, Узбекистан
ava@isc-ras.ru

Получение разнообразных нанокомпозитов на основе металлических наночастиц с регулируемыми физико-химическими, оптическими, каталитическими, биоактивными и другими функциональными свойствами привлекает особое внимание исследователей. Инновационные материалы на основе наночастиц серебра и меди находят широкое применение в различных отраслях, таких как электроника, оптика, биомедицина, ветеринария, агропромышленный комплекс и другие. Следует отметить, что по сравнению с большим количеством антимикробных исследований наночастиц Ag или Cu в отдельности, количество публикаций, посвященных изучению биологической активности материалов на основе комбинации этих частиц невелико, а эффективность их фунгицидной активности почти не изучена.

Целью данной работы являлась разработка эффективных методов получения нанопорошков Cu₂O/CuO, Cu₂O/Cu и Ag/Cu/Cu₂O, характеристика их физико-химических свойств и поиск путей применения в качестве противогрибковых препаратов.

Нами разработаны подходы для получения материалов Cu₂O/CuO, Cu₂O/Cu Ag/Cu/Cu₂O из растворов, для чего были использованы методы соосаждения, сжигания раствора, восстановления металлов из оксидов в суспензиях под действием аскорбиновой кислоты. Методы XRD, SEM-EDX, FTIR и TG-анализ использовались для характеристики и изучения свойств синтезированных материалов.



Cu₂O/CuO

Cu₂O/Cu
Рисунок 1.

Ag/Cu/Cu₂O

Оценены структура, морфология и элементный состав порошков. Установлено, что pH среды влияет на морфологические параметры наночастиц Ag/Cu/Cu₂O. Проведена проверка фунгицидной активности полученных материалов. Наночастицы, Ag/Cu/Cu₂O синтезированные при pH = 9 и pH = 7, проявили фунгицидную активность, обладали высокой ингибирующей активностью и образовывали зону лизиса размерами 27 и 24 мм соответственно в отношении фитопатогена *Fusarium oxysporium* 280. Полученные результаты важны для разработки препаратов подавления специфических грибковых поражений хлопчатника.

Работа выполнена в рамках госзадания Рег. № НИОКТР 122040500044-4.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ 3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ МЕТАКРИЛАТОМ НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂

Евдокимова Е.Н.^{1,2}, Кочина Т.А.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
ekaterin4-evdokimova@yandex.ru

Разрушение металлических конструкций под действием естественных процессов биообрастания и коррозии является глобальной проблемой и приводит к уменьшению срока их эксплуатации. В настоящее время для решения этой проблемы широко используются различные покрытия на основе эпоксидной матрицы, что обусловлено ее высокими физико-механическими показателями (твердость, адгезия к металлической подложке и др.) [1]. Для повышения коррозионостойкости и устойчивости к биообрастанию в такие покрытия вводят функциональные добавки. Одним из перспективных и экологически безопасных наполнителей для эпоксидных покрытий является диоксид кремния, модифицированный различными функциональными группами. Модификатором может служить полиэтиленгликоль, который приводит к повышению гидрофильности поверхности композиционного материала и покрытий на его основе [2]. Также для модификации поверхности SiO₂ используются различные силаны, например, триметоксивинилсилан [3], которые повышают гидрофобные свойства поверхности наночастиц диоксида кремния и материалов на их основе.

Целью настоящего исследования было получение покрытий на основе атмосферостойкой циклоалифатической эпоксидной матрицы с добавлением модифицированных 3-(триметоксисилил)пропил метакрилатом (МА) наночастиц SiO₂.

На первом этапе работы были получены целевые наночастицы SiO₂-МА [4]. Реакцию взаимодействия МА и SiO₂ проводили в этаноле при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 30 минут. К полученной смеси добавляли 25% раствор аммиака и выдерживали в течение 24 часов. Целевые наночастицы отделяли от раствора центрифугированием, промывали этанолом и сушили при комнатной температуре. Полученные наночастицы SiO₂ были исследованы методами ИК спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На следующем этапе работы модифицированные наночастицы SiO₂-МА были введены в циклоалифатическую эпоксидную матрицу при следующем массовом соотношении ST-3000: SiO₂-МА – 50:50; 60:40; 70:30; 80:20 с целью оценить изменения краевого угла смачивания и физико-механических свойств. Полученные покрытия показали хорошую твердость - показатели варьировались в диапазоне 0,39-0,68 усл. ед. Значения краевого угла смачивания варьировались в узком диапазоне 71-75°.

С целью улучшения физико-механических свойств и исследования влияния на значения краевого угла смачивания в состав покрытия были введены наполнители - слюда-мусковит и диоксид титана. В настоящее время ведутся исследования твердости, адгезии, прочности при ударе и изгибе, а также краевого угла смачивания полученных покрытий.

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. [и др.]. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. СПб.: Профессия. 2008. 560 с.

2. Lin B., Zhou S. Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2017. № 106. P. 145–154.

3. Umair Baig, M. Faizan, M.A. Dastageer, M.A. Gondal. Customization of surface wettability of nano-SiO₂ by coating Trimethoxy(vinyl)silane modifier for oil-water separation: Fabrication of metal-based functional superwetting nanomaterial, characterizations and performance evaluation // *Chemosphere*. 2022. V.308. 136405.

4. Elham Effati, Behzad Pourabbas. One-pot synthesis of sub-50 nm vinyl- and acrylate-modified silica nanoparticles // *Powder Technology*. 2012. № 219. P. 267-283.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗОВАННОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Жижель П.Е., Цыганкова Н.Г., Савицкая Т.А., Гриншпан Д.Д.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

zh-pavel2001@yandex.ru

Научно обоснованная система внесения удобрений в почву является одним из основных факторов повышения урожайности сельскохозяйственных культур, улучшения качества продукции и развития почвенного плодородия. Повсеместно в мире применяют различные удобрения (органические, минеральные, органоминеральные). Однако с течением времени элементы питания, вносимые с удобрениями, потребляются растениями. Возникает необходимость их восполнения и пролонгирования действия [1]. Одним из способов решения данной проблемы является добавление к основному составу удобрения лигнина, природного полимера, содержащегося в древесине.

Возможность использования лигнина в качестве добавки к удобрениям обусловлена тем, что он является одним из источников ароматических компонентов гумусовых веществ. Фенольные соединения играют важную роль в почвообразовании, так как большая часть фенольных соединений в почве присутствует в связанном состоянии, входя в качестве структурных единиц в молекулы гумусовых веществ. Фенольные соединения, содержащиеся в лигнине, оказывают благоприятное воздействие на почвенный слой, увеличивая его плодородие.

Лигнин получают в результате переработки древесины в виде отхода гидролизной промышленности. В Республике Беларусь запасы гидролизного лигнина в отвалах составляют сегодня 4-5 млн. тонн. На ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» по технологии, разработанной в Учреждении БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», по запросам потребителей выпускается гидрофобизованный гидролизный лигнин [2-4].

Нами был проведен вегетационный опыт по изучению эффективности органоминерального удобрения на основе гидрофобизованного гидролизного лигнина. Минеральная составляющая удобрения представляла собой смесь растворов двух солей: гидро- и дигидрофосфата калия. Выбор такого состава был обусловлен тем, что фосфор и калий в данных солях находятся в легко усваиваемых растениями формах. В качестве органической составляющей удобрения мы использовали биоудобрение на основе продуктов жизнедеятельности сельскохозяйственных животных (подстилочный конский навоз), которое содержит все необходимые элементы питания растений [5].

Опыт заключался в выращивании овса обыкновенного в пяти емкостях в лабораторных условиях. В первую была помещена чистая неудобренная почва. Во вторую – почва с минеральной составляющей удобрения (на 100 мл воды 0,5 мл раствора гидро- и дигидрофосфата калия, исходя из средней дозы внесения калиево-фосфорных удобрений 60 кг/га). Третья содержала почву с органической частью удобрения (158,4 г исходя из средней дозы внесения навоза 60 т/га). Четвертая имела следующий состав: почва + органическая часть + лигнин (смешивание конского навоза с гидрофобизованным лигнином проводилось в соотношении 2:1). Пятая отличалась от предыдущей только добавкой минеральной части. Посадка семян овса осуществлялась в два ряда по шестнадцать штук в каждом. Заделка семян при посадке проводилась на одинаковую глубину (1-2 см). Всходы появились на шестой день во всех емкостях. При росте овса соблюдались стандартные агротехнические приемы – своевременный полив и рыхление почвы. В ясные дни посадки предохранялись от прямых солнечных лучей затенением окон. В пасмурные дни – затенение не требовалось. В целом, длительность опыта составила два месяца. В ходе опыта проводилась съемка ростков для визуальной оценки прироста зеленой массы овса.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Результаты вегетационного опыта представлены ниже.

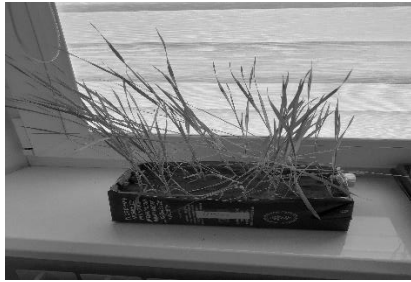


Рисунок 1. Чистая почва



Рисунок 2. Почва + навоз



Рисунок 3. Почва + минеральная часть



Рисунок 4. Почва + навоз + лигнин



Рисунок 5. Почва + минеральная часть + навоз+ лигнин

На основании визуальной оценки прироста зеленой массы овса обыкновенного можно сделать вывод, что гидрофобизованный гидролизный лигнин действительно может использоваться в качестве эффективной добавки к удобрениям (органоминеральным).

1. Шекунова С.Ф., Вильдфлуш И.Р., Лапа В.В., Мишура О.И. и др. Агрохимия и система применения удобрений: учебно-методическое пособие. Горки: БГСХА. 2016 г. 258 с.
2. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины (структура, свойства и реакции). М: Лесная промышленность. 1975.632с.
3. Романчук Н.И. Использование гидролизного лигнина в агроценозах//Аграрный вестник Урала.2008. 5. 47.46-48.
4. Смирнова А.И., Демьянцева Е.Ю. Переработка и применение полимеров. Лигнины: Получение. Свойства. Переработка. Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД. 2021 г. 98 с.
5. Кидин В.В., Торшин С.П. Агрохимия. М: Проспект. 2022 г. 608 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ НИТРАТА ЦИРКОНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Жиренкина Н.В., Поливода Д.О., Карташов В.В.

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
nina_zhirenkina@mail.ru*

Материалы на основе диоксида циркония широко используются для формирования различной функциональной керамики, в частности термобарьерных покрытий, биокерамики, а также электродов и электролитов для высокотемпературных электрохимических устройств [1]. В промышленности одним из самых распространенных методов формования керамических заготовок на основе диоксида циркония является прессование, благодаря возможности получения продукта со стабильными свойствами при низких энергозатратах, высокой производительности и малых потерях материала [2]. Сложной задачей является получение порошков стабилизированного диоксида циркония для формования высокоплотной керамики при пониженной температуре спекания.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

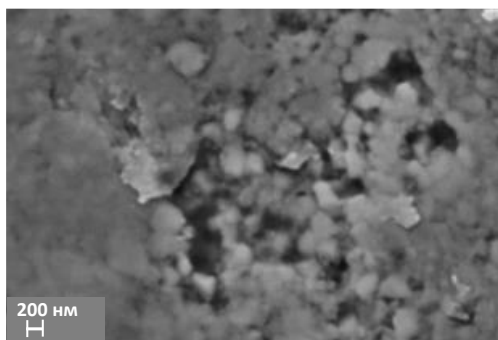
Порошки диоксида циркония получали осаждением гидратированного оксида циркония из раствора оксонитрата циркония аммиаком при заданном значении pH равном 8 (шифр 3YSZ). С целью изучения добавки сульфат-ионов, в раствор оксонитрата циркония добавили серную кислоту в соотношении $Zr/SO_4=1/0,5$, далее проводили осаждение при заданном значении pH равном 8 (шифр 3YSZ-S). Далее полученные гидратированные оксиды подвергали фильтрации, промывке, гидротермальной обработке, сушке, обжигу, помолу в бисерной мельнице с добавкой 5 мас. % Y_2O_3 и 0,25 мас. % Al_2O_3 , после чего проводили распылительную сушку. Полученные порошки формовали методом холодного одноосного прессования и спекали при температуре $1350^\circ C$.

Характеристики керамических заготовок из синтезированных порошков, а также из промышленного порошка TZ-3Y-E (компания Tosoh) приведены в таблице 1. Показано, что сульфатирование нитрата циркония перед осаждением существенно повышает механические характеристики керамических изделий. Сульфатирование приводит к повышению дисперсности порошка диоксида циркония и увеличению удельной поверхности, что повышает эффективности спекания изделия, а также снижает пористость керамики. За счет чего прочность сульфатированной керамики увеличивается почти в 2 раза, твердость и коэффициент трещиностойкости также выше, плотность повышается не так значительно. Прочные агрегаты порошка 3YSZ и низкая поверхностная энергия препятствуют механоактивации порошка при помолу и соответственно равномерного распределения оксида иттрия в керамической заготовке – доля тетрагональной фазы 67 %.

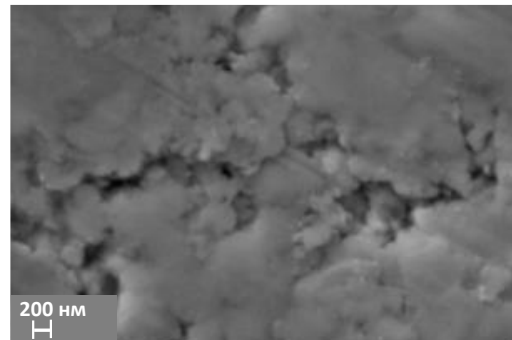
Таблица 1. Свойства керамических заготовок.

Образец	Относительная плотность, %	Прочность при трехточечном изгибе, МПа	Твердость (HV_{10})	K_{IC} , МПа·м ^{0,5}	Доля t-ZrO ₂ , ат. %	ОКР t-ZrO ₂ , нм
TZ-3Y-E	97,6	720	1364	6,6	100	95
3YSZ	94,4	235	977	5,5	67	26
3YSZ-S	96,5	585	1224	8,4	92	35

СЭМ-изображения поверхности керамики образцов 3YSZ и 3YSZ-S приведены на рис.1. На изображении (рис.1 а) наблюдаются области плотного спекания для керамических зерен образца 3YSZ, размер которых составляет от 20 до 200 нм, а также участки с высокой пористостью. На шлифованной поверхности образца 3YSZ-S (рис.1 б) видны монолитные области плотноспеченных зерен, дефекты поверхности в виде трещин и пор. При этом в отличии от керамики из образца 3YSZ, наблюдается небольшое количество достаточно крупных пор с размером на уровне 200 нм.



a



б

Рисунок 1. СЭМ-изображения поверхности керамики образцов 3YSZ (а), 3YSZ-S (б)

Сульфатирование нитрата циркония перед осаждением гидратированного оксида циркония приводит к получению менее агрегированных и более дисперсных порошков диоксида циркония, обладающих высокой удельной поверхностью, что позволяет повысить эффективность спекания керамических изделий и приводит к повышению характеристик керамики.

1. Volpato C.Â.M., Garbelotto L.G.D., Fredel M.C., Bondioli F. Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations // *Advances in Ceramics – Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*. 2011. P. 398-420.

2. Mehrotra P.K. Powder Processing and Green Shaping // *Comprehensive Hard Materials*. 2014. P. 213-235.

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации СП-2022

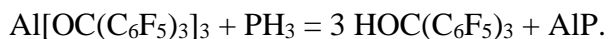
ФОСФОНОЛИЗ КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$

Завгородний А.С., Тимошкин А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
a.zavgorodny@spbu.ru

Кислота Льюиса $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$, впервые синтезированная в 2018 году [1] обладает сродством к фторид иону (FIA) [2], равным 555 кДж/моль [1], что в соответствии с определением Дж. Ола делает её суперкислотой Льюиса [3], которая должна образовывать донорно-акцепторные комплексы с большим набором оснований Льюиса. Действительно, для кислоты $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$ получены молекулярные аддукты с ТГФ, диэтиловым эфиром, пиридином, ацетонитрилом, трифенилфосфиноксидом, а также анионные комплексы $[FAl\{OC(C_6F_5)_3\}_3]^-$ и $[ClAl\{OC(C_6F_5)_3\}_3]^-$ [1].

Однако при пропуске сухого фосфина через раствор $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$ зафиксировать образование донорно-акцепторного комплекса не удаётся, хотя о протекании реакции свидетельствует образование жёлтой окраски раствора. Спектр ЯМР на ядрах 1H и ^{19}F показывает отсутствие в растворе и свободной, и связанной в донорно-акцепторный комплекс кислоты Льюиса. Вместо этого в растворе присутствует перфторированный трифенилметанол $HO(C_6F_5)_3$. Рентгенофазовый анализ жёлто-серого порошка, образующегося после испарения растворителя в вакууме, также показывает наличие $HO(C_6F_5)_3$ как единственной кристаллической фазы. Рентгенофлюоресцентный анализ порошка доказывает наличие в нём алюминия и фосфора. Исходя из полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что при взаимодействии с фосфином кислота Льюиса $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$ претерпевает разложение с образованием $HO(C_6F_5)_3$ и аморфного фосфида алюминия:



1. Kögel J.F., Timoshkin A.Y., Schröder A., Lork E., Beckmann J. $Al(OCAR^F_3)_3$ – a thermally stable Lewis superacid // Chem. Sci., 2018. Vol. 9, № 43. P. 8178–8183.

2. Haartz J.C., McDaniel D.H. Fluoride ion affinity of some Lewis acids // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. P. 8562–8565.

3. Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J. Superacids // Science 1979. Vol. 206. P. 13–20.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного проекта РФФ-DFG, грант №21-43-04404.

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгено-дифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СОРБАТА КАЛИЯ

Калле П., Беззубов С.И., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
kalle@igic.ras.ru

Калиевая соль сорбиновой кислоты давно используется в качестве пищевой добавки – консерванта (E202). Тем не менее термические свойства вещества изучены мало, а его кристаллическая структура вообще не известна несмотря на кажущуюся простоту соединения. В данной работе с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии подтверждено существование обратимого фазового перехода при 156°C. Была установлена структура сорбата калия методом рентгеноструктурного анализа. Соединение представляет собой 2D-координационный полимер, образующий слоистую упаковку с чередующимися алифатическими и металл-кислородными областями (рис. 1). Исследование кристаллической упаковки позволило объяснить механизм фазового перехода в кристаллах. При нагревании исчезает взаимодействие катиона калия и двойной связи сорбинового фрагмента, что приводит к нарушению трансляционной симметрии перпендикулярно слоям и резкому увеличению расстояния между слоями в алифатической области.

Свойство резко расширяться в определенном направлении может быть использовано при создании материалов фазовой памяти. На стеклянной подложке получены поликристаллические пленки сорбата калия, и изучено их термическое поведение. На плоской поверхности сорбат калия кристаллизуется в преимущественном направлении 001, что подтверждено данными рентгенофазового анализа. При нагревании до температуры фазового перехода наблюдается резкое возрастание толщины пленок, что фиксировали оптическими методами.

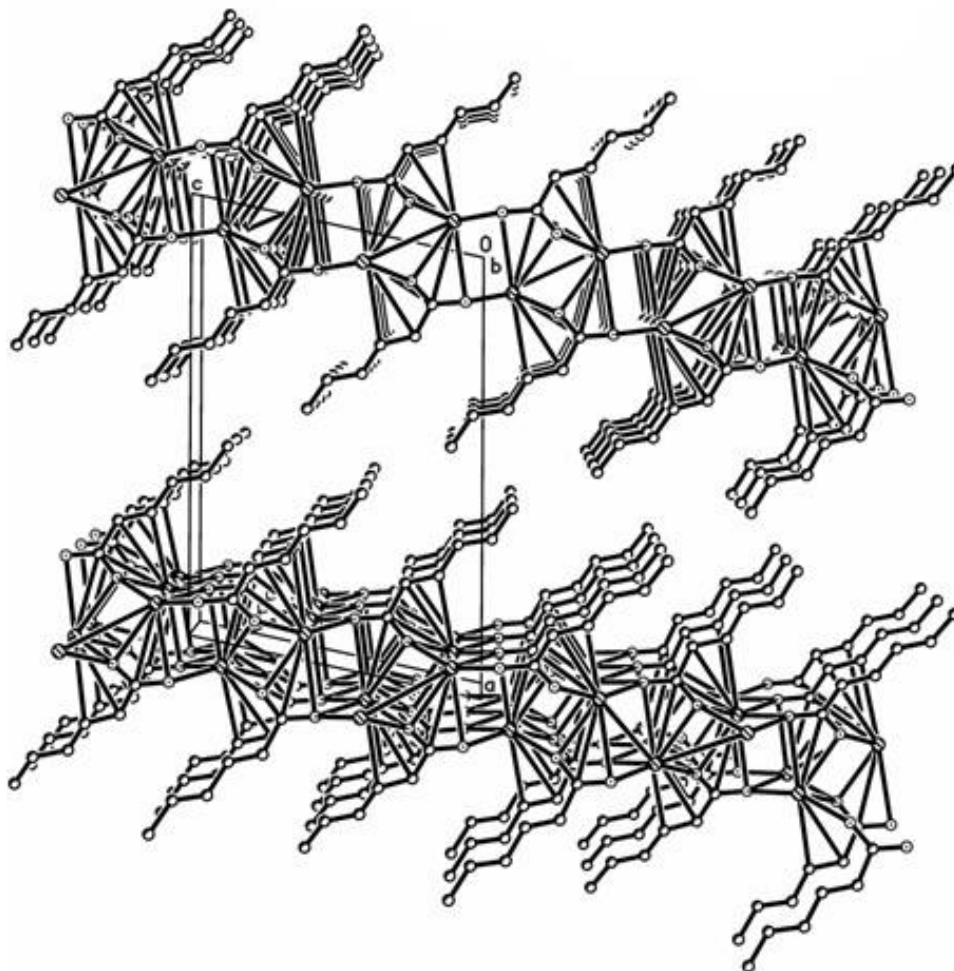


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической упаковки сорбата калия

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-23-00208.

БИМЕДИЦИНСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРИРОДНЫХ ЛИГНИНОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Карманов А.П.¹, Кочева Л.С.², Раскоша О.В.¹

¹Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

²Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

ark048@yandex.ru

Природный растительный полимер лигнин, входящий в состав ксилемы практически всех видов наземных растений, вместе с целлюлозой составляют основу растительного органического вещества. Особенности структурной организации лигнина, его многочисленные функции и практически полезные свойства объясняют большой интерес к этому биополимеру как потенциальному и реальному источнику множества химических продуктов. Не удивительно, что в настоящее время происходит расширение фундаментальных исследований лигнинов различного таксономического происхождения, устанавливаются взаимосвязи между структурой, биологической активностью и практически-полезными свойствами. Одной из приоритетных задач фармакологии является создание новых эффективных и безопасных лекарственных препаратов, в связи с чем возрастает актуальность исследований биомедицинского потенциала веществ растительного происхождения.

Многолетние комплексные исследования, проводимые авторским коллективом, свидетельствуют о высоком биомедицинском потенциале природных лигнинов и возможности создания на их основе препаратов и материалов биомедицинского назначения [1–5]. Так, установлено, что природные лигнины обладают выраженной антиоксидантной активностью. Наибольшие показатели, сравнимые с характеристиками известных лекарственных препаратов-антиоксидантов

синтетического и природного происхождения, проявляют лигнины недревесных растений. На примере лигнинов, выделенных из лекарственных растений *Rhodiola rosea* L и *Serratula coronata* L, показано, что они обладают и высокой антиоксидантной активностью, и ярко выраженными геропротекторными свойствами, обуславливающими увеличение продолжительности жизни самцов *Drosophila melanogaster*. Установлено, что использование питательной среды, содержащей лигнин, по-разному влияет на медианную продолжительность жизни и время 90 %-ной гибели самок и самцов дрозофилы, что может быть связано с различной скоростью метаболизма самцов и самок.

Экспериментальные исследования в условиях *in vitro* показали высокую сорбционную способность препаратов лигнина (в отличие от гемицеллюлоз и целлюлозы) в отношении половых гормонов прогестерона и эстрадиола (более 90%), что может быть использовано для регулирования их уровня в организме человека. В условиях *in vivo* проведено исследование трансформации лигнинов в пищеварительном тракте млекопитающих. Полученные нами данные показывают, что адсорбция половых гормонов на лигнине прерывает процесс циркуляции гормонов между внутренней и энтеральной средами и способствует более активному их выведению из организма – до 90 %, доля выводимых через почки гормонов и их метаболитов может уменьшиться до 10 %. Выдвинута гипотеза о ключевой роли природных лигнинов в поддержании баланса половых гормонов в организме млекопитающих. Предложены механизмы онко- и геропротекторного действия природных лигнинов (рис. 1).

Получены результаты, указывающие на возможность формирования стабильных надмолекулярных комплексов из цитрусового пектина и природных лигнинов для получения фармпрепаратов направленного транспорта лекарственных веществ. Широко используемые в современной фармакологии для направленной доставки лекарственных веществ в органы-мишени пектин-гелевые частицы обладают низкой устойчивостью к факторам гастро-энтеральной среды. Как показали наши исследования, добавление лигнина к цитрусовому пектину приводит к значительному увеличению адсорбции эстрогенов. Комбинированные комплексы из цитрусового пектина и лигнинов сохраняют практически неизменной структуру после последовательной обработки растворами, имитирующими условия гастро-энтеральной среды, что свидетельствует об их устойчивости.

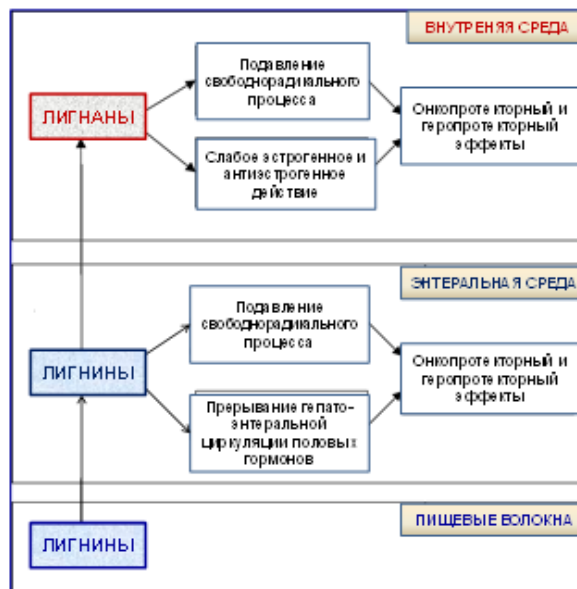


Рисунок 1. Механизмы онко- и геропротекторного действия природных лигнинов

Антиоксидантная активность природных лигнинов, связанная с присутствием в их макромолекулах феноксильных радикалов, является одним из наиболее вероятных механизмов действия различных производных лигнина, которая заключается в способности этих соединений вступать в реакцию рекомбинации свободных радикалов и подавлять окисление липидов, индуцированное гамма-излучением. Проводимые нами исследования направлены на определение наиболее перспективных путей для решения задач по сохранению здоровья и улучшения качества жизни людей, подвергающихся действию ионизирующего излучения при радиационных авариях, а

также находящихся в условиях хронического радиационного облучения. Полученные на сегодняшний день результаты говорят о высоком биомедицинском потенциале природных лигнинов и возможности создания на их основе препаратов и материалов биомедицинского назначения.

1. Belyy V.A., Pechnikova A., Kocheva L.S., Moskalev A.A., Karmanov A.P. Lignins of *Rhodiola rosea* and *Serratula coronata*: peculiarities of chemical structure and antioxidant properties // *Advances in gerontology*. 2010. 23. 2. 221-227.

2. Karmanov A.P., Kanarsky A.V., Kanarskaya Z.A., Kocheva L.S., Semenov E.I., Bogdanovich N.I., Belyy V.A. In vitro adsorption-desorption of aflatoxin B1 on Pepper's lignins isolated from grassy plants // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. 144. 111-117.

3. Karmanov A.P., Kocheva L.S., Belyy V.A. Topological structure and antioxidant properties of macromolecules of lignin of hogweed *Heracleum sosnowskyi* Manden // *Polymer*. 2020. 202. 1-10.

4. Карманов А.П., Ермакова А.В., Раскоша О.В., Башлыкова Л.А., Рачкова Н.Г., Кочева Л.С. Структура и биомедицинские свойства лигнинов (Обзор) // *Химия растительных соединений*. 2023. 4. 4-28.

5. Borisenkov M.F., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Markov P.A., Istomina E.I., Bakutova L.A., Popov S.V. Adsorption of β -Glucuronidase and Estrogens on on Pectin/Lignin Hydrogel Particles // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2016. 65. 9. 433-441.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00196, <https://rscf.ru/project/22-13-00196/>» (заготовка сырья, выделение препаратов), а также в рамках государственного задания Института биологии № 122040600024–5 (химический анализ) и Института геологии № 122040600011–5 (физико-химические методы) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНО- И МИКРОДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Кимленко И.М.¹, Савицкая Т.А.¹, Столбунова Ю.А.¹, Гайшун В.Е.², Косенок Я.А.²

¹*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

²*Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Республика Беларусь*

kimlenka@bsu.by

В настоящее время общемировая потребность в материалах на основе диоксида кремния остается стабильно высокой. По данным [1] объем производства различных форм аморфного кремнезема в мире составляет ~4 млн. тонн. Ионообменные технологии нашли важное практическое применение для получения кремнезелей, которые могут в дальнейшем использоваться в качестве готовых материалов либо основы для производства сорбентов, катализаторов и неорганических композитов. Ионообменный метод отличается простотой, а жидкое стекло (силикат натрия), применяемое при приготовлении кремнезелей, является доступным и дешевым сырьем, что позволяет отнести метод ионного обмена к ресурсо- и энергосберегающим.

Целью настоящей работы явилось получение нано- и микродисперсий на основе SiO_2 и определение областей их применения. Получение кремнезелей осуществляли с помощью катионитов двух видов: гранулированных (КУ-2-8, сульфуголь LANXESS) и волокнистых (ФИБАН К-1, хвойная целлюлоза, модифицированная авторами работы путем фосфорилирования в соответствии с методикой [2]). Последний материал представляет особый интерес, поскольку известно, что природные целлюлозосодержащие материалы характеризуются возобновляемостью, невысокой стоимостью, хорошими емкостными характеристиками и возможностью утилизации.

Устойчивость полученных систем исследовали турбидиметрическим методом на приборе Turbidimetr 2100N HaCN. Размер частиц определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре BRUKER с рабочим диапазоном $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$. Морфологию поверхностей ксерогелей SiO_2 , полученных в результате высушивания гелей, образовавшихся из исследуемых зелей, исследовали на микроскопе СЭМ LEO 1420 при увеличениях 1000x и 10000x. Ионохроматографические исследования проводили на хроматографе Metrohm 850 Professional IC.

Получены коллоидные композиции на основе диоксида кремния в статическом и динамическом режимах. Методом лазерной дифракции установлена относительная однородность исследуемых систем по дисперсному составу. При этом, как видно из рисунка, волокнистые катиониты позволяют получать коллоидные системы с меньшим размером частиц ($D_n^{50} - 683\text{ нм}$) и большей однородностью (0,274) по сравнению с гранулированными катионитами ($D_n^{50} - 3,69\text{ мкм}$, однородность – 0,512).

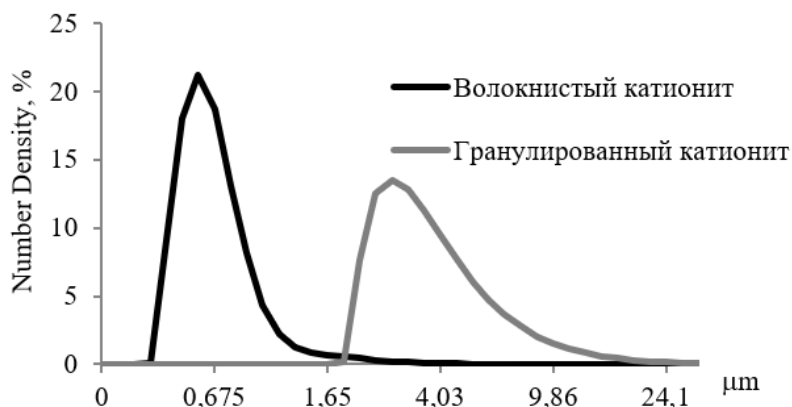


Рисунок 1. Типичная кривая распределения по размерам частиц кремнезоля, полученного с помощью волокнистого и гранулированного катионитов

В ИК-спектрах отмечено наличие полос, характерных для аморфного гидроксированного кремнезема [3]. В частности, полосы $\sim 1000\text{ см}^{-1}$ и $\sim 470\text{ см}^{-1}$ соответствуют асимметричным валентным и деформационным колебаниям связи Si-O-Si соответственно. При этом установлено, что проведение процесса в динамическом режиме приводит к появлению в спектрах коллоидных композиций более четких и узких пиков в области $1500\text{--}450\text{ см}^{-1}$, а также к изменению их соотношения по интенсивности поглощения по сравнению со стационарным режимом, что указывает на отличающуюся структуру систем, полученных в различных режимах.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что форма и размер частиц в исследуемых системах зависят от типа ионита, используемого для получения золей. Установлено, что для систем, полученных с помощью волокнистых катионитов, характерна большая однородность поверхности, чем полученных при использовании гранулированных катионитов, что хорошо согласуется с данными метода лазерной дифракции.

Получены ксерогели SiO_2 в результате высушивания гелей, образовавшихся из исследуемых золей. Показана перспективность их использования для умягчения воды в процессе водоподготовки (таблица).

Таблица 1. Результаты умягчения воды с использованием полученного ксерогеля SiO_2 .

Катион	Исходная вода, мг/дм ³	После применения ксерогеля, мг/дм ³
Ca^{2+}	18,6	1,4
Mg^{2+}	67,6	3,6

Практическая значимость результатов работы также заключается в возможности использования полученных композиций в качестве полирующих суспензий с целью их применения в электронной промышленности для химико-механической полировки полупроводниковых пластин [4]. Это позволит расширить номенклатуру полирующих суспензий и в будущем отказаться от дорогостоящих импортных материалов, а, следовательно, снизить затраты на производство конечной продукции.

1. Потапов В.В., Горев Д.Г. Определение объема рынка аморфного SiO_2 в 2016-2019 гг.: Российская Федерация, страны СНГ, Мировой рынок // Индустриальная экономика. 2022. Т.1. № 1. С. 21-33.
2. Лунева Н.К., Езовитова Т.И., Шевчук В.В., Смычник А.Д. Получение фосфориллированной целлюлозы и оценка ее огнезащитных и прочностных свойств // Весці Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2018. Т. 54. № 2. С. 204–215.
3. Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Баранникова Т.И., Жарский И.М. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75. № 5. С. 724-728.
4. Косенок Я.А., Гайшун В.Е., Тюленкова О.И. Исследование приповерхностного нарушенного слоя в пластинах монокристаллического кремния после ХМП // Проблемы физики, математики и техники. 2018. Т.37. № 4. С. 25–29.

Работа выполнена в рамках ГПНИ Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (подпрограмма «Химические процессы, реагенты и технологии», задание 2.1.04.06).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТЁКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,
ЛЕГИРОВАННОЙ NiO

Ключев Ф.К.^{1,2}, Конон М.Ю.¹, Семенова Е.А.¹, Данилович Д.П.², Аликин М.Б.², Тагильцева Н.О.²,
Антропова Т.В.¹

¹НИИ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
vivi.veve.vivi@gmail.com

Введение в состав стекол оксидов переходных металлов (ОПМ), в частности никеля, придает стеклам интересные оптические, электрические и магнитные свойства [1, 2]. Свойства стекол, содержащих ОПМ, зависят не только от самого типа металла, но и от типа стеклообразной матрицы. Стеклообразующая оксидная натриевоборосиликатная (НБС) система, благодаря наличию двух стеклообразователей, является идеальной матрицей-основой для введения ОПМ. Стёкла НБС системы активно применяются для получения пористого стекла (ПС), находящего широкое применение в мембранных и сорбционных технологиях [3]. Для оценки применимости стекол в тех или иных областях при разработке новых составов необходимо иметь информацию о влиянии легирующих добавок на основные свойства стекол. Данная работа посвящена синтезу, структуре и свойствам стёкол НБС системы, легированной оксидом никеля с целью оценки получения из них ПС.

В качестве объектов исследования были взяты стёкла с постоянным содержанием Na_2O - 6 мол. % и SiO_2 - 70 мол. %, где содержание оксида никеля составляло от 2 до 6 мол. %. Стёкла были синтезированы методом варки из шихты, исходными компонентами которой являлись молотое кварцевое стекло как источник SiO_2 , Na_2CO_3 и H_3BO_3 . Никель в шихту вводили в виде оксида никеля III (Ni_2O_3). Варку проводили в платиновом тигле при 1420-1450 °С с последующим отжигом для снятия внутренних остаточных напряжений. Отожженное стекло было дополнительно термообработано при 550 °С в течение 96-144 ч для инициации процесса фазового разделения. Все стекла были проанализированы методами аналитической химии. Содержание SiO_2 с точностью ± 0.08 отн. % устанавливали гравиметрическим методом, количество B_2O_3 с точностью ± 0.4 отн. % определяли с помощью потенциометрического титрования; концентрацию оксида натрия и никеля - пламеннофотометрическим (эмиссионным) методом с точностью ± 2 отн. %. Для определения характеристических температур стекол использовали метод дифференциально-термического анализа (ДТА), который проводили на дериватографе фирмы F.Paulik, J. Paulik (эталон Al_2O_3 , скорость нагрева 10 °С/мин). Опыты проводили в режиме нагрева образца в кварцевом тигле). Структура синтезированных стекол была исследована методом инфракрасной (ИК) спектроскопии на ИК спектрометре с Фурье-преобразованием Shimadzu IRTracer-100. Все спектры были сняты на 32 сканах в диапазоне от 4000 до 350 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} . Интерпретация ИК спектров проведена по литературным данным. Ликвационная структура была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего (растрового) электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH. Плотность (d) стекол определяли при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в воде и рассчитывали молярный объём. Изучение кинетики выщелачивания компонентов стекла (Na, B, Si, Ni) проводили в водном 3М растворе HCl при кипячении на образцах в виде полированных пластин стекол размерами (10×10×1) мм³. Пористость стекол определяли весовым методом, отклонение при её определении не превышало $\pm 3\%$. Сравнение полученных результатов проводили с данными для НБС стекла состава $6\text{Na}_2\text{O}\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$ и для НБС стёкол, легированных оксидами железа, близких составов [4].

Установлено, что все стёкла обладают двухкаркасной ликвационной структурой уже после отжига. Термообработка не оказывает влияния на диаметр ликвационных каналов. Например, для стекла 6/70-6 после отжига диаметр составляет 15-25 нм, а после термообработки при 550 °С – 15-30 нм (рис.).

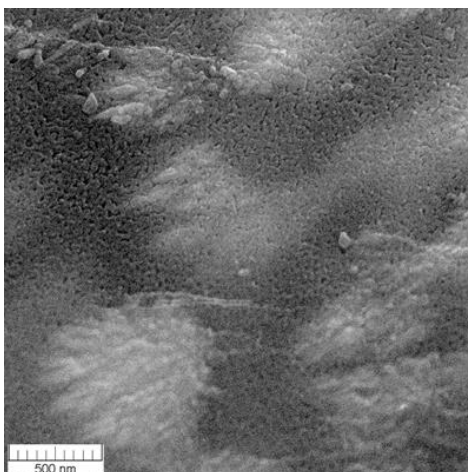


Рисунок 1. СЭМ фотография стекла, содержащего 6 мол. % NiO, после отжига

На ИК спектрах исследованных стёкол наблюдаются следующие полосы пропускания: 1245 и 1400 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей в бор-кислородных треугольниках, 910 и 1100 см^{-1} можно соотнести с колебаниями связей O-Si-O в тетраэдрических единицах SiO_4 , 675, 700 и 797 см^{-1} которые могут соответствовать деформационным колебаниям ν_4 связей O-B-O в бор-кислородных треугольниках BO_3 . Полосу при 560 см^{-1} можно ориентировочно отнести к колебаниям связей Ni-O .

У никельсодержащих НБС стёкол наблюдается большие значения плотности по сравнению с железосодержащими аналогами, в силу превосходящей молярной массы (никель - 58.70 г/моль, железо - 55.85 г/моль). Молярный объём закономерно уменьшается при большей концентрации переходного металла и тем сильнее, чем выше молярная масса этого металла. Установлено, что при увеличении концентрации оксида никеля в стекле происходит увеличение температуры стеклования, а на температуре кристаллизации увеличение содержания NiO практически не сказывается.

Показано, что повышение концентрации NiO до 4 мол. % в стеклах не влияет на скорость выщелачивания. Повышении концентрации NiO до 6 мол. % приводит к уменьшению скорости выщелачивания. Выявлено, что двухфазные стекла выщелачиваются «нацело», в результате чего были получены ПС со сквозной пористостью в виде пластин, неразрушающихся в ходе выщелачивания.

Таблица 1. Параметры порового пространства: объём пор (V), пористость (W).

Состав	Стёкла с Ni			Стёкла с Fe [3]		
	6/70-2*	6/70-4	6/70-6	6/70-2	6/70-4	6/70-6
$V, \text{см}^3/\text{г}$	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. %.

Показано, что ПС из никельсодержащих стёкол обладают меньшими значениями пористости по сравнению с железосодержащими аналогами. С увеличением концентрации оксида никеля в двухфазном стекле пористость ПС практически не изменяется (табл.).

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. 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.

4. Конон М. Ю., Столяр С. В., Анфимова И. Н. и др. Физико-химические свойства стёкол системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в разрезе 6 $\text{Na}_2\text{O}/70 \text{ SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 601-604.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН на 2024 год (номер государственной регистрации №1023032900385-8-1.4.3, Тематика 3).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ $\text{TiO}_2\text{-Fe@SiO}_2$

Коваленко А.С.¹, Николаев А.М.¹, Яковлева А.А.², Анохина П.В.², Шилова О.А.^{1,2}

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
anastasiya.bychk@yandex.ru

Диоксид титана является полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны (ЗЗ) 3,2эВ (для анатаза), благодаря чему он широко используется в фотокатализе при УФ-облучении. Расширение спектрального диапазона TiO_2 до видимого света возможно за счет уменьшения ширины ЗЗ. Известно, что легирование TiO_2 атомами Fe может приводить к уменьшению ЗЗ и способствовать увеличению фотокаталитической активности (ФА) как в УФ-, так и в видимой области [1]. Кроме этого, наши предыдущие исследования показали, что создание композитных нанопорошков ($\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$) на основе TiO_2 способствует значительному повышению ФА (степень деградации красителя метиленового синего (МС) увеличилась с 65 до 90 %) [2]. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния одновременного легирования железом и модификации поверхности SiO_2 нанопорошков (НП) TiO_2 (анатаза) на их ФА.

НП TiO_2 , легированные железом ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$), получали совместным осаждением из водных растворов TiCl_4 и FeCl_3 , варьируя отношение Fe/Ti в исходном растворе от 0 до 7 ат.%. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака. Осадки термообработывали при 500 °С. НП $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ обрабатывали в кремнезоле, в результате чего на их поверхности сформировалась оболочка SiO_2 . Полученные НП исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии с микрозондовым рентгеноспектральным анализом (МРСА). ФА НП оценивали по реакции деградации метиленового синего (МС) (УФ, 30 мин, $\lambda=365$ нм) с использованием УФ-спектрофотометрии.

Результаты РФА показали, что НП $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ отвечают фазе анатаза. Наличие оксидов железа было зафиксировано только для НП с соотношением Fe/Ti в исходном растворе 6-7 ат.%. При введении железа в меньших количествах на рентгенограммах не наблюдается пиков, относящихся к оксидам железа. На ИК-спектрах всех НП $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ обнаружены полосы поглощения, соответствующие колебаниям, как связям Ti-O-Ti (470 и 1150 cm^{-1}), так и Fe-O (диапазон $580\text{-}620$ cm^{-1}). Эти данные могут свидетельствовать о том, что до 6 % Fe либо входит в структуру анатаза и не кристаллизуется в виде отдельной фазы (FeO_x), либо количество образующего оксида железа мало для детектирования с помощью РФА.

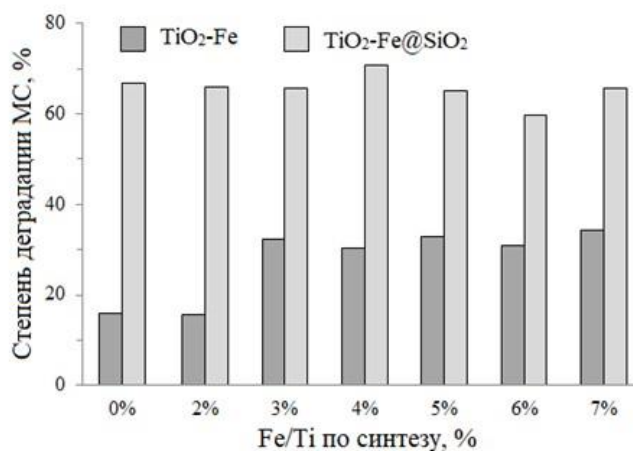


Рисунок 1. Фотокаталитическая активность нанопорошков $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ и $\text{TiO}_2\text{-Fe@SiO}_2$

В ИК-спектрах композитных НП $\text{TiO}_2\text{-Fe@SiO}_2$ были обнаружены полосы пропускания, характеризующие как ядро нанопорошков ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$): 470 cm^{-1} и 1150 cm^{-1} – колебания связи Ti-O-Ti, 559 cm^{-1} – связи Fe-O 790 cm^{-1} , так и оболочку (SiO_2): 1083 cm^{-1} – связи Si-O-Si, а также связь ядра с оболочкой ($\text{TiO}_2\text{-Fe@SiO}_2$): 949 cm^{-1} – связи Ti-O-Si [2, 3].

Результаты МРСА показали увеличение содержания железа в НП $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ и $\text{TiO}_2\text{-Fe@SiO}_2$ при увеличении количества Fe, вводимого в исходный раствор при синтезе и подтвердили наличие SiO_2 в исследуемых нанопорошках.

Результаты исследования ФА НП $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ и $\text{TiO}_2\text{-Fe@SiO}_2$ представлены на рисунке 1. Для НП $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ при легировании Fe (3-7 ат.%) ФА увеличивалась в более, чем 2 раза (с 16 до 35 %). Дополнительное нанесение оболочки SiO_2 на поверхность НЧ $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ способствовало повышению ФА до 70-80 %.

Таким образом, модифицирование поверхности нанопорошков вкупе с легированием является эффективным способом управления ФА НП на основе TiO_2 . Полученные композитные НП $\text{TiO}_2\text{-Fe@SiO}_2$ с высокой ФА могут быть перспективны для создания на их основе фотокаталитических систем по очистке воды.

1. Qattali S. M. Y., Nasir J., Pritzel Ch. et al. Synthesis and characterization of iron-doped TiO_2 nanotubes (Fe/TiNTs) with photocatalytic activity // Constr. Mater. 2024, 4(2), 315-328.

2. Shilova O.A., Kovalenko A.S., Nikolaev A.M. et al. Surface and photocatalytic properties of sol-gel derived $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$ core-shell nanoparticles // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2023. 108. 263-273.

3. Jesus M.A.M.L., Ferreira A.M., Lima L.F.S. et al. Micro-mesoporous $\text{TiO}_2\text{/SiO}_2$ nanocomposites: sol-gel synthesis, characterization, and enhanced photodegradation of quinolone // Ceram. Int. 2021. 7. 23844-23850.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ ИХС РАН (НИР шифр 1023033000122-7-1.4.3).

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-ZrSiO}_4$: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Коптелова Л.А.

НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия
n.kovalchuk@yandex.ru

Разработка методов получения и поиск керамических материалов для отверждения радиоактивных отходов, обеспечивающих их эффективную долговременную изоляцию от окружающей среды, является актуальной задачей всего мирового сообщества. Эффективность таких материалов-матриц определяется многими факторами, в том числе стабильностью образованных композиций, высокой изоморфной емкостью по отношению к к иммобилизуемым элементам, низкой выщелачиваемостью при воздействии нагретых подземных вод, а также механической прочностью.

Особое внимание в связи с этим уделяется минералоподобным матрицам на основе структур типа монацита (LaPO_4) или циркона (ZrSiO_4), отвечающих предъявляемым к матрицам требованиям [1, 2].

Особое внимание в связи с этим привлекает система $\text{LaPO}_4\text{-ZrSiO}_4$. Поскольку в научной литературе экспериментальные данные достоверно не представлены, нашей задачей является синтез порошков-прекурсоров, спеканием которых можно получить керамические композиты на основе этой системы.

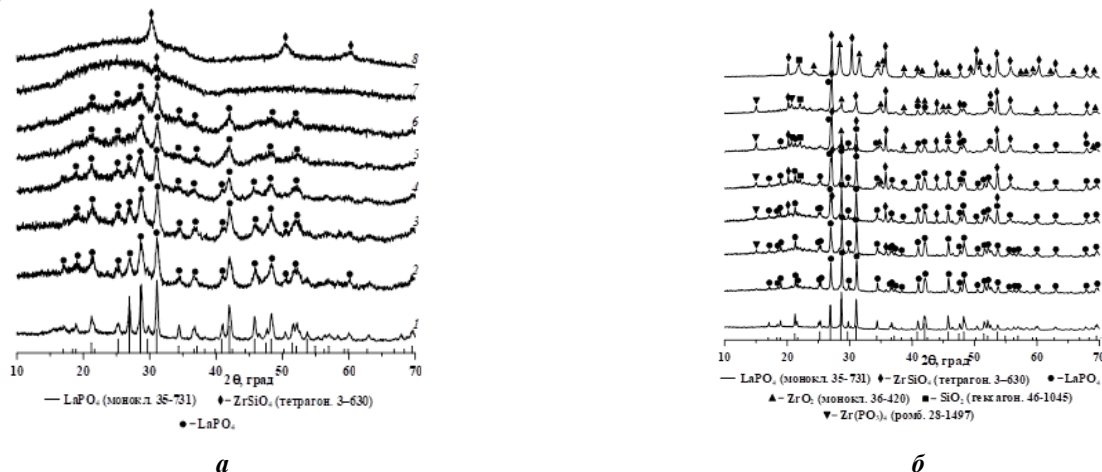


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{ZrSiO}_4$: (а) после обжига при 850°C (2 ч); (б) после спекания при 1300°C (24 ч) для $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 0.9 (7) и 1.0 (8); и штрих диаграмма LaPO_4 из базы данных ICDD-PDF

Для этой цели была разработана оригинальная методика синтеза нанопорошков-прекурсоров $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SiO}_3\text{--ZrO}(\text{OH})_2$ золь-гель методом с использованием приема обратного осаждения. Синтез порошков-прекурсоров для получения керамических композитов на основе компонентов системы подробно описан в [3, 4].

Полученные порошки-прекурсоры $((1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3))$ подвергали термообработке в течение двух часов при температуре 850°C (рис. 1а) для получения композиций $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrSiO}_4$, где мольная доля $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9$ и 1.0 .

Приготовленные т.о. порошки последовательно спекали в интервале температур $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ на воздухе по 24 ч на каждом этапе для получения керамических композитов $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrSiO}_4$ (рис. 1б). При температуре 850°C образуются моноклинный LaPO_4 (рис. 1а, 1), слабо закристаллизованный ZrSiO_4 (рис. 1а, 8) и смесь моноклинного LaPO_4 и практически рентгеноаморфного ZrSiO_4 в промежуточных композициях (рис. 1а, 2–7).

Исходные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3)$ теряют воду, гидроксид циркония и H_2SiO_3 разлагаются, соответственно, до ZrO_2 и SiO_2 с одновременным образованием циркона около 300°C (рис. 2).

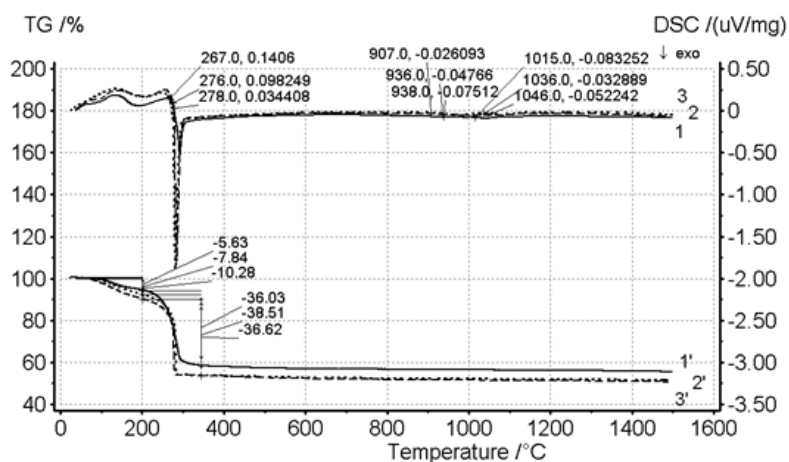


Рисунок 2. Кривые ДСК порошков-прекурсоров $((1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3))$ для $x = 0.2$ (1, сплошная), 0.5 (2, пунктирная) и 0.9 (3, штрих-пунктирная), и соответствующие им кривые ТГ (1', 2', 3')

После спекания порошков при 1300°C (рис. 1б) в системе образуются моноклинный LaPO_4 , хорошо закристаллизованный ZrSiO_4 (3–7), оксиды ZrO_2 (3–8) и SiO_2 (5–8) вследствие частичного разложения циркона. Кроме того, при спекании при 1300°C наблюдаются следы примесной фазы $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ (рис. 1б, 3–8). Образование этого соединения описано в работе [5], и связано, как предполагается, с частичным взаимодействием LaPO_4 с ZrO_2 при высоких температурах. Это взаимодействие и кристаллизация метафосфата циркония отражается, по-видимому, в двух очень слабых экзотермах в интервале температур $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ на рис. 2.

В целом, такая композиция перспективна для использования в качестве материалов-матриц, поскольку каждый из ее компонентов может служить матрицей для тех или иных изотопов высокоактивных отходов, а сложный ее состав способствует уменьшению пористости и увеличению микротвердости керамических образцов.

1. Dacheux N., Clavier N., Podor R. Versatile monazite: Resolving geological records and solving challenges in materials science. Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability. // Am. Mineral. 2013. V. 98. № 5–6. P. 833–847.

2. Burakov B.E., Anderson E.B., Rovsha V.S., Ushakov S.V., Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. Synthesis of zircon for immobilization of actinides. // Mrs. Proc. 2011. V. 412. P. 33–39.

3. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., et al. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on LaPO_4 with Y_2O_3 and ZrO_2 additions // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. N 2. P. 427–441.

4. Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П. Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида циркония. // Физ. хим. стекла. 2023. Т.49. №5. С.522–531.

5. Mezentseva L., Keskinova M., Osipov A., Sychov M. Preparation of ceramic composites by microwave sintering. // Glass Phys. Chem. 2023. V. 49. Suppl. 1. P. S54–S65.

Работа выполнена по теме госзадания Института химии силикатов РАН 1023032900322-9-1.4.3.

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫЕ ЦИТРАТЫ Ln И Ti, ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ТИТАНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Коротеев П.С.¹, Билида Е.Ю.², Бабешкин К.А.¹, Илюхин А.Б.¹, Ефимов Н.Н.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
pskoroteev@list.ru

Гетерометаллические комплексы на основе 3d- и 4f-металлов представляют интерес как индивидуальные прекурсоры смешанных оксидов, причем состав образующегося оксида определяется соотношением металлов в исходном комплексе. Получение сложных оксидов химической гомогенизацией через прекурсор, в котором атомы металлов входят в состав одной молекулы, позволяет снять диффузионные затруднения и перевести реакцию в кинетическую область, что ускоряет процесс и снижает температуру его проведения. В результате удается избежать укрупнения частиц и продукт нередко является наноструктурированным материалом [1]. Оксокластеры на основе редкоземельных элементов (III) и титана (IV), помимо этого, сами по себе не только сочетают свойства ионов РЗЭ и титана, но также демонстрируют неординарные оптические, электрические, магнитные и фотокаталитические свойства благодаря их синергетическому эффекту [2].

При взаимодействии хлоридов лантаноидов и $\text{Na}_3[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Citrate})_2(\text{HCitrate})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в кипящей воде получена новая серия изоструктурных комплексов с дефектной дикубановой структурой $[\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{Citrate})_2(\text{HCitrate})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$, $\text{H}_4\text{Citrate}$ – лимонная кислота; Рис. 1, слева). Для более тяжелых лантаноидов (Er, Yb) было обнаружено образование в описанных условиях также полимерных комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{Citrate})_3(\text{Citrate})]$, в которых четырехъядерные дефектно-дикубановые фрагменты сочленены посредством ионов Ln^{3+} , координированных карбоксильными атомами кислорода соседних фрагментов. Показано, что при термолитзе на воздухе (Рис. 1, справа) комплексы $[\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{Citrate})_2(\text{HCitrate})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ могут служить прекурсорами для пирохлоров $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, являющихся функциональными магнитными, люминесцентными и каталитическими материалами, а также твердыми электролитами [3]. По данным магнитных исследований в переменном поле, в комплексе Dy обнаружены два процесса магнитной релаксации с барьерами $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 32$ и 38 К.

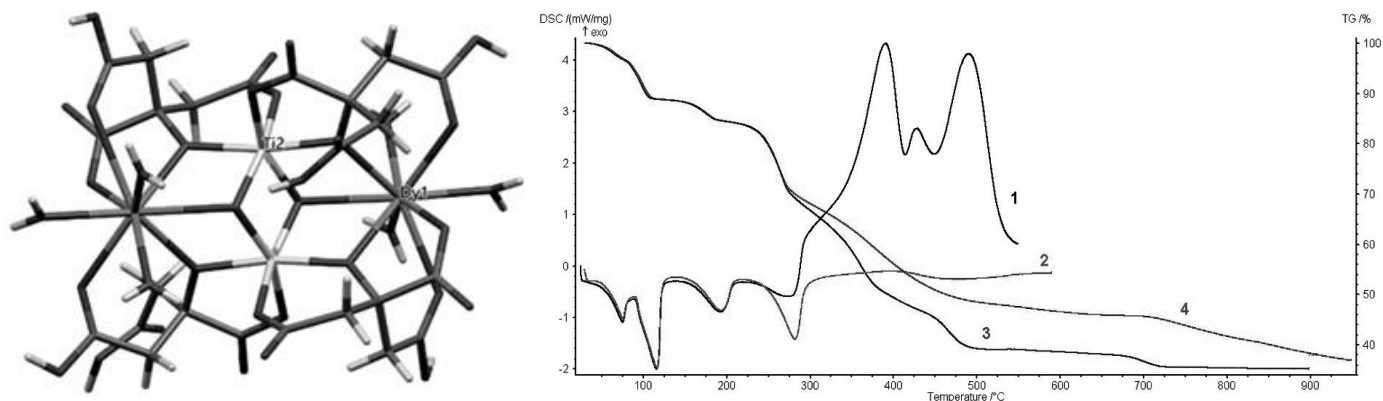


Рис. 1. Структура комплекса с Dy (слева) и термолитз комплекса Eu (справа). Кривые ДСК на воздухе и в аргоне (1 и 2, соотв.); кривые ТГ на воздухе и в аргоне (3 и 4, соотв.)

1. Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. Гетерометаллические карбоксилатные комплексы - прекурсоры смешанных оксидов. Часть III. Карбоксилаты 3d-4f-металлов // Рос. Хим. Журн. 2016. 60. 34-46.

2. Lu D.-F., Kong X.-J., Lu T.-B., Long L.-Sh., Zheng L.-S., Heterometallic lanthanide-titanium oxo clusters: a new family of water oxidation catalysts // Inorg. Chem. 2017. 56. 1057-1060.

3. Popov V.V., Menushenkov A.P., Gaynanov B.R., Ivanov A.A., d'Acapito F., Puri A., Shchetinin I.V., Zheleznyi M.V., Berdnikova M.M., Pisarev A.A., Yastrebsev A.A., Tsarenko N.A., Arzhatkina L.A., Horozova O.D., Rachenok I.G., Ponkratov K.V. Formation and evolution of crystal and local structures in nanostructured $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Dy}$) // J. Alloys Compd. 2018. 746. 377-390.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10189).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) – СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ, СТРУКТУРНЫЕ ВАРИАЦИИ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Кошенкова К.А., Луценко И.А., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

ksenia-18.11.99@mail.ru

Проблема быстрой выработки устойчивости бактериями к различным антибиотикам является одной из значимых в медицине на сегодняшний день. По данным всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) ежегодно от инфекций, вызванных резистентными штаммами микроорганизмов умирает около 700 тысяч человек. Поэтому существует острая необходимость в создании новых противомикробных препаратов с альтернативными механизмами действия. Возможно, такими молекулами могут стать координационные соединения на основе как жизненно необходимых металлов (Zn, Cu, Co, Mn, Fe).

Медь и кобальт относятся к эссенциальным микроэлементам, которые выполняют важные функции в живых системах. В последнее время интерес исследователей направлен на карбоксилатные комплексы металлов, поскольку они обладают достаточно хорошей растворимостью в воде, что является важной характеристикой для лекарственных препаратов. В связи с этим, целью данного исследования являлась разработка методики синтеза фуран / тиофен / индолкарбоксилатных комплексов меди(II) и кобальта(II) с олигопиридинами, исследование физико-химических свойств и биологической активности.

По данным PCA все полученные координационные соединения можно разделить на три группы: моно- $[M(An)_2L(H_2O)_x]$ ($M = Cu, Co$; $L = bpy, 1,10\text{-phen, neoc, nphen}$; $x=0,1$), би- $[Cu_2(An)_4L_2]$ ($L = 1,7\text{-phen, nphen, bpy, 1,10\text{-phen}}$) и трехядерные $[Co_3(An)_6L_2]$ ($L = phen, neoc$). Фазовая чистота полученных соединений подтверждена данными элементного и рентгенофазового анализов, стабильность соединений в растворах ДМСО, 5% декстрозы и 0.9% NaCl оценивали УФ-спектроскопией и квартово-химическими расчетами.

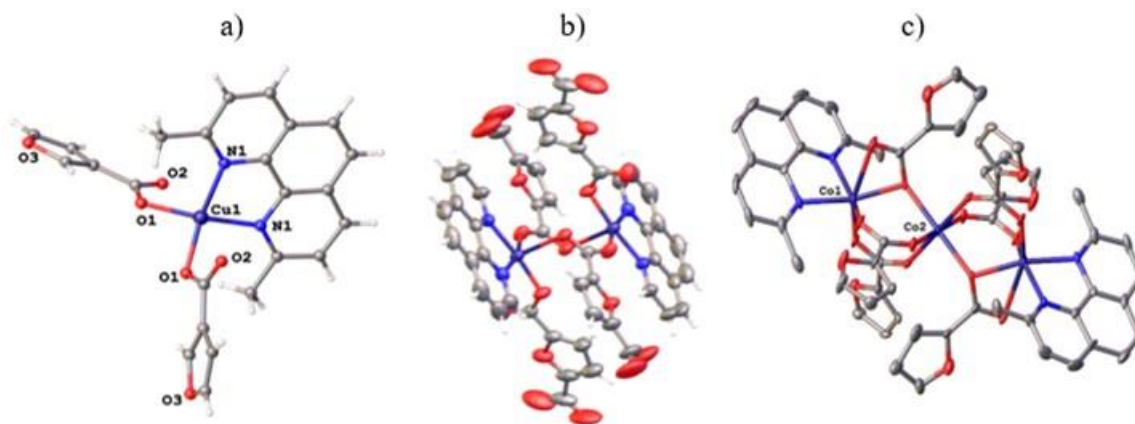


Рисунок 1. Структура моно- (а), би- (б) и трехядерных (с) комплексов меди(II) и кобальта(II)

Результаты *in vitro* в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis* (модельный для вирулентного *M. tuberculosis*) и опухолевых клеточных линиях: колоректальная карцинома человека HCT116, аденокарцинома легкого A549 и аденокарцинома молочной железы человека SKBR3, а также дермальных фибробластов здорового человека HDF в качестве контроля показали высокую биологическую активность и хорошую селективность полученных соединений. Исследования *in vivo* для $[Cu(3fur)_2(neoc)]$ установили апоптотический путь гибели опухолевых клеток и минимальную переносимую дозу (МПД = 5,3 мг/кг), также была рассчитана полулетальная доза при внутривенном введении – ЛД₅₀ = 9,4 (7,5÷11,4) мг/кг.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-13-00175).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ

 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Лаврова М.К.^{1,2}, Конон М.Ю.¹, Семенова Е.А.¹, Данилович Д.П.², Саратовский А.С.^{1,2},
Анфимова И.Н.¹

¹НИИ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
may.lavrova@mail.ru

Транспортные свойства щелочесодержащих силикатных стекол зачастую зависят от содержания щелочных оксидов. Сведения о подвижности щелочных ионов, их энергетических и структурных характеристиках можно получить при изучении самодиффузии этих ионов, удельной электропроводности, внутреннего трения, выщелачивания и поглощения и т.д. [1]. Особый интерес представляет изучение щелочесодержащих боросиликатных стекол в связи с обширным спектром областей их практического применения, в частности с иммобилизацией компонентов радиоактивных отходов [2]. Легирование боросиликатных матриц оксидами переходных металлов может влиять на их свойства [3]. Данная работа посвящена исследованию влияния введения Cr_2O_3 на миграционные свойства натриевоборосиликатных (НБС) стекол на примере электропроводности и химической стойкости.

Образцы для исследований изготавливали традиционной варкой из шихты стекол составов (по синтезу, мол. %) $x\text{Na}_2\text{O}-(30-x-y)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-y\text{Cr}_2\text{O}_3$, где x варьируется от 6 до 12 мол. %, а y – от 0.3 до 6 мол. %. Были проведены отжиг синтезированных стекол и последующая термообработка при температуре 550°C в течение 48 ч для инициации процесса фазового разделения. Исследование морфологических особенностей распределения фаз в стеклах проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего (растрового) электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH. Идентификация кристаллических фаз в стеклах осуществлялась методом рентгенофазового анализа (РФА) на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3, излучение CuK_α , база данных PDF-2. Определение удельного объёмного сопротивления (ρ) в температурном интервале $100-400^\circ\text{C}$, со скоростью нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ проводилось с помощью тераомметра Е6-13М в измерительной ячейке с графитовыми электродами. В качестве образцов использовались плоскопараллельные образцы с нанесенным на их поверхность графитом. По результатам эксперимента были рассчитаны величины удельной электропроводности (σ) и энергии активации (E_a). Изучение химической устойчивости проводили на основе кинетики перехода компонентов стекла (Na, B, Si) при выщелачивании полированных пластин стекол размерами $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$ в 3М водном растворе HCl при кипячении в течение 7 часов. В течение кислотной проработки стекла через определенные промежутки времени (1 ч) в аликвотных порциях (15 мл) обрабатывающего раствора определяли концентрации компонентов. Содержание бора определяли потенциометрическим титрованием, натрия – эмиссионным пламеннофотометрическим методом. Концентрацию кремния оценивали спектрофотометрическим измерением интенсивности кремнемолибденового комплекса на ФЭК-60. О скорости выщелачивания судили по количеству компонентов (Q_{exp}), перешедших в раствор с единицы поверхности стекла (S_0) за определенное время. Значения (Q_{exp}/S_0) сопоставляли с теоретически возможным выходом (Q_{calc}/S_0), который оценивали, исходя из состава стекла в мас. % и величины плотности ($\text{г}/\text{см}^3$). Полученные данные использовали для расчета эффективных коэффициентов диффузии Na и B (D^*).

Установлено, что все синтезированные стекла с содержанием 6 и 8 мол. % Na_2O после термообработки обладают двухкаркасной ликвационной структурой, а с 12 мол. % Na_2O – однофазной структурой. Почти во всех исследованных стеклах наблюдаются кристаллические включения фазы эсколаита (85-0869). 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 [2]. Для стекла 8/70 E_a составила (1.07 ± 0.08) эВ, у хромсодержащих стекол различного состава значения находились в диапазоне $(1.00 \div 1.16)$ эВ. При сопоставлении величин не было выявлено значительных отклонений, что косвенно указывает на неизменный характер проводимости. Полученные значения логарифма ρ при 200°C исследованных

стекло сравнивались со стеклом 8/70 и с железосодержащими НБС стеклами близких составов [3]. Для стекла 8/70 значение составило $\lg\rho_{200^\circ\text{C}} = (9.91 \pm 0.28)$ Ом·см. Для НБС стекло, легированных Fe_2O_3 или Cr_2O_3 , эти же значения меняются в зависимости от состава и находятся в диапазоне $\lg\rho_{200^\circ\text{C}} = (8.86 \div 9.94)$ Ом·см для железосодержащих и $\lg\rho_{200^\circ\text{C}} = (8.23 \div 9.91)$ Ом·см для хромосодержащих стекол. Величины ρ практически для всех стекол с Cr_2O_3 не отличаются от тех же параметров для стекла 8/70 и стекол с Fe_2O_3 в разрезах с постоянным содержанием Na_2O 6 и 8 мол. %. При сравнении стекол с одинаковым содержанием оксида переходного металла (4 мол. %), но с различным содержанием Na_2O (от 6 до 12 мол. %) было уставлено значительное отклонение в величине $\lg\rho_{200^\circ\text{C}}$ для стекла с содержанием Na_2O 12 мол. % по сравнению со стеклами с меньшей концентрацией щелочного оксида. Причем для хромосодержащего стекла значение $\lg\rho_{200^\circ\text{C}}$ было меньше, чем у железосодержащего аналога.

В ходе изучения химической стойкости установлено, что процесс выщелачивания всех исследованных двухфазных стекол имеет диффузионный характер и лимитируется взаимной диффузией компонентов стекла и компонентов раствора кислоты в выщелоченном пористом слое. С увеличением содержания Cr_2O_3 в двухфазном стекле скорость выщелачивания снижается. Значения D^* для натрия и бора имели один порядок величины. Для стекол с постоянным содержанием оксида натрия 8 мол. % наблюдалось незначительное снижение значений D^* с увеличением концентрации Cr_2O_3 . Установлено, что Cr_2O_3 не извлекался из стекла в выщелачивающий раствор и не растворялся в HCl . Из стекол всех исследованных составов с двухкаркасной структурой были получены пористые стекла с микропорами и мезопорами, с развитой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} = 64\text{--}162$ м²/г), содержащие значительное количество эсколаита. Сравнение хромосодержащих стекол с НБС стеклами, легированными Fe_2O_3 , аналогичного состава показало, что значения D^*_{Na} и D^*_{B} для них практически не отличаются друг от друга в пределах погрешности измерения (± 0.7 см²/с). Скорость извлечения Na и B для стекол, легированных оксидом хрома, была выше, чем для железосодержащих стекол аналогичного состава, что объясняется разными структурными ролями, которые Cr_2O_3 и Fe_2O_3 играют в строении стекла.

Установлено, что введение Cr_2O_3 в двухфазные НБС стекла не препятствует выходу компонентов химически нестойкой фазы стекла (натрия и бора) в выщелачивающий раствор, а также не сказывается на электропроводности этих стекол. Большая часть оксида хрома кристаллизуется в виде включений эсколаита в кремнеземном каркасе стекла.

1. Жабрев В. А., Моисеев В. В., Сигаев В. Н. // Физ. и хим. стекла. 1975. Т. 1. № 5. С. 475-479.
2. Osama M. Farid, R.O. Abdel Rahman. // Materials Chemistry and Physics. 2017. V. 186. P. 462-469.
3. Singh A.K., Gautam C.R., Madheshiya A., Dwivedi R. K. // J Mater Sci: Mater Electron. 2017. V. 28. P. 4161-4169.
4. Антропова Т.В. Дисс. ... док. хим. наук. СПб: ИХС РАН, 2005. 588 с.
5. Конон М.Ю. Дисс. ... канд. хим. наук. СПб: ИХС РАН, 2016. 139 с.

Исследование электропроводности и химической устойчивости хромосодержащих стекол выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00086, (<https://rscf.ru/project/22-73-00086/>) с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ). Исследование электропроводности железосодержащих стекол выполнено в рамках государственного задания ИХС РАН на 2024 год (номер государственной регистрации №1023032900385-8-1.4.3, Тематика 3).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ В ФЕНТОН-ПОДОБНОМ ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА Б

Магомедова А.Г., Исаев А.Б., Оруджев Ф.Ф.

*Лаборатория «Smart materials», Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
asiyat_magomedova1996@mail.ru*

Гетерогенный Фентон-подобный процесс является одним из самых эффективных методов разрушения компонентов сточных вод до нетоксичных продуктов. Различные оксиды железа имеют минимальное выщелачивание ионов железа, легко регенерируются после очистки сточных вод и проявляют высокую активность в течение длительного периода эксплуатации. В данной работе нами были проведены исследования гетерогенного Фентон-подобного процесса с использованием железосодержащего катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Синтез оксида железа (III) осуществлялся следующим образом: проводили электролиз 0,1 М

водного раствора хлорида натрия с использованием железного шлама в качестве электродов, подключаемых как анод и катод, при плотности тока 0,1 А/см².

Полученный материал был детально исследован методами РФА, СЭМ, СДО, КР, ИКС, РФЭС и вибрационный магнетометрии. Исследование структуры и морфологии показало, что α -Fe₂O₃ является фазово чистым высококристаллическим порошком с ромбоэдрической (гексагональной) структурой, имеющим квазисферическую морфологию с размером частиц около 200-500 нм и размерами кристаллитов 64 нм. Порошок α -Fe₂O₃ проявляет слабое ферромагнитное поведение при максимальном приложенном магнитном поле 1 кЭ (M_{\max}) равном 1,09 эме/г, остаточной намагниченностью 0,2 эме/г и коэрцитивной силой 0,036 кЭ. РФЭС анализ показал, что на поверхности α -Fe₂O₃ присутствуют кислородные вакансии, обуславливающие наличие железа в степенях окисления Fe²⁺/Fe³⁺ с относительным соотношением 1,27. Рассчитанное значение оптической ширины запрещенной зоны электрохимически синтезированного α -Fe₂O₃ составляет 1,87 эВ.

Каталитическую активность синтезированного порошка определяли при разложении родамина Б в фотостимулированном процессе Фентона. Исследована зависимость скорости окисления родамин Б от количества катализатора, пероксида водорода и красителя.

Оптимальные концентрации катализатора, пероксида водорода и красителя позволили достичь высокой скорости деградации - 0,506 мин⁻¹ со степенью разложения красителя 99,15% за 12 минут. Стабильность катализатора была исследована в 5 последовательных циклах.

Также был исследован механизм процесса с использованием экспериментов по улавливанию активных радикалов. Показано, что фотогенерированные электроны восстанавливают Fe³⁺ до Fe²⁺, который, вступая в реакции с H₂O₂ и O₂ приводит к генерации [•]ОН и [•]O₂⁻ радикалов, являющихся основными окислителями РодБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-73-10091.

РАЗРАБОТКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАН-ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ НАНОПЛЕНОК МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ НАНОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Максумова А.М.¹, Гафурова М.Н.¹, Абдулагатов И.М.¹, Абдулагатов А.И.¹, Хамидов М.А.²

¹*Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*

²*Дагестанский государственный медицинский университет, Махачкала, Россия*
abay.maksumova2016@yandex.ru

Концептуально простой и перспективной технологией для создания антибактериальных покрытий является использование фотокаталитического эффекта наноразмерного TiO₂. Известно, что диоксид титана (TiO₂) обладает превосходными антибактериальными свойствами за счет того, что является фотоактивным материалом. Однако применение TiO₂ в качестве фотоактивного материала ограничено в связи с его низкой фоточувствительностью в видимой области спектра, вследствие значения ширины запрещенной зоны, равной ~3.2 эВ, что соответствует УФ области спектра. Это не позволяет использовать фотокаталитические, а, следовательно, и бактерицидные, свойства TiO₂ при естественном или искусственном освещении. Одним из методов, позволяющим сместить область поглощения TiO₂ в видимую часть спектра, является легирование TiO₂ атомами металлов. Нами ранее показано успешное легирование диоксида титана атомами ванадия [1] и молибдена [2] с использованием метода атомно-слоевого осаждения, а также обнаружено, что полученные пленки обладают превосходными антибактериальными свойствами по отношению к штаммам микроорганизмов E.Coli и S.Aureus [3].

В работе приведены результаты исследования процессов получения титан-ванадиевых оксидных пленок на поверхности полипропиленовых сетчатых имплантов и хирургических шовных материалов, а также антибактериальной эффективности полученных материалов с использованием микробиологических методов и экспериментальных исследований на животных. Для получения титан-ванадиевых оксидных (TiV_xO_y) нанопленок методом атомно-слоевого осаждения (АСО) на поверхности сетчатых имплантов и шовных материалов в качестве прекурсоров использованы тетрахлорид титана (TiCl₄), оксотрихлорид ванадия (VOCl₃) и вода [1]. Пленки получены при

температуре АСО 85 °С. Метод АСО позволяет получать высококонформные тонкие пленки на полипропиленовых материалах при таких относительно низких температурах, как 85 °С. Для улучшения адгезии пленок TiV_xO_y к подложкам предварительно на них нанесен АСО Al_2O_3 с использованием в качестве прекурсоров ТМА и воды.

В качестве полипропиленового сетчатого импланта использована грыжевая сетка для эндопротезно-сетчатой реконструктивной хирургии (ООО «Линтекс», Санкт-Петербург, Россия). Данное покрытие было нанесено с целью улучшения антибактериальных свойств грыжевых сеток и предотвращения возникающих послеоперационных осложнений. На сетки было нанесено АСО покрытие TiV_xO_y толщиной ~ 28 нм, а толщина затравочного АСО Al_2O_3 составляла примерно 10 нм. Проведенные микробиологические исследования по методу Коха показали высокую антибактериальную эффективность полученных сеток к микроорганизмам штаммов *E.Coli* и *S.Aureus* по сравнению с сетками без АСО TiV_xO_y покрытия. С целью экспериментальных исследований полученные грыжевые сетки вживляли в крыс и кроликов. В случае вживления грыжевой сетки без антибактериального АСО TiV_xO_y покрытия в 80% случаев (у четырех кроликов из пяти) наблюдалась воспалительная реакция мягких тканей, окружающих грыжевую сетку. Однако при вживлении грыжевой сетки с АСО покрытием TiV_xO_y воспалительная реакция не наблюдалась. Покрытие грыжевой сетки титан-ванадиевой оксидной нанопленкой значительно улучшило биосовместимые свойства (гистосовместимость) грыжевой сетки. Повышение биосовместимости способствует уменьшению воспалительной реакции тканей, окружающих сетку, и помогает предотвратить эозинофильный клеточный ответ на инородное тело. Таким образом, антибактериальная эффективность данного покрытия на грыжевой сетке при проведении экспериментов на животных составляла 98-99%, тогда как антибактериальная эффективность нелегированного оксида титана на грыжевой сетке при проведении экспериментов на животных составила 67%.

Для улучшения антибактериальных свойств TiV_xO_y АСО покрытие толщиной ~ 12 нм было нанесено на полипропиленовый нерассасывающийся хирургический шовный материал (Prolene, Ethicon, США) при предварительном нанесении АСО Al_2O_3 толщиной ~ 10 нм. Медицинские хирургические шовные материалы часто способствуют распространению инфекций в области хирургических вмешательств, поэтому хирургические шовные материалы с антибактериальным покрытием получают все большее распространение в хирургической практике. Традиционные материалы, используемые в клинических условиях, часто вызывают вторичные осложнения, такие как инфекция, реакция на инородное тело или хроническое воспаление. Нанесение антибактериальных покрытий на шовные материалы способно внести существенный вклад в решение проблемы инфекций в области хирургических вмешательств. В области шовных хирургических материалов самым широко востребованным и апробированным антимикробным агентом является антисептик широкого спектра действия — триклозан. Он действует на грамположительную и грамотрицательную флору, вследствие чего проявляет и фунгицидную активность. Однако по причине экотоксичности продуктов его окисления в настоящее время существует тенденция к созданию шовных материалов с низким содержанием или отсутствием триклозана.

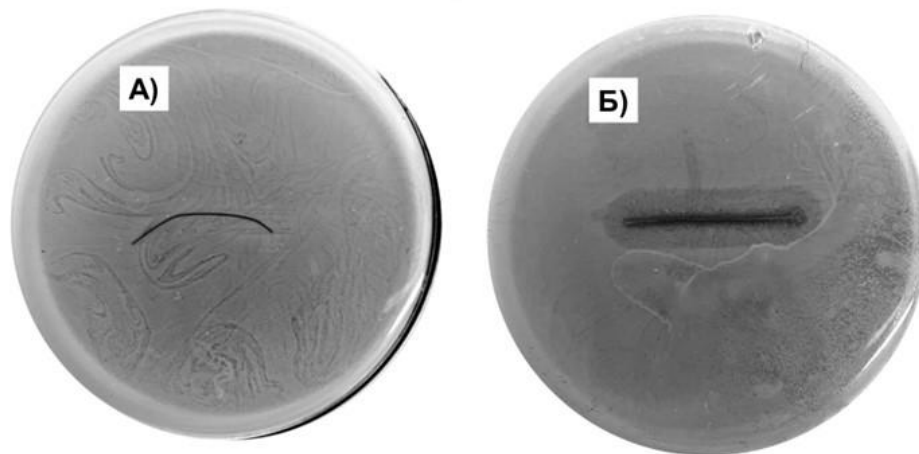


Рисунок 1. Результаты антибактериального теста хирургических шовных материалов А) с АСО покрытием TiV_xO_y и Б) без АСО покрытия TiV_xO_y по отношению к микроорганизмам штамма *S.Aureus*

Тестирование антибактериальных свойств хирургических шовных материалов по отношению к микроорганизмам штаммов *E.Coli* и *S.Aureus* методом Коха показало, что в случае хирургической нити с антибактериальным покрытием зона колонизаций бактерий вокруг нити отсутствовала (рис. 1А), чего нельзя сказать про шовный материал без АСО покрытия TiV_xO_y (рис. 1Б), что свидетельствует об антибактериальном эффекте данного шовного материала, по сравнению с образцом, где покрытие отсутствовало. В настоящий момент нами проводятся экспериментальные исследования на животных по определению эффективности полученных шовных материалов с АСО покрытием TiV_xO_y .

1. Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М. Атомно-слоевое осаждение и термические превращения титан-ванадиевых оксидных тонких пленок // ЖПХ. 2021. Т. 94, № 7. С. 835-848.

2. Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И. Исследование процесса атомно-слоевого осаждения оксида молибдена и титан-молибденовых оксидных пленок методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания // ЖФХ. 2022. Т. 96, № 10. С. 1490-1498.

3. Amashaev R.R., Maksumova A.M., Rabadanov M.Kh., Abdullaeva N.M., Abdulagatov I.M. Study of antibacterial properties of modified titanium oxide nanofilms synthesized by atomic and molecular layer deposition techniques // New Materials, Compounds and Applications. 2019. V.3, № 3. P.150-159.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания № 1023022800054-7-3.4.4.

АКТИВНОСТЬ ЛЕКТИНОВ ДВУХ РОДСТВЕННЫХ ШТАММОВ *ASPERGILLUS NIGER*

Миндубаев А.З.¹, Клементьев С.В.¹, Кобелев А.В.¹, Минзанова С.Т.²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

a.mindubaev@knc.ru; mindubaev-az@yandex.ru

Нами впервые в мире наблюдался рост *Aspergillus niger* в средах, содержащих поллютант белый фосфор. В дальнейшем, мы взяли за всестороннее изучение выделенных штаммов – материнского (АМ1) и дочернего (АМ2). В том числе, исследовали активность их лектинов.

Для культивирования *A. niger* АМ1 и АМ2 использовалась среда Сабуру. Биомасса измельчалась толченым стеклом и фуговалась. Супернатант исследовался на активность лектинов.

Исследование лектиновой активности на хлорелле с клеточной стенкой из целлюлозы показало сильную активность, как внеклеточную, так и внутриклеточную. Показана четкая разница лектиновой активности двух штаммов. У АМ2 сильная активность, как внеклеточная, так и внутриклеточная. У АМ1 она слабая, в серии разведений проявляется только в первой лунке.

Исследование на эритроцитах кролика показало, что лектины наших грибов обладают выраженной гемолитической активностью. Это свидетельствует о токсичности для млекопитающих, в том числе людей. Наибольшей активностью обладает культуральная среда, очищенная от взвешенных частиц фугованием. Лектины наших грибов демонстрируют гемолиз до 6-9 рядов лунок, а разрушение клеток хлореллы, покрытых клеточными стенками, до 2 ряда. У АМ2 активность лектинов выше, чем у АМ1. Высокая гемолитическая активность свидетельствует о токсичности для человека. Это может стать помехой в использовании для биодеградации. Зато, открывает перспективы создания на основе штаммов лекарственных препаратов (антибактериальных, противогрибковых, возможно, противораковых), сельскохозяйственных препаратов для борьбы с вредителями.

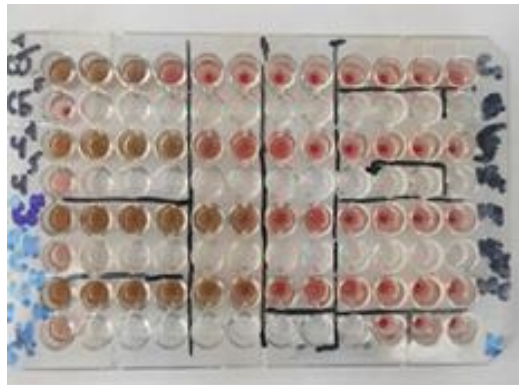


Рисунок 1. Гемолиз эритроцитов кролика. Разрушение мембран эритроцитов лектинами приводит к окислению входящего в состав гема железа и изменению окраски с кроваво-красной до бурой

Объекты наших исследований, штаммы *A. niger* AM1 и AM2, являются эффективными деструкторами токсичных промышленных загрязнителей. Однако, проведенное исследование показало, что этим их возможности не ограничиваются. Вполне возможно создание медицинских и ветеринарных биопрепаратов, а также биопрепаратов для защиты растений.

1. Миндубаев А.З., Клементьев С.В., Кобелев А.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Бабынин Э.В., Антех Д.Д. Активность лектинов *Aspergillus niger* AM1 и AM2 // Бутлеровские сообщения. 2022. Т.72. №12. С. 117-129. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-12-117.

БЕТАИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНА ДЛЯ ЗАЩИТЫ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ ОТ ГЕРБИЦИДОВ

Назарова А.А.¹, Падня П.Л.¹, Зеленихин П.В.², Стойков И.И.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Институт фундаментальной медицины и биологии, Казань, Россия
anas7tasia@gmail.com

Гербициды являются одними из наиболее распространённых пестицидов, используемых сегодня (до 40% от всей доли применяемых пестицидов). В связи с высокой эффективностью и широким распространением гербицидов на основе глифосата поиск веществ, снижающих их генотоксичность, является важной междисциплинарной задачей. Одним из возможных подходов к решению проблемы токсичности гербицидов является использование соединений, способных защитить ДНК от повреждения производными глифосата. Использование макроциклических соединений, таких как кукурбит[*n*]урилы и (тия)каликс[*n*]арены, для связывания различных органических загрязнителей приобрело большой практический интерес благодаря их свойствам (низкая токсичность, простота синтеза исходных макроциклов и их последующей функционализации, а также легкость масштабирования синтеза). Среди всего многообразия макроциклических соединений особое внимание привлекают соединения с трубчатой структурой - пиллар[*n*]арены. Пиллар[*n*]арены стали востребованы в химии хозяин-гость и супрамолекулярной химии из-за их уникальной архитектуры и физико-химических свойств. Возможность региоселективной функционализации пиллараренов позволяет предорганизовывать макроциклическую молекулу, что значительно расширяет возможность их применения. Множество полифункциональных производных пиллар[*n*]аренов обладает хорошей растворимостью в воде, низкой токсичностью и избирательным связыванием с молекулами-гостями, что позволяет создавать на их основе макроциклические антидоты.

В настоящей работе представлен и реализован подход к разработке средств защиты ДНК от повреждения изопропиламиновой соли глифосата (ГИС), основанный на применении низкотоксичных водорастворимых производных пиллар[5]арена. Изучены двух- и трехкомпонентные системы на основе производных пиллар[5]арена, ГИС и модельной ДНК из молок лосося, а также оценена цитотоксичность макроциклических производных. Было показано, что синтезированные деказамещённые пиллар[5]арены не взаимодействуют с ГИС, в то время как ГИС способна связывать ДНК из молок лосося с $\lg K_a = 4.92$. Бетаиновое производное пиллар[5]арена, содержащее фрагменты *L*-фенилаланина, и сложноэфирное производное с фрагментами диглицина связывают ДНК с $\lg K_a = 5.24$ и $\lg K_a = 4.88$ соответственно. Исследование ассоциатов (пиллар[5]арен-ДНК) с ГИС показало, что взаимодействие ГИС с ДНК ингибируется только бетаиновым производным пиллар[5]арена, содержащим фрагменты *L*-Phe ($\lg K_a = 3.60$). Проведенное исследование продемонстрировало возможность применения бетаиновых производных пиллар[5]арена для защиты нуклеиновых кислот за счет конкурентного связывания макроциклов с биомacroмолекулами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 21-73-00093, <https://rscf.ru/project/21-73-00093/>.

РЕАКЦИОННОТВЕРДЕЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОДЕРЖАЩИХ НАТРИЙ ИЛИ КАЛИЙ КАЛЬЦИЕВЫХ ФОСФАТОВ

Одинаева А.Т., Кнотько А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
an.odin02@mail.ru

При разработке новых материалов для изготовления медицинских имплантатов важно знать физические, химические и механические свойства естественной кости, потому что они дают необходимые количественные ориентиры [1]. Кость – это живая ткань, состоящая преимущественно из минерального (неорганического) материала и белка (органического материала). Основными составляющими кости являются: минералы фосфата кальция (примерно 70 мас.%), коллаген (22 мас.%), вода (8 мас.%) [2]. Твердость и жесткость кости обеспечивают фосфаты кальция в виде кристаллического гидроксиапатита и аморфного фосфата кальция с небольшим количеством включенных ионов, таких как CO_3^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , и F^- , Cl^- . Кристаллы гидроксиапатита представляют собой иглы длиной до 60 нм, шириной около 20 нм и толщиной до 5 нм. В костной ткани гидроксиапатит имеет примеси ионов F^- , Mg^{2+} , Na^+ , и др. Апатит костной ткани – всегда кальций-дефицитный и содержащий карбонат [3]. Основные требования, предъявляемые к биопокрытиям – химическая и фазовая стабильность, высокая величина адгезионной прочности к титановой подложке, пористость, способствующая интеграции с костной тканью, улучшенная биосовместимость.

Исходя из всего вышеперечисленного, было исследовано формирование цементов на основе Na или K замещенных фосфатов кальция через взаимодействие избытка брусита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монетита CaHPO_4 или пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в качестве кислого компонента цемента с водными растворами средних ортофосфатов Na или K в качестве основных компонентов. Материалы после схватывания были исследованы методами РФА, РЭМ и РСМА. Показано формирование субмикронных, вероятно апатитных частиц, содержащих Na или K (рис.1). Цементные материалы такого состава могут, как ожидается, обладать большей резаорбируемостью чем апатитные цементы, содержащие незамещенный апатит.

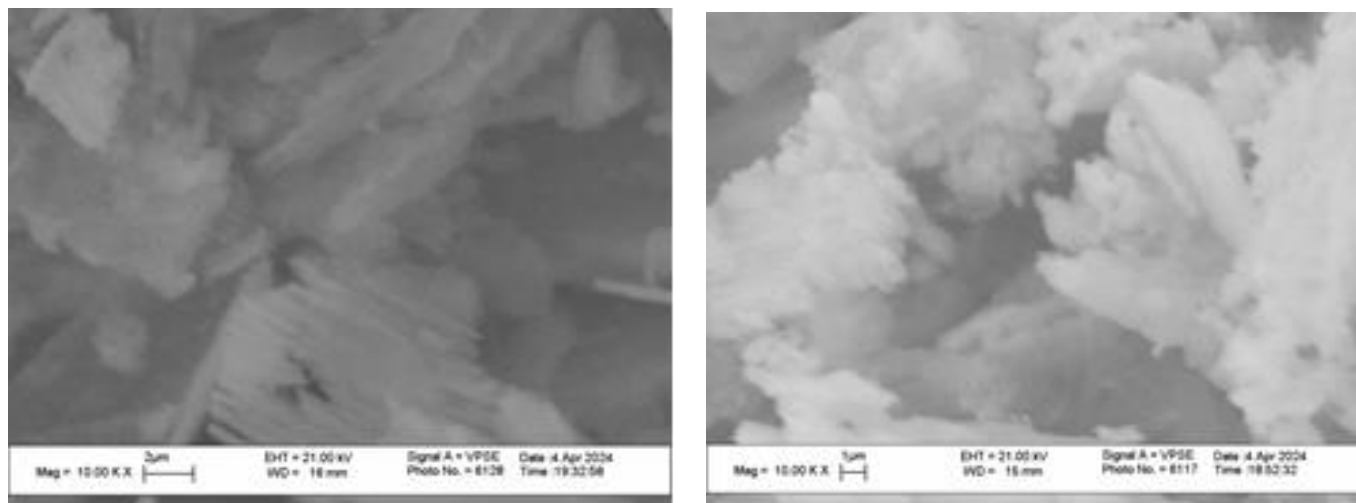


Рисунок 1. РЭМ изображения образцов монетита (1) и пирофосфата кальция (2) после конверсии конверсией в 0.75 М растворе Na_3PO_4 при мольном соотношении 1:10

1. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. М.:ИКЦ «Академкнига», 2006. 400 с.
2. Шаркеев Ю.П., Псахье С.Г., Легостаева Е.В., Князева А.Г., Смолин А.Ю., Ерошенко А.Ю., Коноваленко И.С., Назаренко Н.Н., Белявская О.А., Куляшова К.С., Комарова Е.Г., Толкачева Т.В. и др. Биокompозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодеградация. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. 596 с.
3. Wang Y., Yu H., Chen C., Zhao Z. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys // Mat. Design. 2015. V. 85. P. 640–652.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Подсосонная А.Д.¹, Шиманская А.Н.¹, Федоренко Н.Ю.²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия
pod.sosna@inbox.ru

Больших успехов в области костной хирургии достигли биоактивные материалы на основе фосфатов кальция, близких по структуре и составу к костной ткани, которые способны образовывать на своей поверхности кальций-фосфатный слой за счет взаимодействия с окружающими тканями и жидкостями организма. Многие исследователи разрабатывают керамику на основе гидроксиапатита (ГАП), который является кристаллохимическим аналогом костной ткани, однако подобного рода изделия характеризуются низкими прочностными характеристиками и низкой скоростью резорбции. Поэтому целью данного исследования является разработка биоактивного кальций-фосфатного материала с улучшенными физико-химическими и прочностными характеристиками.

В настоящем исследовании керамические массы влажностью 45,0 мас. % готовились путем интенсивного перемешивания гидроксиапатита (ГАП), полученного методом осаждения из водных растворов [1] и оксида циркония, синтезированного путем соосаждения гидроксидов из нитратов [2], с помощью лабораторной лопастной мешалки в течение 15 мин. Составы керамических масс приведены в таблице. Опытные образцы формовались методом экструзии. Сформованные изделия подвергались сушке в сушильном шкафу SNOL 58/350 (Литва) и обжигу в электрической лабораторной печи SNOL 8/1600 (Литва) при температурах 1300, 1400 и 1500 °С. Скорость обжига составляла 180 °С/ч. Выдержка при максимальной температуре – 60 мин.

Физико-химические свойства определялись в соответствии с ГОСТ 30534, ГОСТ 2409, ГОСТ Р 57606 и др. (таблица).

Таблица 1. Физико-химические свойства кальций-фосфатной керамики

Шифр состава	Содержание компонентов, %		Значения физико-химических свойств синтезированной керамики			
	ГАП	ZrO ₂	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Механ. прочность при сжатии, МПа
1	100	0	0,00–0,42	0,0–1,3	3006–3065	26,9–54,2
2	90	10	1,1–1,4	3,1–4,3	2932–3224	74,8–95,2
3	85	15	3,3–3,5	9,3–10,5	2741–2968	63,5–93,6
4	80	20	3,7–4,5	10,3–13,3	2755–2942	74,2–93,8
5	75	25	7,0–7,3	18,5–20,0	2641–2745	47,7–81,4
6	70	30	7,6–8,1	20,5–23,5	2716–2880	49,5–70,8
7	65	35	9,4–9,8	24,1–27,5	2613–2819	51,5–76,9
8	60	40	10,2–10,5	27,7–29,7	2720–2833	51,3–64,9
9	55	45	11,3–11,8	29,7–31,0	2596–2628	41,6–59,5
10	50	50	11,8–12,1	30,4–32,0	2570–2653	47,9–54,3
11	0	100	12,7–15,2	40,8–45,9	3199–3238	0,6–3,9

По данным исследования можно сделать вывод, что введение в керамическую массу оксида циркония в качестве упрочняющей добавки, способствует увеличению механической прочности при сжатии и при этом сохраняется открытая пористость. Так, например сравнивая с ГАП-керамикой (состав 1) при добавлении оксида циркония в количестве 10 мас. % (состав 2) механическая прочность при сжатии увеличивается с 26,9 до 95,2 МПа ($T_{\text{обж}} - 1300\text{ °C}$) при этом открытая пористость увеличивается незначительно с 1,3 до 4,3 мас.%. При этой же температуре обжига состав 6 показывает лучшие значения механической прочности в корреляции с открытой пористостью – 49,5 МПа и 23,5 % соответственно. Также можно отметить состав 10 обладающий прочностью при сжатии – 50,6 МПа и открытой пористостью 32,0 %.

С помощью рентгенофазового анализа (рисунок) (дифрактометр ДРОН-2) установлено, что при температуре термообработки 1300 °С идентифицируются фазы гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$, ортофосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и оксид циркония ZrO_2 . При увеличении содержания оксида циркония в керамической массе фаза гидроксиапатита переходит в ортофосфат кальция. При температуре

термообработки 1500 °С идентифицируются фазы тетракальциевого фосфата $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, ортофосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и оксида циркония ZrO_2 . Тетракальциевый фосфат наблюдается в материалах составов 1 и 2, где содержание оксида циркония 0 и 10 мас. % соответственно. При увеличении содержания ZrO_2 тетракальциевый фосфат переходит в ортофосфат кальция.

Далее проводили прогностическую оценку биоактивности путем погружения образцов составов: 1, 2, 6, 10 и 11 во внеклеточную модельную среду (Simulate Body Fluid, SBF) ISO/FDIS 23317. Образцы взвешивали и помещали в пластиковые контейнеры, содержащие по 100 см³ SBF-раствора, и выдерживали 1–21 сут. при 36,6 °С в термостате ТС-1/20. Концентрация ионов кальция в SBF-растворе определялась комплексонометрическим методом с использованием мурексида, трилона Б и твердого NaOH. Также проводили измерение pH SBF-раствора.

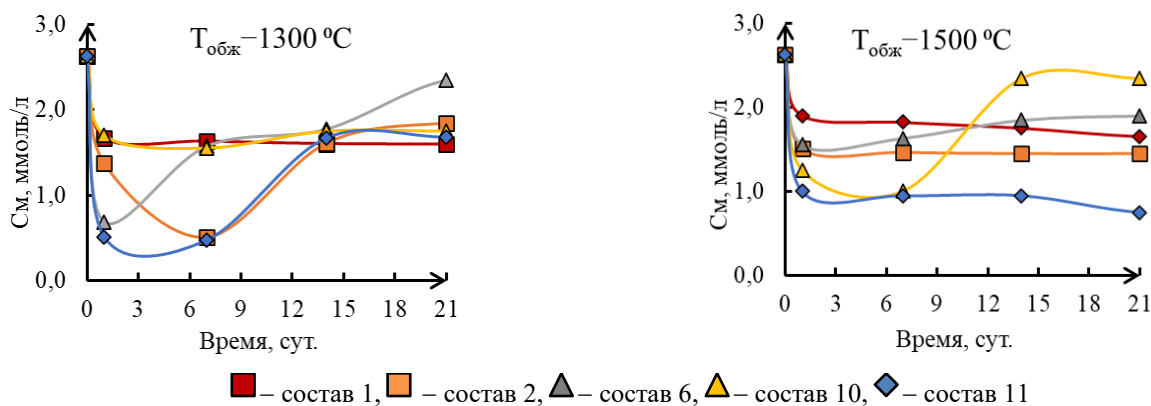


Рисунок 1. Зависимость концентрации ионов Ca^{2+} от продолжительности выдержки керамических материалов, полученных при температуре обжига 1300 и 1500 °С в SBF-растворе

Результаты исследований показали, что использование оксида циркония в качестве упрочняющей добавки, позволит также улучшить биоактивные свойства. Из рисунка видно, что концентрация ионов Ca^{2+} первые 7 сут снижается, следовательно на поверхности материала образуется гидроксиапатитовый слой, подтверждающий его биоактивность. Через 7 сут синтезируемая керамика начинает растворяться, тем самым показывая свои биорезорбируемые свойства. Также следует отметить, что pH SBF-раствора меняется незначительно от 7,4 до 7,6 таким образом полученную керамику можно рекомендовать для дальнейшего изучения биоактивных свойств *in vivo* и *in vitro*.

Таким образом в данной работе были получены материалы на основе гидроксиапатита и оксида циркония методом экструзии с улучшенными биоактивными свойствами, показателем открытой пористости и механической прочности при сжатии.

1. Шиманская А.Н. и др. Разработка составов масс на основе фосфатов кальция для 3D-печати керамических изделий // Труды БГТУ. Серия 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2(247). С. 187–199.

2. Fedorenko N.Y. et al. Relationship among the composition, synthesis conditions, and surface acid-basic properties of xerogel particles based on zirconium dioxide // Ceramics International. 2022. Vol. 48. P. 6245–6249.

3. Bellucci D. et al. Sol-gel derived bioactive glasses with low tendency to crystallize: Synthesis, post-sintering bioactivity and possible application for the production of porous scaffolds // Materials Science and Engineering C. 2014. Vol. 43. P. 573–586.

ЗАЩИТНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ, ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

Глебова И.Б.¹, Иванова А.Г.¹, Полетаев К.А.¹, Беззубова Е.А.¹, Николаев А.М.¹, Фоменко Ю.А.²,
Шилова О.А.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова,
Санкт-Петербург, Россия

²ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия
iraglebova@mail.ru

Полифенилсилсесквиоксаны (ПФФСО) – это кремнийорганические полимеры, лестничного строения, отличающиеся высокой термостойкостью. Органосиликатные покрытия (ОСП) на основе

этих полимеров, наполненных силикатами и тугоплавкими пигментами, обеспечивают ОСП атмосферостойкость, коррозионную стойкость, огнестойкость, температуроустойчивость и радиационную стойкость, что позволяет их применять в экстремальных условиях [1].

В данной работе ОСП, полученные из органосиликатной композиций (ОСК) на основе ПФССО с метилфенилсилоксановыми звеньями (ПМФССО), были модифицированы фторсодержащими полимерами для обеспечения целостности ОСП и сохранения их электроизоляционных свойств в условиях кратковременного воздействия водно-паровой смеси при повышенном давлении и высокой температуре (до 300 – 400 °С).

Выбор фторсодержащих полимеров обусловлен уникальным набором присущих им свойств: высокая термостойкость, исключительная химическая стойкость, влагостойкость [1]. В то же время перед нами стояла задача обеспечить совместимость кремнийорганических и фторсодержащих полимеров в ОСК. Были использованы следующие фторсодержащие полимеры: фторопласт-3 (политрифторхлорэтилен) (Ф-3) и нанодисперсный политетрафторэтилен (Ф-4) марки ФОРУМ [2]. Ф-3 был диспергирован в растворе о-ксилола и изопропилового спирта.

В качестве связующих использовались ПМФССО и смесь полимеров ПМФССО и Ф-3 в массовом соотношении 21:6, выдержанная при температуре 150 °С в течение 2 ч в вакуумной печи. Затем были изготовлены 4 вида ОСП: №1 – из ОСК на основе ПМФССО; № 2 – из ОСК на основе смеси ПМФССО с Ф3; № 3 – из ОСК № 2 с Ф-4; №4 –из ОСК № 2 с последующим втиранием в поверхность ОСП Ф-4. Все покрытия наносились на металлические пластины и подвергались температурной обработке при 300-350 °С.

Были исследованы адгезия и диэлектрические свойства ОСП. Поперечное электрическое сопротивление $>4,91 \cdot 10^{10}$ Ом•см², адгезия 1 балл (ГОСТ 31149-2014). Все ОСП имели достаточно хорошую твёрдость по ГОСТ Р 52166-2003 (№1 – 0,3 отн. ед., №2 и № 3 – 0,4 отн. ед., № 4 – 0,5 отн. ед.). С помощью электролитического дефектоскопа была изучена сплошность покрытий при различных напряжениях постоянного тока (стандарт ASTM G62-A). Все ОСП продемонстрировали сплошность при напряжении вплоть до 90 В. Состояние поверхности ОСП исследовано методом СЭМ. Во всех ОСП, полученных с использованием Ф3 и Ф-4, отсутствуют трещины на микроуровне. Частицы фторсодержащего полимера распределены равномерно по поверхности. После выдержки ОСП в камере при температуре 270 °С и давлении 5 МПа ОСП с Ф3 и Ф4 сохранили сплошность и диэлектрические свойства. Наилучшим покрытием по совокупности свойств оказалось покрытие № 4.

1. Патент RU № Органосиликатная композиция на основе лестничного полимера /Шилова [и др.]/ заявл. 03.07.2023 г.; опубл. 25.03.24. Бюл. 9.

2. Цветников А.К., Матвеев Л.А., Машталар Д.В., Егоркин В.С. и др. Функциональные материалы и покрытия на основе нанодисперсного политетрафторэтилена различных температурных модификаций // Вестник ДВО РАН, №5, 2018. с. 77-85.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОРОШКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

Поливода Д.О.^{1,2}, Жиренкина Н.В.², Галиаскарова М.Р.², Бастриков Р.М.^{1,2}, Тюшняков М.И.², Машковцев М.А.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

sbbthblack@gmail.com

Начиная с 2000-х годов и по настоящее время наблюдается большой рост использования керамики из диоксида циркония в медицине и стоматологии, благодаря ее преимуществам: отличные механические свойства, биологическая совместимость, эстетические свойства и коррозионная стойкость [1, 2]. Сегодня в России отсутствуют технологии производства порошковых материалов и функциональной керамики на основе диоксида циркония, в том числе для биомедицинского применения, а импорт таких порошков ограничен. Данные порошки должны обладать определенным набором свойств, таких как удельная площадь поверхности, размер частиц, фазовый состав. Актуальной задачей является поиск метода синтеза, который позволит контролировать условия формирования порошка и обеспечить необходимую комбинацию свойств. В данной работе

представлено исследование влияния температуры обжига гидратированного диоксида циркония, полученного методом контролируемого двуструйного осаждения после предварительной сульфатизации.

Порошок гидратированного диоксида циркония синтезировали методом двуструйного осаждения, который заключается в одновременной подаче осаждаемого вещества и осадителя в реакторный объем при поддержании постоянного значения рН смеси. В качестве осаждаемого вещества использовали смесь растворов азотнокислого циркония и азотнокислого иттрия в соотношении 97 к 3 мол.%, которые предварительно сульфатизировали путем добавления серной кислоты. В качестве осадителя использовали раствор аммиака. Осаждение проводили при постоянном значении рН = 8. После осаждения полученный осадок гидратированного диоксида циркония и гидроксида иттрия фильтровали, сушили и обжигали при температурах 1050 и 1200 °С. Затем порошки подвергали помолу в планетарной мельнице с добавкой оксида алюминия в количестве 0,25 мас.%. Из порошков прессовали керамические заготовки и спекали на dilatометре DIL 402 (Netzsch) со скоростью 5 °С/мин. Результаты определения усадки для образцов после обжига и после помола приведены на рис.

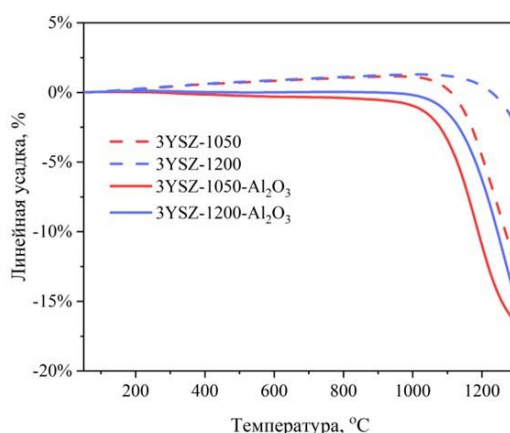


Рисунок 1. Усадка керамических заготовок в процессе спекания

При увеличении температуры обжига порошков спекание начинается позже, вероятно из-за частичного спекания частиц порошка в процессе обжига. Введение стадии помола и добавление спекающей добавки в виде оксида алюминия позволило снизить температуру начала спекания. Таким образом, контролируя температуру обжига гидратированного диоксида циркония можно получить более активные порошки, которые позволяют получить высокоплотную керамику при пониженных температурах спекания.

1. Chen Y.W. et al. Zirconia in biomedical applications // Expert review of medical devices. 2016. V.13.No.10. P. 945-963.
2. Yin L. et al. A review of engineered zirconia surfaces in biomedical applications//Procedia Cirp. 2017.V.65.P. 284-290.

АКТИВАЦИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ГИБРИДНОЙ НАНОВОЛОКОКОННОЙ МЕМБРАНЕ ПВДФС

Рабданова А.А.¹, Селимов Д.А.^{1,2}, Шуайбов А.О.¹, Оруджев Ф.Ф.^{1,2}

¹Smart Materials Laboratory, ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

²Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского
центра РАН, Махачкала, Россия
rabadanova.alinka@mail.ru

В свете увеличивающихся проблем с загрязнением сточных вод и растущей потребности в возобновляемых источниках энергии, гетерогенный фотокатализ становится одним из наиболее перспективных методов очистки сточных вод. Однако фотокатализаторы имеют недостатки, такие как ограниченная способность поглощения света, быстрая рекомбинация зарядов и возможность вторичного загрязнения [1]. Из-за того, что полупроводниковые фотокатализаторы часто находятся в суспензионной форме, это может привести к дополнительному загрязнению сточных вод, что подчеркивает необходимость использования альтернативных материалов. Гибридные

функциональные материалы, объединяющие свойства нескольких материалов, представляют особую ценность. Полукристаллический фторполимер поливинилиденфторид (ПВДФ) с высокой диэлектрической проницаемостью и электроактивным откликом является интересным материалом для использования в качестве связующей подложки [2]. Разработка доступных и неметаллических гибридных полимерных фотокатализаторов является актуальной задачей. Углерод выбран в качестве наполнителя благодаря его доступности и низкой стоимости, а также в качестве модификатора ПВДФ для улучшения его свойств.

В этом контексте была создана гибридная нановолоконная полимерная мембрана на основе полукристаллического сегнетоэлектрика поливинилиденфторида (ПВДФ) с чешуйками углерода (С), полученная методом электроформования, и были изучены механизмы активации фотокаталитических свойств.

Каталитические свойства были проверены и исследованы в процессе фотокаталитического разложения метиленового синего (МС). Результаты представлены на рисунке 1.

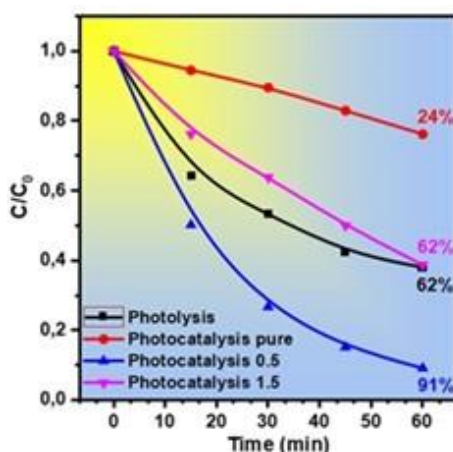


Рисунок 1. Кривые деградации красителя МС ($1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, 20 мл) при фотокатализе

На рисунке 1 представлены результаты исследования фотокаталитических свойств синтезированных образцов. В ходе контрольного эксперимента без использования катализатора (фотолиз) было обнаружено, что МС саморазлагается на 62% за 60 минут УФ-облучения. В то же время, эффективность деградации МС при использовании ПВДФ, ПВДФ/ $C_{0,5}$ и ПВДФ/ $C_{1,5}$ составила соответственно 24%, 91% и 62% за такой же период времени. Отмечается, что фотокаталитическая активность ПВДФ является очень низкой (ниже, чем у фотолиза), что можно объяснить характеристиками светорассеяния волокон ПВДФ [3] и его низким коэффициентом поглощения [4]. Чрезвычайно интересным результатом является наличие фотокаталитической активности в композиционных материалах, так как ни ПВДФ, ни углерод в отдельности не обладают такими свойствами. Возможно, это связано с добавлением углеродных чешуек и электрической поляризацией в процессе синтеза, что привело к перестройке электронной структуры и уменьшению ширины запрещенной зоны, что, в свою очередь, придало материалу fotocувствительные свойства [5].

В ходе исследования была синтезирована серия полимерных волокнистых мембран из ПВДФ и ПВДФ, содержащих 0,5 и 1,5 мас. % углеродных чешуек, с использованием метода электроформования. Далее были проверены их фотокаталитические свойства. Было обнаружено, что мембрана ПВДФ/ $C_{0,5}$ обладает высокой фотокаталитической активностью при разложении метиленового синего, в отличие от чистого ПВДФ и ПВДФ/ $C_{1,5}$.

1. Orudzhev F., Selimov D., Rabadanova A., Shuaibov A., Abdurakhmanov M., Gulakhmedov R., Papež N., Ramazanov S., Zvereva I., Částková K. 1D/2D Electrospun Polyvinylidene Fluoride Nanofibers/Carbon Flakes Hybrid Nonmetal Polymeric Photo- and Piezocatalyst // ChemistrySelect. 2023. 8. 43. 11.

2. Саксена П., Шукла П. Всесторонний обзор фундаментальных свойств и применения поливинилиденфторида (ПВДФ) // Передовые композиты и гибридные материалы. 2021. 4. 8-26.

3. Glebov E.M., Yuan L., Krishtopa L.G., Usov O.M., Krasnoperov L.N. Coating of metal powders with polymers in supercritical carbon dioxide // Industrial & engineering chemistry research. 2021. 40. 19. 11.

4. Orudzhev F., Alikhanov N., Amirov A., Rabadanova A., Selimov D., Shuaibov A., Gulakhmedov R., Abdurakhmanov M., Magomedova A., Ramazanov S., Sobola D., Giraev K., Amirov A., Rabadanov K., Gadzhimagomedov S., Rabadanov M., and

Rodionova V. Porous hybrid PVDF/BiFeO₃ smart composite with magnetic, piezophotocatalytic, and light-emission properties // *Catalysts*. 2023. 13. 5. 21.

5. Rabadanova A., Abdurakhmanov M., Gulakhmedov R., Shuaibov A., Selimov D., Sobola D., Částková K., Ramazanov S., Orudzhiev F. Piezo-, photo- and piezophotocatalytic activity of electrospun fibrous PVDF/CTAB membrane // *Chimica Techno Acta*. 2022. 9. 4. 8.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 22-73-10091).

НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ НА БИОЛОГИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ, КАК КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Рыбочкин П.В., Борзова Д.В., Соромотин В.Н., Каманина О.А.
ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, Тула, Россия
rybochkin.pavel.vl@mail.ru

Нанесённые катализаторы, представляющие собой наночастицы Pd (НЧ Pd) на поверхности носителей, применяют в реакциях кросс-сочетания для получения лекарств, пестицидов, лаков, красок и других веществ [1]. В настоящее время изучают НЧ Pd, сформированные в присутствии бактериальных клеток и закреплённые на поверхности бактерий и/или внутри них [2].

В ходе работы получили систему, представляющую собой наночастицы Pd на аэробных бактериях *Paracoccus yeii* ВКМ В-3302 (Pd/P. *yeii*). НЧ Pd находятся как внутри клеток (средний диаметр частиц 2,8±0,3 нм), так и на поверхности бактерий (средний диаметр частиц 4,9±0,9 нм). Используя Pd/P. *yeii* в качестве источника наночастиц Pd для катализа реакции кросс-сочетания, можно получить выход продукта сопоставимый с выходом, при применении коммерческого катализатора Pd/C. Отделив после завершения реакции из реакционной смеси остатки клеток с наночастицами Pd, их можно использовать повторно, в как минимум, 5 циклах реакции Хека с незначительным снижением каталитической активности. Показано, что в ходе реакции часть НЧ Pd переходит в реакционную смесь [3]. Для снижения доли частиц Pd, перешедших с остатков клеточного носителя в реакционную смесь, перед проведением реакции осуществили включение Pd/P. *yeii* в кремнийорганический материал, полученный золь-гель методом, описанным в работе [4] (рисунок 1).

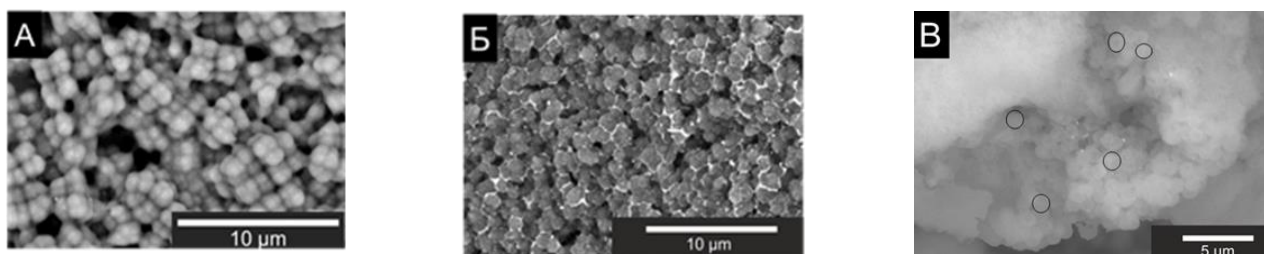


Рисунок 1. Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): А – клеток бактерий *Paracoccus yeii* ВКМ В-3302; Б – Pd/P. *yeii*; В – Pd/P. *yeii* в кремнийорганическом материале

Наличие светящихся областей на поверхности клеток (рис. 1Б) свидетельствует о покрытии бактерий частицами Pd, т. к. в режиме отражённых электронов (BSE) с использованием фотодиодного детектора отражённых электронов (PDBSE), чем ярче светится участок изображения, тем тяжелее по атомной массе вещество, находящееся там. На бактериях до формирования частиц Pd (рис. 1А) ярких контрастных областей не наблюдается. Кремнийорганический материал препятствует проникновению пучка электронов, поэтому после включения Pd/P. *yeii* в кремнийорганический материал наблюдается снижение свечения от наночастиц Pd (рис. 1В, некоторые клетки обведены).

Провели эксперимент с Pd/P. *yeii* в кремнийорганическом материале (схема 1).

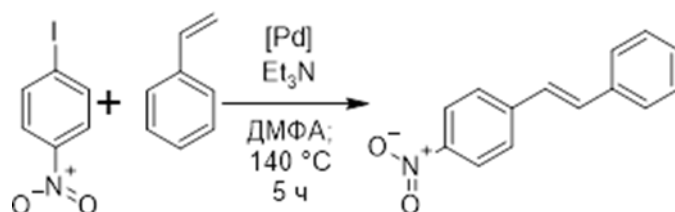


Схема 1. Уравнение реакции Хека, проведённой в работе

После включения в кремнийорганический материал Pd/P. *yeei* переход НЧ Pd с носителя в ходе реакции уменьшился, т. к. выход в реакционной смеси из которой был изъят катализатор (Pd на остатках бактерий в кремнийорганическом материале) меньше в 2 раза, чем в аналогичном опыте без предварительного включения Pd/P. *yeei* в кремнийорганический материал (рисунок 2). Предположительно это связано с тем, что меньшее количество наночастиц Pd перешло с поверхности носителя при использовании Pd/P. *yeei* в кремнийорганическом материале.

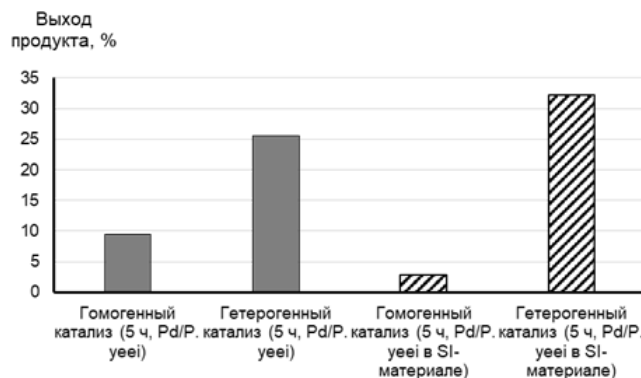


Рисунок 2. Выходы реакций при изъятии (гомогенный катализ) и при внесении (гетерогенный катализ) катализатора

Таким образом, Pd/P. *yeei* можно использовать для катализа реакции кросс-сочетания, в качестве источника наночастиц палладия. Можно снизить потери Pd в ходе реакции, предварительно включив Pd/P. *yeei* в кремнийорганический материал.

1. Johansson Seechurn C.C.C., Kitching M. O., Colacot T. J., Snieckus V. Palladium catalyzed cross-coupling: A historical contextual perspective to the 2010 nobel prize // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2012. 51. 5062–5085.

2. Egan-Morris C., Kimber R. L., Powell N. A., Lloyd J. R. Biotechnological synthesis of Pd-based nanoparticle catalysts // *Nanoscale Advances*. 2022. 4. 654-679.

3. Rybochkin P. V., Perchikov R. N., Karlinskii B. Ja., Kamanina O. A., Arlyapov V. A., Kashin A. S., Ananikov V. P. Aerobic bacteria-supported biohybrid palladium catalysts for efficient cross-coupling reactions // *J. of Catalysis*. 2023. 429. 115238.

4. Kamanina O. A., Arlyapov V. A., Rybochkin P. V., Lavrova D. G., Podsevalova E. A., Ponamoreva O. N. Application of organosilicate matrix based on methyltriethoxysilane, PVA and bacteria *Paracoccus yeei* to create a highly sensitive BOD // *3Biotech*. 2021. 11. 7. 331.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания по теме "Химическая, биологическая и наноструктурная модификация функциональных материалов как стратегия борьбы, изучение свойств и подходов к практическому использованию микробных биопленок" (FEWG-2024-0004).

1-АМИНОАЦИЛОКСИГЕРМАТРАНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Савельев Г.К.^{1,2,3}, Лёзов Д.В.¹, Кочина Т.А.¹, Романенко М.Н.^{2,3}, Антонец К.С.^{2,3}, Нижников А.А.^{2,3}

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В.Гребеницкова, Санкт-Петербург, Россия

²Лаборатория протеомики надорганизменных систем, Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной микробиологии, Санкт-Петербург, Россия

³Биологический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

spbu@spbu.ru

Бурный расцвет синтеза германийорганических соединений пришёлся на 60-е года прошлого века. В тоже время были установлены разнообразные биологические эффекты этих веществ. Было показано, что данные соединения обладают: противовирусным, противоопухолевым, иммуномодулирующим, противовоспалительным эффектом, а также низкой токсичностью. Среди большого многообразия германийорганических соединений наиболее специфическими являются герматраны – трициклические водорастворимые эфиры гидроксикаламинамов. Конечные соединения обладают трансаннулярной донорно-акцепторной связью благодаря тому, что атом германия может расширять свою координационную сферу [1]. Образованная связь и заместитель у атома германия, специфически влияют на проявляемую герматранами биологическую активность [2].

Зависимость биологической активности герматранов от природы заместителя при атоме германия диктует необходимость поиска наиболее эффективных заместителей. В литературе уже имеются сведения о патентованных аддуктах диоксида германия с карбоновыми и аминокислотами, которые проявляют высокую физиологическую активность; а также аддукты 1-гидроскигерматрана, содержащими карбоксильную группу и демонстрирующие противовирусную активность [3,4].

В связи с этим целью данного исследования является синтез, изучение структуры современными физико-химическими методами, а также биологических свойств ранее неизученных 1-аминоацилосигерматранов, которые получены путем взаимодействия D,L-триптофоната, цистеината, L-серината, L-лейцината, D,L-метионата, тирозината, глицината, L- α -аланината, β -аланината, L-валината германия с триэтанололамином. Синтез проводили в два этапа. На первом этапе получали комплексы оксида германия с аминокислотами (аминокарбонаты германия) [3]. На втором – взаимодействие синтезированных комплексов с триэтанололамином в водной среде при температуре 80-90°C в соотношении комплекс:триэтаноламин - 1:1. Целевые продукты были выделены в виде порошков.

На данный момент уже имеются работы, посвящённые биологическому воздействию герматранов на микроорганизмы, но их комплексы с аминокислотами являются недостаточно изученными [5]. В связи с этим в рамках первичного скрининга биологической активности было впервые проведено тестирование комплекса глицината германия с триэтанололамином в отношении бактерий *Pseudomonas syringae* и *Pectobacterium atrosepticum*. Для оценки биологического эффекта использовался метод сравнения оптической плотности контроля и, полученной при культивировании микроорганизмов в присутствии комплекса. В результате было установлено снижение оптической плотности и замедление роста бактериальной культуры, что может свидетельствовать о бактериостатическом действии полученного комплекса.

1. Menchikov L.G., Ignatenko M.A. Biological activity of organogermanium compounds (a review) //Pharmaceutical Chemistry Journal. 2013. Т. 46. С. 635-638.

2. Леменовский Д., Зайцева Г., Карлов С. Атраны-молекулярные бутоны // Природа. 2008. № 3. С.28-33.

3. Pat. 2476436 Russian Federation. Isaev A.D., Manashev T.O., Ambrosov I.V., Matelo S.K. Complex compounds of germanium with amino acids and carboxylic acids; applicant and patent holder Limited Liability Company "VDS PHARMA". IPC C07F 7/30 A61K 31/28. No. 2012102525/04; application 25.01.2012, publ. 27.02.2013.

4. Pat. 2104032 Ros. Federation. Isaev A.D., Bashkirova S.A. Salts of 1-hydroxygermatran with hydroxy-, keto- and dicarboxylic acids. No. 2006146303/04. dec. 12/26/06; publ. 09/20/08, Bull. No. 26. 12 p. (in Russian)

5. Garabadzhiu A.V. et al. The influence of silatranes, germatranes, protatranes, and triethanolamine on vital functions of microorganisms // Doklady Biological Sciences. Springer Nature BV, 2011. Т. 439. №. 1. С. 264.

Синтез соединений выполнен в рамках государственного задания (№ гос. рег. 1023032900385-8-1.4.3) Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), анализ биологической активности выполнен при поддержке СПбГУ, шифр проекта 124032000041-1.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета и Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

ФОТООКСИГЕНАЦИЯ ВОДЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОРИСТЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Саратовский А.С.^{1,2,3}, Гаврилова М.А.², Гаврилова Д.А.², Змитриченко Ю.Г.⁴, Евстропов С.К.^{2,3,5}

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

⁴ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова» Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия

⁵АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия
saratovskija@inbox.ru

Во всем мире происходит быстрое развитие оксидных фотокаталитических материалов и их все более широкое практическое применение. В [1] была продемонстрирована возможность эффективного насыщения воды кислородом (оксигенации) при ее фотокаталитическом разложении при применении фотокатализаторов системы ZnO-Ag и ZnO-SnO₂-Ag(AgCl).

Пористые материалы на основе оксида цинка обладают большой удельной поверхностью и высокими фотокаталитическими свойствами [2]. Целью настоящей работы являлось исследование процессов фотокаталитической оксигенации воды при использовании в качестве фотокатализаторов пористых нанопорошков ZnO и ZnO:Mn.

В настоящей работе для синтеза пористых нанопорошков был использован полимерно-солевой метод, описанный ранее в [1,2]. В качестве исходных материалов были использованы водные растворы нитратов марганца и цинка и растворимого органического полимера поливинилпирролидона (ПВП) ($M_w=25000-35000$). В процессе термообработки высушенных исходных компонентов полимер вступает в окислительно-восстановительную реакцию с нитратами металлов, сопровождающуюся образованием газообразных продуктов, что способствует формированию пористых оксидных материалов [2].

Полученные нанопорошки были исследованы методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализов, электронной микроскопии и были изучены их спектральные, адсорбционные и фотокаталитические свойства. Исследование фотокаталитической оксигенации воды (объем 50 мл) под действием УФ излучения ртутной лампы ($\lambda_{max} = 254$ нм) в присутствии синтезированных нанопорошков (масса образца 0,5 г) осуществлялось на экспериментальной установке, включающей датчик кислорода ПППП.

Исследования показали, что синтезированные порошки состояли из нанокристаллов ZnO и Mn_3O_4 , размер которых не превышал 40 нм. Данные рентгенофазового анализа показали, что при формировании порошков наблюдается внедрение ионов Mn^{2+} в решетку кристаллов ZnO. Изучение фотокаталитического разложения органического красителя Chicago Sky Blue в водных растворах в присутствии полученных нанопорошков показало, что кинетика этого процесса удовлетворительно описывается моделью Ленгмюра-Хиншелвуда.

Результаты исследования содержания кислорода в воде C_t быстро возрастает при УФ облучении синтезированных нанопорошков, достигая предела растворимости кислорода C_p при температуре эксперимента. Установлено, что при использованных условиях эксперимента скорость процесса оксигенации определяется не кинетикой фотокаталитического разложения воды, а скоростью растворения образовавшегося кислорода в воде.

1. Saratovskii A.S., Senchik K.Yu., Karavaeva A.V., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Photo-oxygenation of water media using plasmonic nanocomposites // The Journal of Chemical Physics. 156 (2022). 201103.

2. Gavrilova M.A., Gavrilova D.A., Evstropiev S.K., Shelemanov A.A., Bagrov I.V. Porous ceramic ZnO nanopowders: features of photoluminescence, adsorption and photocatalytic properties // Ceramics. 2023. V.6. №3. P. 1667-1681.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-19-00559).

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛАСТИН СИЛИКАТНОГО НАНОПРИСТОГО СТЕКЛА, ДОПИРОВАННОГО ZnO, ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ

Саратовский А.С.^{1,2,3}, Гирсова М.А.¹, Сенчик К.Ю.⁴, Змитриченко Ю.Г.⁴, Анфимова И.Н.¹,
Куриленко Л.Н.¹, Антропова Т.В.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

⁴ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова» Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия
saratovskija@inbox.ru

Загрязнение пресной воды в результате антропогенной деятельности, используемой как в бытовых, так и в промышленных целях, становится серьезной угрозой в последние десятилетия. К основным типам загрязнителей воды можно отнести органические загрязнители, такие как углеводороды, различные красители, фармацевтические препараты и т.д., биологические загрязнители, представленные различными микроорганизмами, и неорганические загрязнители, такие как тяжелые металлы. Известно, что фотокатализ позволяет эффективно решать экологические проблемы, связанные с загрязнением сточных вод в результате деятельности человека. Материалы на

основе ZnO являются одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов и твердых бактерицидных материалов. Фотокаталитические материалы на основе оксида цинка обладают бактерицидными свойствами и могут очищать воду от бактерий.

В качестве матрицы для композита использовалось пористое стекло типа МАП, обладающее общей пористостью 59 %, удельной поверхностью пор $73 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеющее средний диаметр пор 25 нм в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 1 мм. и 1,5 мм.

Для изучения фазового состава синтезированных композитов применяли метод рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV, Япония).

Для исследования фотокаталитической активности синтезированного композита «пористое стекло – ZnO» была использована стандартная методика по обесцвечиванию водного раствора красителя Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich. Этот краситель широко применяется на практике и использовался в качестве модельного органического соединения для оценки фотокаталических свойств различных материалов.

Для изучения процесса фотогенерации кислорода водой синтезированным композитом была использована оригинальная экспериментальная установка. Образцы композитов на основе пористых стекол помещались в стакан, изготовленный из кварцевого стекла, далее в стакан приливалось одинаковое количество дистиллированной воды, равное 10 мл, после чего образцы подвергались УФ облучению ($\lambda=254 \text{ нм}$) в течении 30 минут. Содержание кислорода в воде и ее температуру измеряли с помощью кислородного датчика ДК-409. Полученные данные выводили на экран регистрирующего прибора МАРК-409. Сравнение исследуемых образцов проводилось по коэффициенту растворенного кислорода (КРК) в воде. Погрешность измерений не превышала 5%.

Исследования показали, что при УФ облучении обесцвечивание красителя происходит активнее в растворе с пластиной толщиной 1,5 мм. Было показано, что толщина образца не оказывала серьезного влияния изменение содержания растворенного кислорода в воде, однако, сама по себе модификация пористого стекла ZnO позволила этот показатель увеличить, относительно не модифицированных образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Гос. регистрация №1021050501068-5-1.4.3, № 1023032900385-8-1.4.3).

ГАДОЛИНИЙ- И СТРОНЦИЙ- ДВОЙНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ

Семенова В.В.¹, Фадеева И.В.², Давыдова Г.А.³, Яковский Д.С.⁴, Волчкова Е.В.¹, Рау Д.В.⁴

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования РТУ МИРЭА, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

³Институт металлургии и материаловедения, РАН, Москва, Россия

⁴Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пуцино, Московская обл., Россия

⁵Тульский государственный университет, Естественно-научный институт, Тула, Россия
vasilisasemenova10@yandex.ru

Интерес к двойным замещенным фосфатам кальция, гидроксипатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) и трикальцийфосфату ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ТКФ) связан с их потенциальными возможностями для применения в качестве имплантатов для восстановления поврежденных костных тканей. Благодаря введению гадолиния в состав ГА последний приобретает антимикробные свойства [1]. Катион стронция, Sr^{2+} , как было показано ранее в [2] улучшает клеточную пролиферацию. Присоединение мезенхимальных стволовых клеток (МСК) к линии остеобластов является необходимым условием для реконструкции костной ткани. Ионы стронция могут способствовать закреплению стволовых клеток в линии остеобластов, стимулируя экспрессию остеогенных фенотипических маркеров и усиливая формирование кости. При содопировании ГА одновременно двумя ионами, как было показано в [3] наблюдается эффект взаимного влияния допантов с усилением антибактериальной активности.

Целью настоящей работы являлись синтез со-допированных (гадолиний и стронций)-содержащих гидроксипатитов, влияния одновременного замещения части ионов кальция на ионы

гадолиния и стронция на антибактериальные свойства и биологическую совместимость полученных соединений.

Синтез двойных замещенных гидроксипатитов (ДЗГА) осуществляли осаждением из водных растворов солей.

Количество реагентов рассчитывали в соответствии с уравнениями 1 и 2:

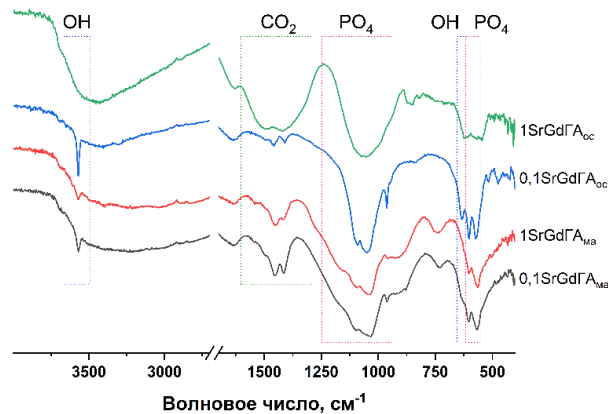
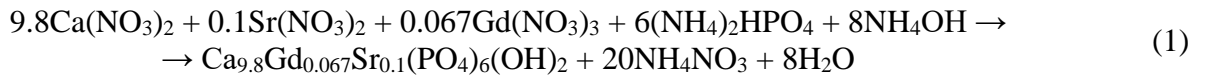


Рисунок 1. ИК-спектры замещённых SrGdГА. Температура термообработки 400 °С

Для образца 0,1SrGdГА наблюдаются интенсивные нерасщеплённые полосы гидроксильной группы при 3570 и 633 см⁻¹, характерные для гидроксила в апатите. Также в спектрах присутствуют полосы поглощения, отнесённые нами к карбонатным группам в области 1450-1390 см⁻¹. Появление карбонатных групп в ГА связано с поглощением реакционной смесью, имеющей щелочную реакцию (pH10-11), углекислого газа из воздуха.

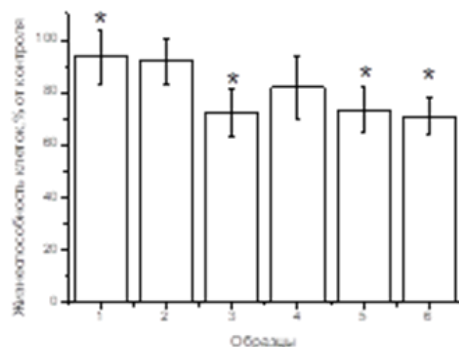
Таблица 1. Данные линейной усадки, кажущейся плотности и пористости керамики из ДЗГА

№ п/п	Обозначен. образца	T обжига, °С	Кажущаяся плотность, г/мм ³	Усадка, %	Прочность при изгибе, МПа
1	ГА	1100	2.26±0.05	16.9±0.02	5.3±0.8
2	0.1(Sr,Gd)ГА	1100	2.15±0.08	19.1±0.02	12.0±1.8
3	1(Sr,Gd)ГА	1100	2.69±0.01	20.7±0.0	2.6±0.6
4	ГА	1200	2.41±0.05	18.1±0	9.0±0.8
5	0.1(Sr,Gd)ГА	1200	2.47±0.08	25.8±0	77.7±1.0
6	1(Sr,Gd)ГА	1200	2.64±0.07	18.9±0.02	10.0±0.2

Согласно данным РФА, образцы, синтезированные осаждением из водных растворов солей, характеризуются однородным фазовым составом, единственная фаза - апатит. При увеличении содержания допантов происходит разрушение апатитовой структуры.

Введение допантов в ГА вызывает искажения кристаллической решетки ГА, что способствует дестабилизации структуры последнего. С увеличением содержания допантов этот эффект усиливается. Так, при малой концентрации стронция и гадолиния (табл.1) в ГА прочность керамики существенно выше (более 70 МПа для керамики из 0.1(Sr,Gd)ГА, по сравнению с 10 МПа для керамики из 1(Sr,Gd)ГА).

Исследования цитотоксичности полученных керамик показали (рис.2), что керамика, спеченная из порошков ГА и 0,1 SrGd-ГА, синтезированных осаждением, не проявляет цитотоксичности. На основе проведенных исследований установлено, что исследованная керамика из двойных (гадолиний и стронций)-замещенных ГА перспективна для использования в медицине при восстановления поврежденной костной ткани.



$p \leq 0,01$

Рисунок 2. Метаболическая активность клеток линии NCTC L929 по результатам МТТ-теста при инкубации 24 ч с вытяжками из исследуемых материалов. 1-ГА ос, 2-0,1 SrGd-ГАос, 3- 1,0 SrGd-ГАос, 4 -ГАма, 5 -0,1SrGd-ГАма, 6 -1,0 SrGd-ГАма

1. Arreguin, C. V., Maldonado, L. F. S., Padron, N. M., et al. Characterization and Antimicrobial Evaluation of Gadolinium-Doped Hydroxyapatite for Potential Use as Drug Carrier System. In Congreso Nacional de Ingeniería Biomédica. 2023.P. 139-147.

2. Ressler, A., Ivanković, T., Polak, B. et.al. A multifunctional strontium/silver-co-substituted hydroxyapatite derived from biogenic source as antibacterial biomaterial. *Ceramics International*. 2022. V.48(13). P.18361-18373.

3. Mariappan, A., Pandi, P., Rani, K. B., & Neyvasagam, K. Study of the photocatalytic and antibacterial effect of Zn and Cu doped hydroxyapatite. *Inorganic Chemistry Communications*. 2022. V.136. P.109128.

Работа выполнена по ГЗ №075-00320-24-00.

In vitro испытания выполнены по ГЗ №075-00224-24-01.

Исследования выполнены в рамках Инициативной темы 194-ИТХТ (РТУ МИРЭА).

СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ КОМПОЗИЦИОННЫХ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОГРАФЕН

Семченко А.В.¹, Сидский В.В.¹, Коваленко Д.Л.¹, Гайшун В.Е.¹, Никитюк Ю.В.¹, Шилова О.А.²

¹Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, Гомель, Беларусь

²НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, Санкт-Петербург, Россия

semchenko@gsu.by

Прозрачные проводящие пленки могут использоваться в качестве антистатических покрытий в различных промышленных и электронных приложениях. Они обладают свойством проводимости, что позволяет им эффективно разряжать статическое электричество и предотвращать накопление статического заряда на поверхностях. Прозрачные антистатические пленки нашли широкое применение в производстве электроники, включая дисплеи, сенсорные экраны, защитные пленки для мобильных устройств и мониторов, а также в других областях, где важно предотвращение статического заряда, который может повредить электронные компоненты или привести к непредвиденным электростатическим разрядам [1-2].

Прозрачные проводящие пленки получают различными методами, такими как распыление, реактивное испарение, химическое осаждение из пара и золь-гель метод.

Золь-гель метод является очень полезным при получении прозрачных проводящих пленок из-за возможности нанесения на нужную форму и площадь, легкого контроля уровня легирования, концентрации раствора и однородности без использования дорогостоящего и сложного оборудования по сравнению с другими методами [3].

Предложен метод распыления с использованием компрессорного небулайзера. Механизм действия небулайзера основан на дисперсном распылении жидкости. Благодаря тому, что вещество распыляется на сверхмалые частицы, его можно использовать для получения прозрачных проводящих покрытий методом компрессорного пиролиза с применением золь-гель метода. Струйный небулайзер представляет собой устройство для преобразования жидкости (в нашем случае золя) в мелкодисперсный аэрозоль. Генерация аэрозоля (мельчайшие частицы, взвешенные в газообразной среде) осуществляется воздухом. Устройство состоит из двух частей: генератор потока воздуха

(компрессор) и распылитель жидкости (небулайзер). Распыляемый раствор обычно изготавливают на основе воды и растворимых солей компонентов требуемого материала – основы синтезируемого покрытия. В основу рассматриваемого метода положено пиролитическое разложение на предварительно нагретой подложке соединения, которое растворено в жидкой смеси. В то же время растворители и иные летучие продукты, которые являются побочными, выбрасываются в паровой фазе. Давление газа-носителя, а также геометрические размеры распыляющего сопла являются факторами, определяющими величину капель распыляемого раствора. Схема технологической установки, реализующей метод спрей-пиролиза, приведена на рисунке 9. Метод спрей-пиролиза осуществляется в условиях приемлемой температуры (в диапазоне от 100 °С до 300 °С) и позволяет выполнять нанесение покрытий не только на высокопрочные материалы.

С целью повышения однородности и сплошности покрытий нами была произведена модификация установки для нанесения покрытий путем подачи спрея на вертикально расположенную подложку. Для формирования прозрачного проводящего покрытия на основе фторида и оксида олова (FTO) был приготовлен водно-спиртовой золь. Гидролиз растворов для получения образцов проводили в водно-спиртовой среде, в качестве растворителей использовали этиловый спирт. В качестве элементов выбран хлорид олова и аммоний фтористый не ниже ОСЧ. В полученный золь вводили наноразмерный порошок графена (концентрация 5, 10 масс. %). Для полного созревания растворы выдерживали при температуре окружающей среды (22 ± 2) °С в течение 2 – 3 суток.

На рисунке 10 приведены обработанные программным комплексом Gwyddion типичные АСМ изображения поверхности образца FTO:графен (топография, фазовый контраст, маркировка зерен), область сканирования составляла 4×4 мкм. Концентрация графена на морфологию поверхности пленок FTO:графен существенного влияния не оказывает.

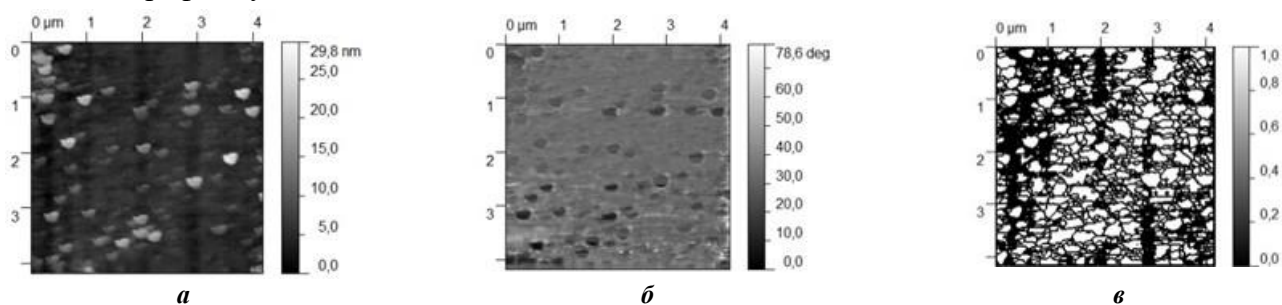


Рис. 1 АСМ изображения поверхности образца FTO:графен (6 слоёв):
а – топография; б - фазовый контраст; в - маркировка зерен

Как следует из рисунка 1, верхний слой FTO:графен образован равномерно распределенными зёрнами с четкими границами между ними. На поверхности образца FTO:графен образуется плотный слой с характерным размером зерен 80 нм при субшероховатости 6,5 нм. Синтезированные слои имели высокую адгезию к поверхности подложек. Пленки с различным содержанием графена (0, 5, 10 масс. %), имеют коэффициент пропускания от 90 % до 97 % в видимом диапазоне с удельным сопротивлением $2,6 \times 10^{-3}$ Ом·см.

В ходе исследования был разработан метод получения прозрачных проводящих пленок на основе золь-гель процесса с использованием компрессорного небулайзера. Этот метод представляет собой эффективную альтернативу другим способам получения подобных покрытий, обеспечивая преимущества в виде легкой регулировки процесса, экономичности и достижения высокой однородности и сплошности покрытий. Пленки, полученные данным методом, обладают необходимыми характеристиками прозрачности и проводимости, что делает их перспективным выбором для применения в антистатических покрытиях сельскохозяйственных теплиц. Полученные результаты могут быть полезны для дальнейшего развития технологий в данной области и применения на практике.

1. Zheng Q. et al. Graphene oxide-based transparent conductive films //Progress in Mater. Sci. 2014. Т. 64. С. 200-247.
2. Naghdi S. et al. A review of conductive metal nanomaterials as conductive, transparent, and flexible coatings, thin films, and conductive fillers: Different deposition methods and applications //Coatings. 2018.Т. 8. №. 8. С. 278.
3. Ayvazyan G. Y. et al. Synthesis, Investigation and Neural Network Modeling of the Properties of Sol-Gel ITO/ZnO and ITO/ZnO: Mg Structures // Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences). 2023. Т. 58. №. 3. С. 266-273.

**ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СЦИНТИЛЛЯТОРОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

Семченко А.В.¹, Сидский В.В.¹, Коваленко Д.Л.¹, Гайшун В.Е.¹, Никитюк Ю.В.¹, Шилова О.А.²

¹Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, Гомель, Беларусь

²НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова,
Санкт-Петербург, Россия
semchenko@gsu.by

В медицинской визуализации значительные прорывы достигнуты за счет развития новых технологий. Современные детекторы, особенно неорганические сцинтилляционные материалы, играют ключевую роль в сборе данных для этих изображений, улучшая диагностику и лечение [1].

Сцинтилляционные кристаллы, включая неорганические материалы, играют важную роль в современной сцинтилляционной технологии, используемой в медицине, геофизике и других областях. Они применяются в радиационном контроле и мониторинге, а также для обнаружения радиоактивных веществ. В медицине они используются не только для диагностики, но и для контроля радиационной безопасности персонала и пациентов, особенно в атомной и ядерной промышленности.

Современные разработки в области неорганических сцинтилляторов открывают новые возможности для повышения эффективности и точности радиационного детектирования. Метод золь-гель процесса позволяет создавать материалы с уникальными свойствами, такими как повышенная светоотдача и устойчивость к радиации и химическим агентам. Это открывает перспективы для производства сцинтилляторов для высокоточной радиационной диагностики и других специализированных приложений [2].

Технология получения сцинтилляторов начинается с подготовки исходного смешивания компонентов, таких как европий, иттрий, алюминий, хлорид меди и натрий, в фарфоровой чаше. Исходные вещества тщательно смешиваются с добавлением изопропилового спирта для улучшения их взаимодействия и однородности смеси. После этого смесь подвергается испарению спирта на индукционной плите, что способствует образованию более сухой и однородной массы для дальнейшего процесса [3].

Далее происходит стадия термической обработки, начиная с сушки приготовленного раствора в сушильном шкафу при температуре около 300 °С, что необходимо для предотвращения воспламенения и сохранения структуры смеси. Этот этап помогает устранить оставшуюся влагу и подготовить материал к следующему шагу — спеканию.

Следующим важным этапом является спекание в вакуумной печи, где образцы подвергаются дополнительной термической обработке уже в условиях вакуума. Это способствует удалению примесей, которые могут испаряться только в отсутствие воздуха, и способствует улучшению структуры материала.

Последняя стадия включает в себя финальное спекание на воздухе при более высокой температуре, достигающей 800 °С, что способствует окончательному формированию кристаллической структуры сцинтиллятора и его светоизлучающих свойств. По завершении спекания аккуратно вынимаются из печи керамические тигли и расплавленная масса выливается на кремниевую пластину. В течение 5 минут масса остывала, готовые к дальнейшему использованию в различных приложениях, где требуется детектирование ионизирующего излучения. Как видно из рисунка (рисунок 1), материал имеет стеклоподобный вид и при облучении ультрафиолетовом ($\lambda = 405$ нм) испускает свет – розовое свечение.

Световыход сцинтилляций для предлагаемого неорганического сцинтиллятора на основе $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}$ измеряли при комнатной температуре, генерирующей импульсные электронные пучки с энергией 200 кэВ, длительностью 1,5 нс. Одновременно для сравнения были проведены аналогичные измерения для кристаллов известного неорганического сцинтиллятора $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. Результаты измерения приведены на рисунке 2.

Предложенный неорганический сцинтиллятор имеет высокий световыход и спектр свечения с максимумом при 615-620 нм. При добавлении $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}$ световыход увеличивается в несколько раз по сравнению с известным сцинтиллятором $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. Также наблюдается увеличение световыхода с увеличением концентрации $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}$. Предложенный сцинтиллятор также обладает повышенной

чувствительностью и избирательностью регистрации корпускулярного излучения.



Рисунок 1. Получение сцинтиллирующей сред

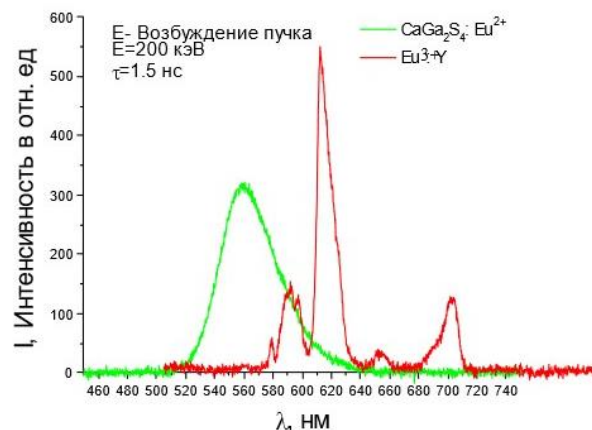


Рисунок 2. Световыход сцинтилляций для неорганического сцинтиллятора на основе $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}$ (8 масс. %) и для сравнения сцинтиллятора на основе $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$

1. Gundacker S. et al. Time of flight positron emission tomography towards 100ps resolution with L (Y) SO: an experimental and theoretical analysis // Journal of Instrumentation. 2013. Т. 8. №. 07. С. P07014.
2. Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2016. Т. 809. С. 130-139.
3. Wang Y. et al. Perovskite Scintillators for Improved X-ray Detection and Imaging // Angewandte Chemie International Edition. 2023. Т. 62. №. 38. С. e202304638.
4. Семченко А. В. и др. Синтез золь-гель методом сцинтиллирующих сред для использования в качестве детекторов ионизирующих излучений // Пятая международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем"- "Золь-гель 2018". 2018. С. 268-269.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СЦИНТИЛЛЯЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $(\text{Gd},\text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}$)

Смыслова В.Г.¹, Карпюк П.В.¹, Лелекова Д.Е.¹, Коржик М.В.^{1,2}, Мечинский В.А.^{1,2}, Бондарев А.Г.²

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Национальный исследовательский институт ядерных проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь

smyslovavg@gmail.com

Сложные многокомпонентные оксидные соединения со структурой граната обладают широкой областью гомогенности с возможностью введения различных катионов-активаторов, что позволяет оптимизировать состав и связанные с ним функциональные свойства в зависимости от сферы применения [1]. В качестве детекторов ионизирующего излучения применяют сцинтилляторы, распространённой формой которых являются монокристаллы, однако ограничение вариативности составов данных материалов сужает область использования. В последние годы возросла популярность поликристаллических материалов, разнообразие методов формования керамики позволяет получать как стандартные образцы при помощи одноосного прессования [2], так и образцы со сложной геометрией с привлечением аддитивных технологий [3].

В рамках работы получены образцы сцинтилляционной керамики общего состава $(\text{Gd},\text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}$), исследован характер спектров люминесценции, оценен световыход и изучены катодолюминесцентные свойства. Методом обратного осаждения гидрокарбонатом аммония NH_4HCO_3 из смесевых растворов металлов получали осадок с однородным распределением компонентов, что фиксировали методом рентгенофазового анализа после стадий термообработки и измельчения. Спекание проводили в атмосфере кислорода, готовые керамические образцы подвергали постобработке. Качество полученной керамики оценивали путём измерения её

плотности и оптической прозрачности.

Возбуждение люминесценции Eu^{3+} производили излучением с длиной волны 250 нм, а регистрацию излучения Eu^{3+} - на длине волны 592 нм; для Tb^{3+} возбуждали на 275 нм, а регистрировали на 544 нм. Максимум спектра возбуждения для Ce^{3+} соответствует 438 нм, испускания - 514 нм. Tb и Eu обладают несколькими выраженными полосами испускания люминесценции, для Ce характерна одна широкая полоса в области 450 – 700 нм (Рис.1).

Помимо широкой области испускания, активация состава ионами Ce^{3+} позволяет сочетать в себе высокий световой выход (до 50 фот./кэВ) и быструю кинетику (~50 нс). Индивидуальный состав GYAGG:Tb обладает медленной кинетикой – 2,9 мс, а световой выход достигает 80 фот./кэВ. Содопирование состава GYAGG ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} позволяет варьировать характеристики сцинтиляционного материала [4]: происходит замедление кинетики высвечивания на Ce^{3+} (до 450 нс), при этом увеличивается интегральный световой выход сцинтиляции, составляющий 90 фот./кэВ, что предположительно связано с наличием обменных взаимодействий $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ и $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Состав, активированный Eu^{3+} , показал самые низкие результаты (световой выход 10 фот./кэВ и эффективное время высвечивания 3,2 мс), при этом совместное допирование ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} изменяет характер спектров фотолюминесценции для используемых активных центров, а также демонстрирует ускорение кинетики для Tb^{3+} и уменьшение – для Eu^{3+} . Совместное допирование Tb^{3+} и Eu^{3+} не увеличивает показатель световыхода исследуемого материала (12 фот./кэВ), а склоняет в сторону величины индивидуального состава GYAGG:Eu.

Образцы состава GYAGG:Tb, Eu подвергли облучению интенсивного потока бета-частиц [5], интенсивность люминесценции и кинетика затухания не поменялись в результате данного воздействия, что свидетельствует о радиационной стойкости полученных образцов, а повышение световыхода за счёт содопирования состава GYAGG ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} вкуче с высокой плотностью >99% и линейным пропусканием >60% открывает возможность использования полученных составов в области медицинской визуализации (Рис.2).

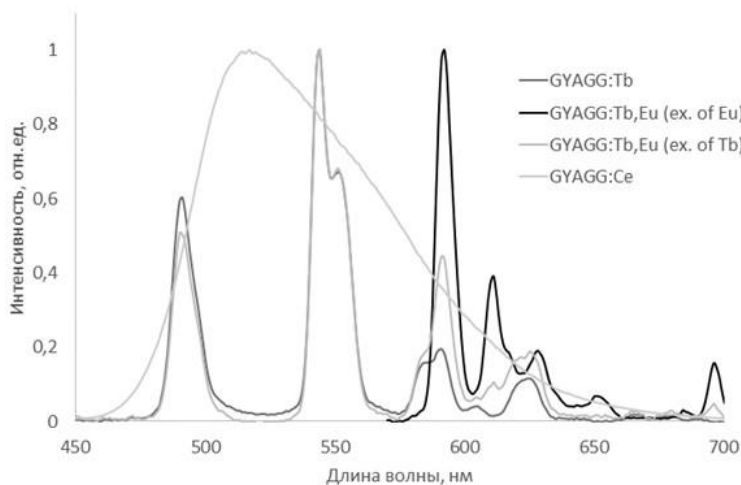


Рисунок 1. Спектры испускания с нормированием для керамических образцов GYAGG:Ce, GYAGG:Tb и GYAGG:Tb, Eu

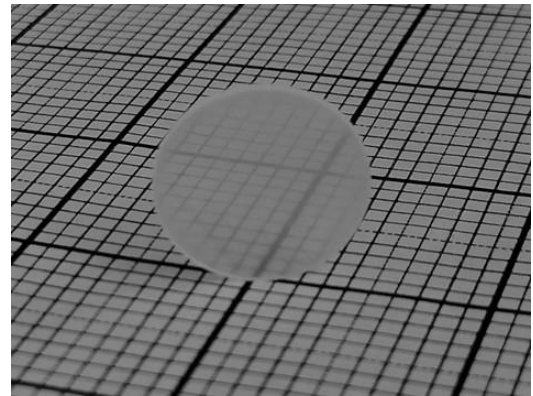


Рисунок 2. Керамический образец состава GYAGG:Ce, Tb при естественном освещении

1. Retivov V. et al. Compositionally disordered crystalline compounds for next generation of radiation detectors // *Nanomaterials*. 2022. Т. 12. №. 23. С. 4295.
2. Smyslova V. et al. Advances of the Cubic Symmetry Crystalline Systems to Create Complex, Bright Luminescent Ceramics // *Photonics*. MDPI. 2023. Т. 10. №. 5. С. 603.
3. Ermakova L. V. et al. Influence of luminescent properties of powders on the fabrication of scintillation ceramics by stereolithography 3D printing // *Ceramics*. 2023. Т. 6. №. 1. С. 43-57.
4. Korzhik M. et al. Cross-sensitization of Ce^{3+} and Tb^{3+} luminescence in $(\text{Gd},\text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ scintillation ceramics // *Journal of Luminescence*. 2024. Т. 265. С. 120226.
5. Karpuyuk P. et al. The Saturation of the Response to an Electron Beam of Ce- and Tb-Doped GYAGG Phosphors for Indirect β -Voltaics // *Applied Sciences*. 2023. Т. 13. №. 5. С. 3323.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт». Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2023-370 от 22.02.2023).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ АГРОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Тертышная Ю.В.^{1,2}, Подзорова М.В.^{1,2}, Луканина Ю.К.¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

terj@rambler.ru

Полимерные материалы широко применяются во всех отраслях промышленности, в том числе в агросекторе. Большую часть составляют полимеры, получаемые из нефти. Для снижения потребления нефтепродуктов, а также уменьшения отрицательного воздействия на окружающую среду, предложено использовать полимеры на основе возобновляемых ресурсов для изготовления мульчирующих пленок и нетканых волокнистых материалов для выращивания сельскохозяйственных культур.

Из широкого диапазона «зеленых» полиэфиров полилактид (ПЛА) и поли-3-гидроксибутират (ПГБ) являются наиболее перспективными для агропромышленного применения [1]. Преимуществом этих материалов является их биоразлагаемость, что потенциально решает растущую проблему загрязнения окружающей среды пластиковыми отходами. К недостаткам этих полимеров можно отнести повышенную хрупкость. Эту проблему можно решить добавлением эластомера, например, натурального каучука (НК) [2].

Полилактид – это бесцветный, прозрачный, термопластичный полимер, который получают из природного сырья путем молочнокислого брожения суслу кукурузы, картофеля или зерновых культур. Поли-3-гидроксибутират – полиэфир, относящийся к классу полигидроксиалканоатов, синтезируемый микроорганизмами *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes eutrophus*, *Azotobacter chroococcum* и некоторыми другими. ПГБ синтезируется в клетках микроорганизмов как запасное вещество.

В данной работе волокнистые матрицы из ПЛА/ПГБ/НК получены методом электроформования из раствора. Процесс электроформования основан на комбинации механических и электростатических сил, приложенных к раствору или расплаву полимера, ориентированному в электрическом поле. Функциональность волокнистых материалов обусловлена высоким отношением поверхности к объему отдельного волокна, возможностью модификации его поверхности, регулируемые физико-механическими характеристиками и особенностями диффузионного транспорта в сочетании с природой биоразлагаемых полимеров [3]. Нетканые матрицы ПЛА/ПГБ/НК применяли как субстрат-подложку для высева семян зерновых (пшениц и тритикале) и зеленых культур (базилик фиолетовый).

В ходе работы определены морфологические показатели растений и всхожесть. При использовании полимерных субстратов вышеуказанные показатели выше, чем в контроле. Контрольный образец – это традиционно выращенная культура, без применения каких-либо материалов. Исходные волокнистые матрицы ПЛА/ПГБ/НК и после эксперимента охарактеризованы различными физико-химическими методами: спектральными, термическими, структурно-динамическими и оптическими.

1. Podzorova M.V., et al. Aging of PLA/NR electrospun fibers under the influence of UV- irradiation, water and soil environment // E3S Web of Conferences. 2023. V. 413. 02019.

2. Tertyshnaya Y.V., et al. Promising Agromaterials Based on Biodegradable Polymers: Polylactide and Poly-3-Hydroxybutyrate // Polymers. 2023. 15. 1029.

3. Tertyshnaya Y.V., et al. Thermal Properties and Dynamic Characteristics of Electrospun Polylactide/Natural Rubber Fibers during Disintegration in Soil // Polymers. 2022. 14. 1058.

САМООРГАНИЗАЦИЯ КОНЬЮГАТОВ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПОЛИМЕРАМИ И ФОСФИНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Титова А.В.^{1,2}, Звягина Д.В.¹, Маркова М.А.^{1,2}, Лютова Ж.Б.^{1,2}, Попугаев А.В.^{1,2}, Арутюнян А.В.²,
Борисенкова А.А.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт», Гатчина, Лен. обл., Россия
anna.titova.v@mail.ru

Использование систем адресной доставки лекарственных препаратов, в том числе основанной на избирательном поглощении определенными рецепторами на поверхности клетки-мишени,

способно привести к снижению минимальной эффективной дозы и сопутствующей токсичности препарата, а также повышению терапевтической эффективности. Известно, что в некоторых типах опухолей наблюдается повышенная экспрессия фолатных рецепторов (ФР) [1] и поскольку конъюгаты фолиевой кислоты (ФК) могут связываться с ФР на клеточной поверхности со свойствами, подобными свободному фолату [2], синтез биосовместимых конъюгатов ФК с противоопухолевыми препаратами является актуальным. Кроме того, весьма интересным представляется использование фуллеренов в фотодинамической терапии [3] и в качестве носителей радиоактивных атомов для лечения или диагностики онкологических заболеваний [4].

Целью данной работы был синтез конъюгатов (ФК-ПВП-С₆₀ и ФК-ПЭГ-С₆₀) фуллерена С₆₀ с фолиевой кислотой (ФК) в качестве нацеливающего лиганда к опухолевым клеткам с повышенной экспрессией фолатных рецепторов и поливинилпирролидоном (ПВП)/полиэтиленгликолем (ПЭГ) в качестве биосовместимых спейсеров.

Методами ИК-, УФ-спектроскопии и термического анализа подтверждено образование конъюгатов и установлен характер связывания компонентов в нем. Методом ДРС определены средние размеры частиц конъюгатов в водных растворах. Содержание ФК и С₆₀ в конъюгатах ФК-ПВП-С₆₀ и ФК-ПЭГ-С₆₀ по данным элементного анализа и УФ-спектроскопии составило 8.9 % масс. и 2.8 % масс., соответственно.

Размер и стабильность наночастиц в составе лекарственных средств являются важными характеристиками, определяющими свойства препаратов *in vivo*. Кроме того, от размера связывающихся с мембраной клетки агентов зависит активация расположенных на ее поверхности рецепторов. По данным ДРС, в водных растворах конъюгата ФК-ПВП-С₆₀ можно выделить две доминирующие группы агрегатов со средними размерами 40 и 150 нм. При уменьшении концентрации конъюгата ФК-ПВП-С₆₀ в водном растворе до 1 мкг/мл в массовом распределении частиц наблюдались только кластеры со средним размером 130 нм. Этот эффект может быть связан с включением молекул воды в комплекс с более мелкими агрегатами за счет переноса электронной плотности от карбонильных группы ПВП, что приводит к образованию более рыхлых коллоидных структур. Кроме того, при большей концентрации конъюгата более сильно проявляется стабилизирующее свойство ПВП, предотвращающее агрегацию за счет сил отталкивания, возникающих из-за взаимодействующих друг с другом гидрофобных углеродных цепей. В то же время, при более высоких концентрациях конъюгата клубки ПВП могут становиться более компактными вследствие притяжения фуллеренов С₆₀ за счет гидрофобных взаимодействий. Это подтверждают измерения ζ -потенциала, абсолютные значения которого уменьшаются (от 13 до 1 мВ) при уменьшении концентрации конъюгата.

Методом ДРС было установлено, что в растворе конъюгата ФК-ПЭГ-С₆₀ в воде концентрацией присутствовали кластеры с со средними размерами около 150 нм и ζ -потенциалом около -12 ± 1 мВ. При снижении концентрации конъюгата в два раза размер агрегатов незначительно изменялся – в растворе обнаружены кластеры со средними размерами около 120 нм и ζ -потенциалом около -11 ± 1 мВ. Это свидетельствует о высокой стабильности полученного конъюгата в водном растворе, что важно с точки зрения биомедицинского применения такого препарата.

Таким образом, и конъюгаты ФК-ПВП-С₆₀ и ФК-ПЭГ-С₆₀ образовывали в воде достаточно стабильные в изученном диапазоне концентраций агрегаты со средними размерами порядка 100 нм, наиболее благоприятными для введения *in vivo*. Согласно современным представлениям, частицы такого размера менее склонны к неспецифическому поглощению клетками и находятся в кровотоке длительное время. Таким образом, и ПВП и ПЭГ можно успешно использовать для придания биосовместимости фуллерену С₆₀ и улучшения биодоступности ФК.

1. Scaranti M. et al. Exploiting the Folate Receptor α in Oncology // Nat Rev Clin Oncol. 2020. 17.

2. Narmani A. et al. Folic Acid Functionalized Nanoparticles as Pharmaceutical Carriers in Drug Delivery Systems // Drug Dev Res. 2019, 80.

3. Hamblin M.R. Fullerenes as Photosensitizers in Photodynamic Therapy: Pros and Cons. //Photochemical and Photobiological Sciences. 2018. 17.

4. Valderrama A. et al. Interactions of Calcium with the External Surfaces of Fullerenes and Endofullerenes Doped with Radioactive Sodium Iodide // J Mol Model. 2017. 23.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-01085.

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Fe₃O₄, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЛИЦЕРОЛАТАМИ ЖЕЛЕЗА И КРЕМНИЯ, ДЛЯ ОНКОУРОЛОГИИ

Тишин Д.С.¹, Фролова В.М.¹, Валова М.С.¹, Демин А.М.¹, Минин А.С.², Уймин М.А.², Замятин А.В.³, Хонина Т.Г.¹

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Уральский государственный медицинский университет, Екатеринбург, Россия

den.tishin@inbox.ru

Злокачественные новообразования (ЗН) являются второй по значимости причиной смерти во всем мире, при этом заболеваемость ЗН растет и во многом определяется социально-экономическими причинами, включая относительное старение населения. Химиотерапия является одним из доминирующих методов комплексного лечения ЗН, однако не всегда является достаточно эффективной.

В настоящее время одним из наиболее перспективных способов усиления воздействия химиопрепаратов на ЗН является применение их в композиции с наночастицами различных металлов или их оксидов, например, с магнитными наночастицами (МНЧ) Fe₃O₄, которые имеют низкую токсичность и суперпарамагнитные свойства [1]. Введение наночастиц с химиопрепаратами внутрь (*per os*), внутривенно, подкожно, а также локально – в брюшную полость и мочевой пузырь, в настоящее время интенсивно изучается в экспериментальных исследованиях *in vitro*, а также на лабораторных животных и в клинических исследованиях у больных ЗН.

Доксорубицин (Дох) считается одним из наиболее эффективных химиотерапевтических препаратов и в настоящее время достаточно широко используется для лечения различных видов рака. Несомненный научный и практический интерес представляет использование магнитных наноконструктов с химиопрепаратами в онкологической практике при локальной внутрипузырной терапии немышечно-инвазивного рака мочевого пузыря [2]. Как известно, немышечно-инвазивный рак мочевого пузыря после трансуретральной резекции и профилактической внутрипузырной терапии различными химиопрепаратами (Дох, митомицин) рецидивирует в 30-80% случаев, при этом не снижается риск прогрессирования заболевания до мышечно-инвазивных форм. Очевидно, требуется поиск новых способов повышения эффективности внутрипузырной химиотерапии. Одним из наиболее перспективных способов повышения эффективности внутрипузырной химиотерапии является разработка методик с использованием МНЧ, направленных на создание в патологических очагах более высоких концентраций химиопрепаратов, а также непосредственное усиление их цитотоксического эффекта в опухолевых клетках (гипертермия).

Ранее нами был синтезирован новый наноконструктивный материал – магнитные наночастицы Fe₃O₄ со смешанной оболочкой на основе глицеролатов железа и кремния (МНЧ-ГЖК), полученной по золь-гель методологии [3].

В ячейках полимерной фазы Si-Fe-глицеролатной оболочки могут содержаться химиопрепараты, например, Дох, для адресной и пролонгированной доставки в опухолевый очаг. Кроме того, Si,Fe-содержащая глицеролатная оболочка, обладающая выраженной гидрофильностью и мукоадгезивностью, также обеспечивает повышенную стабильность и дополнительное положительное фармакологическое действие на пораженные ткани, характерное для глицеролатов кремния и железа: репаративное, регенерирующее, гемостатическое [4]. Это может быть весьма актуально для местной химиотерапии при лечении немышечно-инвазивного рака мочевого пузыря после хирургического вмешательства.

Целью работы является разработка состава средства на основе МНЧ-ГЖК и Дох для внутрипузырной химиотерапии, оценка его сорбционной активности, а также цитотоксичности.

Эффективность сорбции оценивали УФ спектроскопическим методом. Продемонстрировано, что при концентрации МНЧ-ГЖК, 0,2 мас.%, увеличение массового соотношения Дох:МНЧ-ГЖК (от 0,20 до 1,55) приводит к медленному возрастанию содержания препарата в наноконъюгате (LC) (с ~3 до 5 мас.%), при этом эффективность сорбции (LE) резко падает (с 43 до 6 мас.%). Снижение концентрации исходных частиц с 1,0 до 0,5 мас.% (при 0,3 мас.% Дох) приводит к возрастанию LC (с 5,0 до 6,7 мас.%).

Нами показано, что выбор оптимальных условий сорбции – концентрации и соотношения МНЧ-Г ЖК/Dox (0.1/0.1–0.3 мас.%, водно-глицериновая среда) привело к повышению сорбционной активности более чем в 2 раза. При этом оптимальный состав и условия сорбции Dox были скорректированы применительно к внутривенной химиотерапии (0.1 мас.% Dox).

Полученные наноконъюгаты охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов, по аналогии с [5].

В опытах *in vitro* продемонстрирована дозозависимая цитотоксичность синтезированного наноконъюгата в отношении клеток линии рабдосаркомы человека (RD): статистически значимая токсичность МНЧ-ГЖК, загруженных Dox, проявлялась уже для раствора с концентрацией 10 мкг/мл, а для растворов с концентрацией 100 мкг/мл выживаемость клеток составила 57 %.

Полученные результаты будут использованы для дальнейших фармакологических исследований разрабатываемой композиции на лабораторных животных.

1. Anik M.I., Hossain M.K., Hossain I., Mahfuz A.M.U.B., Rahman M.T., Ahmed I. Recent progress of magnetic nanoparticles in biomedical applications: A review // Nano Select. 2021. 2. 1146–1186.

2. Qian Z., Zhang Y., Yuan J., Gong S., Chen B. Current applications of nanomaterials in urinary system tumors // Front. Bioeng. Biotechnol. 2023. 11. P. 1111977.

3. Khonina T.G., Demin A.M., Tishin D.S., Germov A.Yu., Uimin M.A., Mekhaev A.V., Minin A.S., Karabanalov M.S., Mysik A.A., Bogdanova E.A., Krasnov V.P. Magnetic nanocomposite materials based on Fe₃O₄ nanoparticles with iron and silica glycerolates shell: synthesis and characterization // Int. J. Mol. Sci. 2023. 24(15). 12178.

4. Khonina T.G., Tishin D.S., Larionov L.P., Osipenko A.V., Dobrinskaya M.N., Bogdanova E.A., Karabanalov M.S., Bulatova M.A., Shadrina E.V., Chupakhin O.N. Iron (III) monoglycerolate as a new biocompatible precursor in the synthesis of bioactive nanocomposite glycerohydrogels // Current Pharm. Biotechnol. 2024. 25. *in press*, DOI: 10.2174/0113892010269503231229100317.

5. Demin A.M., Vakhrushev A.V., Valova M.S., Korolyova M.A., Uimin M.A., Minin A.S., Pozdina V.A., Byzov I.V., Tumashov A.A., Chistyakov K.A., Levit G.L., Krasnov V.P., Charushin V.N. Effect of the silica-magnetite nanocomposite coating functionalization on the doxorubicin sorption/desorption // Pharmaceutics. 2022. 14(11). 2271.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (тема № гос. рег. 124020500044-4).

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФАРМЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Ухинова М.В., Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В.

Байкальский институт природопользования РАН, Улан-Удэ, Россия

ukhinova98@mail.ru

Быстрое увеличение численности населения и индустриализация привели к стремительному росту производства и потребления различных фармакологических препаратов. Серьезной экологической проблемой стало загрязнение поверхностных и подземных вод, источников питьевой воды, а также почвы различными отходами, содержащими большое количество лекарственных веществ. Они попадают в природные водоемы вместе с бытовыми и промышленными фармацевтическими сточными водами, т.к. действующие в настоящее время очистные сооружения используют традиционные методы очистки воды, которые не способны полностью нейтрализовать большинство фармацевтических загрязнителей.

В данном исследовании были синтезированы наноконструктивные материалы на основе природного слоистого алюмосиликата монтмориллонита и полиоксокатионов железа. Fe-наноконструктивные материалы получали введением полиоксокатионов железа в межслоевое пространство глины по методике, описанной в [1]. Синтез материалов осуществляли следующим образом: модифицирующий раствор, содержащий полиоксокатионы железа, готовили добавлением 0.2 М раствора NaOH к 0.2 М раствору Fe(NO₃)₃ (мольное соотношение [OH⁻]/[Fe³⁺] 2.0, pH 2.2). Рассчитанный объем модифицирующего раствора (для соотношений Fe/глина 1.0, 2.5 и 5.0 ммоль/г), добавляли к глинистой суспензии, предварительно выдержанной в течение 24 ч в воде для набухания, а затем обработанной ультразвуком (22 кГц, 3 мин). Полученную суспензию глины и модифицирующего раствора оставляли на 24 ч для протекания ионообменной реакции. Затем твердую фракцию отделяли от жидкости и промывали дистиллированной водой. Сушили при комнатной температуре с последующей термообработкой при 623 и 723 К. Содержание железа в образцах

композитов определяли методом атомно-абсорбционного анализа после предварительной обработки материалов в концентрированной соляной кислоте в течение 24 часов. Также, были изучены структурные и текстурные характеристики, методами РФА, ИК, СЭМ и низкотемпературной адсорбции N₂. Установлено, что метод модификации приводит к увеличению удельной площади поверхности природной глины в 2.4 раза.

Были изучены сорбционные способности нанокompозитов в адсорбции одного из наиболее часто употребляемых в медицине и ветеринарии анальгетиков и обезболивающих средств диклофенака. Наибольшая адсорбция наблюдалась для образца с соотношением Fe/глина 2.5, в связи с этим было исследовано влияние экспериментальных условий на адсорбционную способность данного нанокompозита. Снижение pH суспензии, загрузки композита и температуры приводило к увеличению адсорбции. Сорбция также возрастала при увеличении концентрации диклофенака. Зависимость равновесной адсорбции диклофенака от его равновесной концентрации в растворе удовлетворительно описывалась изотермой Ленгмюра с коэффициентом корреляции 0.985 и максимальным значением сорбции равным 103.1 мг/г [2].

Результаты исследования показали, что Fe₂O₃-нанокompозитный материал является эффективным сорбентом для удаления диклофенака из водных растворов и может быть использован при очистке фармацевтических сточных вод как дешевый и экологически чистый сорбент.

1. Rightor E.G., Tzou M.S., Pinnavaia T.J. Iron oxide pillared clay with large gallery height. Synthesis and properties as a Fischer-Tropsch catalyst // Journal of Catalysis. 1991. 130. 1. 29–40.

2. Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Ukhinova M.V. Adsorption of diclofenac onto Fe₂O₃-pillared montmorillonite: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies // Journal of Molecular Liquids. 2023. 380. 121725

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проект №0273-2021-006).

КЕРАМИКА ИЗ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ, ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Фадеева И.В.¹, Новиков М.М.², Черобыло С.А.², Давыдова Г.А.³, Проскурин В.А.^{3,4}, Рау Д.В.⁵

¹Институт металлургии и материаловедения РАН, Москва, Россия

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

³Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Московская обл., Пущино, Россия

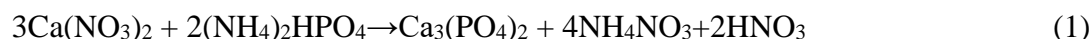
⁴Пущинский филиал - РОСБИОТЕХ, Московская обл., Пущино, Россия

⁵Istituto di Struttura della Materia, Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISM-CNR), Rome, Italy

fadeeva_inna@mail.ru

Фосфаты кальция в виде керамики, цементов или композитов с полимерами наиболее часто используют для материалов медицинского назначения в связи с их хорошей биосовместимостью. Костная ткань человека является композиционным материалом из фосфатов кальция и органического матрикса, представленного коллагеном, белками [1]. Лечение повреждения костей, вызванных переломами и обширными операциями, привело к развитию новых медицинских технологий. В последние годы активно развивается новый подход к лечению – регенеративная медицина [2]. Новые медицинские технологии, в свою очередь, потребовали создания новых материалов, а также новых технологий производства изделий из этих материалов, например стереолитография [3]. Помимо биосовместимости и отсутствия токсичности, основным требованием, предъявляемым к имплантатам для регенеративной медицины, является скорость биорезорбции, максимально приближенная к скорости образования новой костной ткани. Поэтому наиболее подходящим для создания имплантатов фосфатом кальция является трикальцийфосфат (ТКФ).

ТКФ синтезировали методом осаждения из водных растворов солей по реакции (1) с последующей термообработкой при 900 °С:



Стереолитография – эффективный метод изготовления из биокерамики изделий сложной формы с высокой точностью размеров [3]. Основа метода послойное отверждение жидкой фотополимерной композиции с помощью ультрафиолетового излучения и аддитивного производства

изделий заданной геометрии по цифровым моделям. Одним из наиболее важных этапов в технологии стереолитографии является подготовка фотоотверждаемой суспензии со свойствами, которые соответствуют конкретным требованиям выбранного метода и конкретного устройства 3D печати.

Исследование биосовместимости в условиях *in vitro* проводили с использованием вытяжек и путем культивирования клеток на поверхности керамики.

Образцы спекали в камерной печи с силитовыми нагревателями при температуре 1100 °С в течение 2 часов. Линейная усадка после спекания составила 38%. Фазовый состав спеченной керамики представлен единственной фазой – витлокитом.

В керамике присутствуют как микропоры размером до 5 мкм, так и макропоры размером от десятков до сотен мкм. Микропоры будут способствовать адгезии протеинов на поверхности керамики, в то время как макропоры создают условия для циркуляции жидкостей организма внутри имплантата.

Для определения растворимости керамики в условиях, приближенных к среде организма (температура 37 °С, pH = 7.4) был проведен эксперимент в модельной жидкости, в качестве которой использовали физиологический раствор с ТРИС-буфером. О растворимости керамики судили по изменению концентрации кальция в модельной жидкости. Считали, что момент выхода кривой на плато соответствует динамическому равновесию между ионами кальция, перешедшими из керамики в модельную жидкость, и ионами кальция, образующимися на поверхности образца слой биологического апатита. Установлено, что это равновесие устанавливается после 30 суток выдерживания образца в модельной жидкости.

Исследование цитотоксических свойств вытяжек из исследуемых материалов проводилось на клетках линии NCTC клон L-929 с использованием МТТ-теста. Образцы вытяжек из исследуемых образцов не оказывали угнетающего воздействия на клетки.

Исследования материалов методом прямого контакта проводилось на первичной культуре мезенхимальных стромальных клеток человека DPSC. На всех исследованных образцах наблюдается нормальная морфология клеток DPSC. Показано, что исследованный материал является нетоксичным и биосовместимым.

Таким образом, полученная методом стереолитографии керамика из ТКФ перспективна для использования в регенеративной медицине.

1. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины//Успехи химии, 2010, 79(1), 13-29.

2. Севастьянов В.И. Технологии тканевой инженерии и регенеративной медицины//Вестник трансплантологии и искусственных органов, 2014, 16(3), 93-108.

3. Setareh Zakeri, Minnamari Vippola, Erkki Levänen A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography//Additive Manufacturing 35 (2020) 101177 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101177>

Синтез ТКФ и физико-химическое исследование полученных образцов выполнены в рамках Госзадания No. 075-00320-24-00.

Стереолитографическая 3D печать проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». НОМЕР ГЗ

*Биологические испытания *in vitro* выполнены в рамках Госзадания No. 075-00224-24-01.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Федоренко Н.Ю.¹, Белоусова О.Л.¹, Кудряшова Ю.С.¹, Абиев Р.Ш.^{1,2}, Мякин С.В.², Ершов Д.С.¹

¹*НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
fedorenkonju@ya.ru*

Керамика из диоксида циркония (ZrO₂) привлекает внимание специалистов в области материаловедения уже более 50 лет. Стабилизация кубической модификации диоксида циркония оксидами иттрия, церия и другими позволяет получать керамику широкого спектра применений [1, 2]. При высоких температурах *c*-ZrO₂ демонстрирует кислород-ионную проводимость, появляющуюся в результате накопления кислородных вакансий, компенсирующих при образовании твердого раствора

недостаток положительного заряда катионов [3, 4]. Для получения наноструктурной керамики необходимо обеспечить получение порошков-прекурсоров с узким распределением частиц по размер. Одним из основных направлений развития керамической технологии является комплексное изучение влияния метода синтеза исходных порошков и их состава на свойства нанокерамики.

Целью данной работы являлся жидкофазный синтез порошков, получение керамики состава 95.5 мол. % ZrO_2 – 4.5 мол. % Y_2O_3 и изучение влияния метода синтеза на свойства полученных материалов.

Для получения кристаллогидрата и ксерогеля в работе использовали методы совместной кристаллизации, совместного осаждения гидроксидов, а также микрореакторы со встречными закрученными потоками [5]. Замороженный осадок и кристаллогидрат сушили при 110 °С (2 ч), обжигали при 600 °С (1 ч) в муфельной печи на воздухе. Полученные порошки формовали сухим одноосным прессованием на и спекали при 1300 °С в воздушной среде с изотермической выдержкой в течение 2 ч.

Использование жидкофазных методов синтеза позволяет получать частицы гидратированных оксидов, поверхность которых содержит большое количество гидроксильных групп, способных участвовать в реакциях катионного или анионного обмена. Поверхность образовавшейся частицы обладает избыточной энергией, что способствует насыщению связей за счет адсорбции молекул из окружающей среды.

При адсорбции воды на поверхности частиц, покрытых гидроксильными группами или катионами, возможно возникновение относительно непрочных молекулярных комплексов $Zr(H_2O)_x(OH)_y^{n+}$. Дальнейшая агрегация за счет протекания реакции конденсации приводит к образованию агломератов $[(H_2O)_5(OH)Zr(OH)_2Zr(OH)(H_2O)_5]^{4+}$, в которых частицы связаны между собой уже силами химической связи [5, 6]. Таким образом, преобладание на поверхности ОН–групп может свидетельствовать об агрегированности частиц ксерогелей.

Наименьшей открытой пористостью обладает образец керамики, полученной из соосаженных порошков. Методом рентгенофазового анализа установлено, что образец керамики, полученный спеканием соосаженных порошков, представляет собой кубический твердый раствор диоксида циркония. Керамика же, полученная из кристаллогидрата, содержит помимо кубической моноклинную фазу.

Образец керамики, полученный из соосаженных ксерогелей обладает высоким значением электропроводности – $\sigma_{545} = 3.8 \cdot 10^{-4}$ См/см. При выделении оксидов азота в процессе нагрева наблюдается резкое изменение электропроводности исследуемого образца, что свидетельствует о перспективности его применения в газочувствительных сенсорах.

Полученные материалы перспективны для применения в газочувствительных сенсорах, в частности в системах контроля содержания оксидов азота в выхлопных газах автомобильного транспорта и газовых смесей, образующихся в различных высокотемпературных промышленных процессах.

1. Miura N., Sato T., Anggraini S.A., Ikeda H., Zhuiykov S. A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors // Ionics. 2014. Vol. 20. Iss. 7. P. 901–925. DOI: 10.1007/s11581-014-1140-1.

2. Толкачева А.С., Павлова И.А. Технология керамики для материалов электронной промышленности. Ч. 1. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. 124 с.

3. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония. Под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. 358 с.

4. Завадинский В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 3. С. 441–445.

5. Fedorenko N.Yu., Mjakin S.V., Khamova T.V., Kalinina M.V., Shilova O.A. Relationship Among the Composition, Synthesis Conditions, and Surface Acid-Basic Properties of Xerogel Particles Based on Zirconium Dioxide // Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 5. Pp. 6245–6249. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.165.

Работа выполнена в рамках темы НИР НИЦ КИ 1023033000122-7-1.4.3 «Физико-химические основы неорганического синтеза микро- и наноструктурированных неорганических, органо-неорганических и керамических материалов и покрытий для био-, энерго- и ресурсосберегающих технологий».

**МОНОКРИСТАЛЛЫ $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Сырников П.П.¹, Халипов А.В.^{1,2}, Залесский В.Г.¹, Зайцева Н.В.¹, Лушников С.Г.¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
nsh@mail.ioffe.ru

Кристаллы $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (NBT) [1] и $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) [2] принадлежат к семейству перовскитов с общей химической формулой ABO_3 со сложным замещением катионов в А- и В-позиции, соответственно. Кристаллы этих соединений обладают уникальными свойствами: в А- и В- позициях соответствующих решеток реализуется неупорядоченное распределение ионов (т. н. химический беспорядок), наблюдаются размытые фазовые переходы, некоторые из которых сопровождаются аномалиями диэлектрической восприимчивости, характерные для релаксорных сегнетоэлектриков. С прикладной точки зрения наибольший интерес представляют кристаллы PMN, поскольку обладают большими величинами пьезоэлектрических коэффициентов и диэлектрической проницаемости. С другой стороны, кристаллы NBT в настоящее время рассматриваются как перспективный, экологически безвредный, бессвинцовый, пьезоэлектрический материал, который, однако, уступает PMN из-за сравнительно большой проводимости и огромной величины коэрцитивного поля. Кроме пьезоэлектричества, NBT привлек к себе внимание как материал для устройств хранения энергии в интегральной электронике. Для улучшения физических свойств NBT специалисты по мультифункциональным материалам непрерывно исследуют влияние различных примесей или проводят синтез новых твердых растворов на его основе.

В настоящей работе сообщается о синтезе и выращивании методом спонтанной кристаллизации монокристаллов сложного соединения $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBMN). Исходные компоненты NaBiO_3 , MgO , Nb_2O_5 и V_2O_3 были помещены в платиновый тигель и нагреты до $1250\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением в течение двух недель. В результате были получены прозрачные кристаллы светло-желтого цвета кубической формы размером 5-7 мм. Элементный состав был подтвержден рентгеноспектральным микроанализатором САМЕВАХ. С помощью рентгеновского дифрактометра Дрон-3 была определена кубическая симметрия кристаллической структуры перовскита с постоянной решетки $a = 3.954 \pm 0.001\text{ \AA}$ (рис.1).

Измерение температурной зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости производилось импедансметром Good Will LCR 819 в поле амплитудой 1V, в частотном диапазоне 0.1-100 kHz и в интервале температур от 77 до 800 K. Проводимость на постоянном токе измерялась тераомметром Е6-13А. Измерение петель сегнетоэлектрического гистерезиса производились по схеме Мерца с использованием метода PUND (Positive Up, Negative Down).

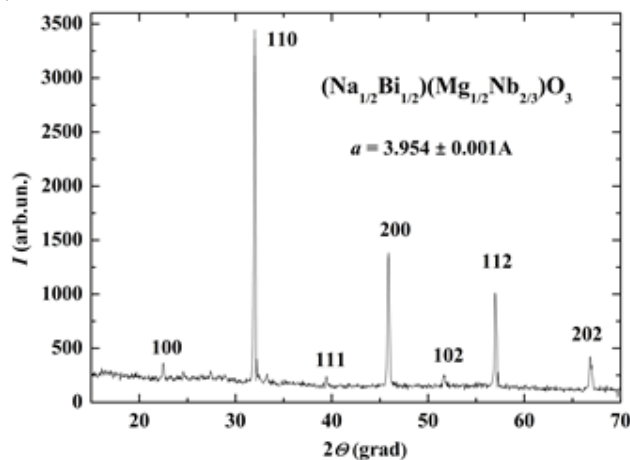


Рисунок 1. Дифрактограмма порошка $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

В результате получены следующие данные. При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость на частоте 1 kHz равна $\epsilon = 230$, тангенс потерь $\text{tg}\delta = 0.01$. На температурной зависимости действительной части проницаемости обнаружен широкий частотонезависимый

максимум $T_m \sim 310$ К (рис.2а) и широкие частотозависимые максимумы потерь релаксорного типа в окрестности температур 105-125 К (рис.2б). Проводимость на постоянном токе составляет $5.6 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (при $T = 290$ К, $U = 10$ V) и сопровождается накоплением объемного заряда. С помощью метода PUND, который позволяет выделить ток смещения, связанный с переключением поляризации из общего тока, получены петли сегнетоэлектрического гистерезиса. Петли являются ненасыщенными, во внешнем поле 18 kV/cm остаточная поляризация составляет $1.7 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$, а величина коэрцитивного поля равна 14 kV/cm. Петли существуют от 77 К до температуры 400 К, выше которой наблюдается обратимый пробой диэлектрика вследствие накопления объемного заряда.

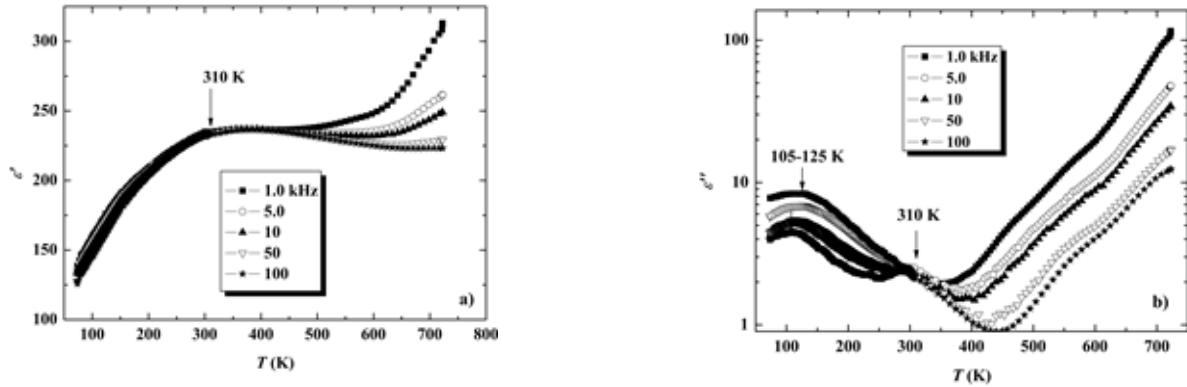


Рисунок 2. Температурная зависимость действительной (а) мнимой частей диэлектрической проницаемости (б)

Полученные физические параметры позволяют причислить NBMN к семейству релаксорных сегнетоэлектриков и результаты представляют интерес для дальнейшего понимания механизмов размытых фазовых переходов в неупорядоченных сегнетоэлектрических кристаллах, а в прикладном аспекте монокристаллы NBMN могут быть рассмотрены как перспективный мультифункциональный материал для интегральной электроники.

1. Tu C.-S., Siny I. G., Schmidt V. H. Sequence of dielectric anomalies and high-temperature relaxation behavior in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ // Phys. Rev. 1994. Vol.49. N.17. P. 11550-11559.
 2. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л. Наука. 1971. 476 с.

ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Хамидов А.М.^{1,2}, Музаффаров Ж.М.¹, Рузимурадов О.Н.²

¹Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

²Туринский политехнический университет в Ташкенте, Ташкент, Узбекистан
a.xamidov8997@gmail.com

Благодаря многочисленным исследованиям эмпирически установлено, что упорядочение каналов наблюдается лишь в узких интервалах условий эксперимента. Многие из наблюдаемых особенностей формирования АОА до сих пор не имеют теоретического объяснения, что может быть связано с одновременным влиянием многих факторов на рост оксидной пленки [1]. Высокоупорядоченная структура АОА образуется только после длительного анодирования алюминиевой пластинки или отожжённой алюминиевой фольги. Для получения высокоупорядоченной поверхности АОА применяют метод, состоящий из двух стадий анодирования [2]. В качестве исходного материала используют алюминиевые пластины толщиной 0.5 мм. С целью увеличения размера кристаллитов алюминия, снятия микронапряжений и в последующем достижения лучшей упорядоченности пор Al подложки отжигают на воздухе в течение 10 часов при 550°C в муфельной печи. Затем поверхность алюминия выравнивают с использованием наждачной бумаги (P800, P2000). Условия анодного окисления в зависимости от выбранного электролита приведены в таблице.

Таблица 1. Условия анодного окисления алюминия

Этапы окисление	Электролит	Напряжение анодирования, В	Сила тока, А	Продолжительность анодирования, час
I этап	0.3 M H_2SO_4	20; 30; 40	2	2
II этап	0.3 M $(\text{COOH})_2$	20; 30; 40	2	4

Исследование процесса анодного окисления алюминия показало, что упорядоченная структура пор формируется лишь при определенных условиях. Например, оксид алюминия с расстоянием между порами равным 50, 65, 100 и 500 нм образуется при напряжении при 40 В – в щавелевой кислоте. На втором этапе поры относительно большого размера, ровные, а оксид алюминия находится в порядочном состоянии на поверхности (рис. 1а). Также можно увидеть случаи, когда некоторые поры в мембране АОА разрушены и соединены вместе. Поэтому получение пористых АОА мембран в два этапа является важным явлением. Для определения размера и представления образования пористости в оксидном слое АОА мембраны изучены образцы сбоку с помощью СЭМ (рис. 1б).

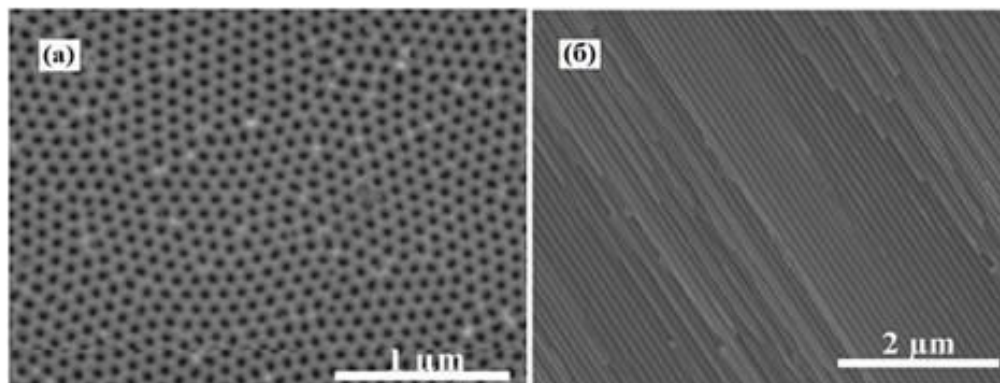


Рисунок 1. СЭМ-изображения сверху (а) и сбоку (б) после кальцинации АОА

Таким образом, мы приготовили пленки анодного оксида алюминия на Al фольге или ткани и исследовали их свойства термостабильности и их PL свойства. Представленные здесь экспериментальные результаты показывают, что размер нанопор сохраняется после отжига при 600°C.

1. Stepniowski W.J., Zasada D., Bojar Z. First step of anodization influences the final nanopore arrangement in anodized alumina. *Surface and Coatings Technology*, 2011. 206(6): p. 1416-1422.

2. Belwalkar A., et al., Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. *Journal of membrane science*, 2008. 319(1-2): p. 192-198.

НЕТКАННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА

Хан О.И.¹, Ольхов А.А.^{2,3,4}, Карпова С.Г.³, Маркин В.С.⁴, Станишевский Я.М.¹

¹Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, Москва, Россия

⁴Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

oksa_0096@mail.ru

В последние годы загрязнение окружающей среды стало серьезной проблемой из-за высокого воздействия пластиковых отходов при ежедневном использовании. Одним из возможных решений этой проблемы является замена обычных синтетических полимеров биоразлагаемыми полимерами, которые легко подвержены микробному воздействию. Из многих биологических и биоразлагаемых полилактид (ПЛА) привлекает большое внимание благодаря своим механическим свойствам, напоминающим современных товарных пластиков, таких как полиэтилен, полипропилен и полистирол [1]. Поликапролактон (ПКЛ) - еще один полимер, который кажется многообещающим из-за его хорошей совместимости со многими типами полимеров [2]. ПЛА и ПКЛ обладают хорошей биосовместимостью, способностью биоразложения. Материалы на их основе могут использоваться как биоматериалы в фармацевтике, медицине и биомедицинской инженерии, включая системы доставки лекарств, искусственные имплантаты и функциональные материалы в тканевой инженерии [3].

В работе использовали ПЛА марки «NatureWorks® Ingeo™ 3801X Injection Grade PLA» (SONGHAN Plastics Technology Co., Ltd.) со средневязкостной молекулярной массой 1.9×10^5 и ПКЛ ($M_w \sim 80,000$, Sigma-Aldrich), температура плавления 60°C.

Волокна получали методом электроформования [4] с использованием однокапиллярной

установки (Россия, г. Москва). Капилляр диаметром 0,2 мм, расстояние между капилляром и осадительным электродом 20 см, напряжение 17 кВ.

Образцы исследовали методом ДСК на приборе NETSZCH STA 449 F5 Jupiter. 50-70 мг образца загружали в корундовый тигель и нагревали в токе азота со скоростью потока 100 мл/мин в диапазоне температур от 20 до 250 градусов со скоростью 2 градуса в минуту.

Спектры ЭПР записаны на автоматизированном спектрометре EPR-B (Институт химической физики РАН). Величина мощности СВЧ в резонаторе не превышала 7 мВт, что позволяло избежать эффектов насыщения. При регистрации спектров амплитуда модуляции всегда была значительно меньше ширины резонансной линии и не превышала 0,5 Гс. Зондом служил стабильный нитроксильный радикал ТЕМРО. Радикал вводился в волокна из паров при 50 и 70°C. Концентрация радикала в полимере не превышала 10^{-3} моль/л. Экспериментальные спектры спинового зонда в области медленных движений (время корреляции вращения зонда $\tau > 10^{-9}$ с) анализировались в рамках изотропной модели броуновского вращения по программе, описанной в [5].

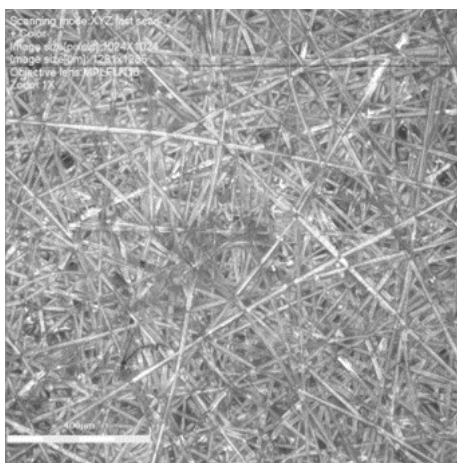


Рисунок 1. Микрофотография волокнистых материалов ПЛА-ПКЛ 50-50

Волокна на основе данных полимеров имеют утолщения. Причина утолщений связана с реологическими особенностями ПЛА и ПКЛ в смесях. Значения диаметров волокон лежат в диапазоне от 4 до 20 мкм.

Анализ ДСК показал, что характерной особенностью термограмм для смесей ПЛА/ПКЛ является перекрытие эндотермических пиков плавления ПКЛ и стеклования ПЛА.

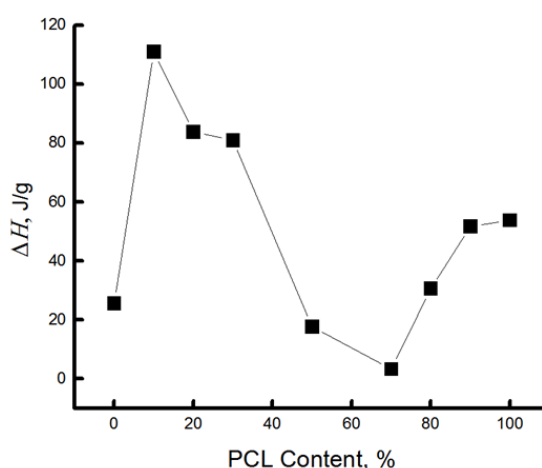


Рисунок 2. Зависимость ΔH от состава волокна

При добавлении 10% ПКЛ энтальпия плавления ПЛА резко возрастает (рис.2). Можно предположить, что ПКЛ распределяется в системе в виде мельчайших частиц, тем самым пластифицируя структуру ПЛА и, как следствие, резко увеличивается доля выпрямленных цепей, ΔH увеличивается почти в 4 раза.

Исследование полимерных композитов ПЛА-ПКЛ на термическом (ДСК) и спектральном

(ЭПР) уровнях позволило проанализировать влияние содержания композиции на структурные и динамические характеристики. Выявлено резкое увеличение энтальпии плавления, молекулярной динамики в бинарной системе с добавкой 10% ПКЛ, что обусловлено мелкодисперсным распределением этого полимера в матрице ПЛА и его пластифицирующим действием на структуру полилактид. Данные материалы потенциально могут стать терапевтической системой для контролируемой доставки лекарств в будущем.

1. Sudesh K., Iwata T. Sustainability of biobased and biodegradable plastics //CLEAN–Soil, Air, Water. 2008. 36. 5-6. С. 433-442.
2. Huang S.J., Edelman P.G. An overview of biodegradable polymers and biodegradation of polymers //Degradable polymers: principles and applications. 1995. С. 18-28.
3. Bikiaris D.N. et al. Miscibility and enzymatic degradation studies of poly (ϵ -caprolactone)/poly (propylene succinate) blends //European Polymer Journal. 2007. Т. 43. №. 6. С. 2491-2503.
4. Karpova S.G. et al. Nonwoven materials based on electrospun ultrathin fibers of poly (3-hydroxybutyrate) and complex tin chloride–porphyrin //Polymer Science, Series A. 2021. Т. 63. С. 369-381.
5. Budil D.E. et al. Nonlinear-least-squares analysis of slow-motion EPR spectra in one and two dimensions using a modified Levenberg–Marquardt algorithm //Journal of Magnetic Resonance, Series A. 1996. Т. 120. №. 2. С. 155-189.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СИЛИКАТНОГО ПОРИСТОГО СТЕКЛА

Цыганова Т.А.¹, Анфимова И.Н.¹, Мякин С.В.², Антропова Т.В.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
tsyganova2@yandex.ru

Разработка научных основ получения новых композиционных наноматериалов включает комплексное исследование их свойств. Одной из важнейших характеристик материала, определяющей характер его взаимодействия с окружающей средой, является функциональный состав поверхности. В данной работе исследованы адсорбционные (поверхностные активные) центры высококремнеземного пористого стекла (ПС) состава (мас. %): $0,95\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 84,75\text{SiO}_2 \cdot 5,93\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,08\text{FeO}$ (Fe-4-4 МИП), содержащего магнетит [1], в сопоставлении с не содержащим железа ПС состава (мас. %) $0,42\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,07 \text{K}_2\text{O} \cdot 2,29\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,11 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 97,11 \text{SiO}_2$ (8В-НТ МИП) [2]. Магнетит-содержащие ПС являются перспективными мембранными материалами для применения в качестве магнитных сорбентов, ультрафильтрационных мембран, матриц для получения композитов с магнитными свойствами и др. [3]. Для изучения функционального состава поверхности ПС применяли метод адсорбции кислотно-основных индикаторов [4]. Исследовали влияние присутствия магнетита в ПС на содержание льюисовских основных центров (ЛОЦ) с pK_a -0.3, соответствующих атомам кислорода в силоксановых мостиковых группах ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), и бренстедовских кислотных центров (БКЦ) с pK_a 2.5, соответствующих группам $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ по адсорбции индикаторов *o*-нитроанилина и *m*-нитроанилина соответственно со спектрофотометрическим измерением оптической плотности стандартных водных растворов индикаторов при длинах волн, соответствующих максимумам их оптического поглощения. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что для исследованных ПС обоих типов характерно преобладание БКЦ по сравнению с ЛОЦ, что отражает гидроксильный характер внутренней поверхности силикатных ПС [5].

Таблица 1. Содержание центров адсорбции Q с pK_a 2.5 и -0.3 на поверхности ПС.

Образец и температура обработки	Средний диаметр пор D, нм	$S_{уд}$, м ² /г	Q (ЛОЦ, pK_a -0.3)		Q (БКЦ, pK_a 2.5)		Соотношение БКЦ /ЛОЦ
			нмоль/г	нмоль/м ²	нмоль/г	нмоль/м ²	
8В-НТ МИП	3 [2]	164 [2]	170	1,08	516	3,12	3,0
Fe-4-4 МИП	10 [1]	95 [1]	221	2,33	488	5,14	2,21

Несмотря на снижение удельной поверхности, введение магнетита в ПС Fe-4-4 МИП приводит к увеличению количества адсорбционных центров обоих типов по сравнению с ПС 8В-НТ МИП, при этом существенно уменьшается отношение БКЦ/ЛОЦ.

1. Волкова А.В. и др. Электрокинетические свойства железосодержащих микропористых стекол // Физика и химия стекла. 2016. Т.42. № 3. С. 446-449.
2. Кузнецова А.С. и др. Электрокинетические характеристики висмутсодержащих материалов на основе пористых стекол // Физика и химия стекла. 2020. Т.46. № 4. С. 358-369.
3. Konon M., et al. Novel Inorganic Membranes Based on Magnetite-Containing Silica Porous Glasses for Ultrafiltration: Structure and Sorption Properties // Membranes. 2023. Vol.13. P. 341.
4. Сычев М.М., Минакова Т.С. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат, 2022. 288 с.
5. Цыганова Т.А. и др. Особенности формирования адсорбционных центров термически модифицированных высококремнеземных пористых стекол // Физика и химия стекла. 2020. Т.46. № 5. С. 475-481.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (Тематика 3) и 1023032900385-8-1.4.3) (проект FFEM-2022-0004).

КОМПЛЕКСЫ ДНК С КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МАРГАНЦА

Шатица М.П.¹, Демидов В.Н.², Касьяненко Н.А.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

²*НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова,*

Санкт-Петербург, Россия

st067901@student.spbu.ru

Координационные соединения металлов с органическими лигандами, среди которых находятся и соединения марганца, в последнее время рассматриваются как потенциальные биологические вещества, которые могут найти применение при создании новых лекарственных средств для лечения различных форм злокачественных новообразований. При создании таких лекарств в качестве комплексообразующего иона для минимизации побочных эффектов используются металлы, обладающие высокой биосовместимостью. Медь и марганец относятся к числу эндогенных металлов, поэтому их соединения привлекают большое внимание исследователей. В качестве лигандов может быть использован фенантролин и его производные, которые, в свою очередь, известны своими противовирусными, антибактериальными и противогрибковыми свойствами. Ожидается, что введение фенантролина в координационную сферу меди и марганца приведет к синергетическому эффекту при лечении различных заболеваний. Первичный отбор потенциальных противоопухолевых соединений основан, в частности, на изучении их свойств при использовании модельных систем – водных растворов ДНК. Это связано с тем, что молекула ДНК является основной мишенью действия большинства противоопухолевых препаратов.

Конформационные изменения молекулы ДНК при формировании ее комплексов с двумя соединениями марганца были изучены в растворах с разной концентрацией поддерживающего электролита – NaCl/ Такой подход позволяет выявить роль электростатических взаимодействий при формировании биологически значимых комплексов. Используемые в работе соединения марганца содержали в координационной сфере две или три молекулы фенантролина. Анализировали результаты взаимодействия с молекулой ДНК моно- и биядерного соединения марганца. Проведено сравнение полученных данных с результатами взаимодействия с ДНК свободного фенантролина, а также ионов Mn²⁺. Изучение комплексообразования проводили с использованием методов спектрофотометрии, низкоградиентной вискозиметрии, кругового дихроизма, динамического светорассеяния и двойного лучепреломления в потоке. Было также изучено плавление ДНК в комплексах и проанализировано влияние ионной силы и рН раствора на комплексообразование. Была проведена оценка констант связывания соединений с ДНК. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что исследуемые соединения связываются с макромолекулой в условиях эксперимента. Предложены модели образующихся комплексов. Участие в связывании азотистых оснований макромолекулы дает право полагать, что используемые соединения проявляют биологическую активность и в системах *in vivo*.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Чихиржиной Е.В. за любезную помощь в проведении экспериментов методом кругового дихроизма. Результаты частично получены с использованием оборудования ресурсного Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники СПбГУ.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИ(АМИДОАМИННЫХ) ДЕНДРИМЕРОВ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЯДРОМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЯДА КАТЕХОЛАМИНОВ

Шиабиев И.Э., Падня П.Л., Мостовая О.А., Стойков И.И.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия
shiabiev.ig@yandex.ru*

Хорошо известно, что катехоламины (дофамин, адреналин, норадреналин) играют ряд ключевых ролей в процессах метаболизма человека: являются нейромедиаторами и гормонами. Установлено, что катехоламины являются маркерами ряда заболеваний центральной нервной системы, также они могут использоваться в качестве лекарственных средств [1]. В связи с этим поиск соединений, способных распознавать и/или связывать катехоламины с целью доставки, является актуальной задачей.

Одними из наиболее перспективных систем для доставки различных субстратов в клетки являются дендримеры из-за своих характерных свойств, которые отличают их от других классов полимеров. Дендримеры монодисперсны, стабильны, имеют в своей структуре внутренние полости и множество концевых групп, легко поддающихся модификации, то есть могут эффективно связывать большое число низкомолекулярных субстратов [2]. Возможность выбора мономерных звеньев и их структур позволяет ученым создавать дендримеры с определенными физико-химическими характеристиками, выбирать подходящую молекулярную массу и плотность функциональных групп внутри ветвей и на периферии. Однако дендримеры обладают рядом недостатков, существенно затрудняющих их практическое применение в живых системах. Самыми существенными из них являются высокая цитотоксичность и многостадийность синтеза высоких поколений (4-6) дендримеров. Данный факт усугубляется тем, что именно дендримеры 4-6 поколений являются наиболее широко используемыми в различных исследованиях [3], что обусловлено их физико-химическими характеристиками.

Нашим научным коллективом было предложено использовать в качестве ядра дендримеров макроциклическую платформу тиакаликс[4]арена. Данный класс макроциклов выгодно выделяется среди прочих синтетических платформ возможностью его получения в различных устойчивых стереоизомерных формах, низкой токсичностью и легкостью модификации. Использование различных стереоизомерных форм тиакаликс[4]арена (*конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*) позволяет фиксировать различные функциональные группы в пространстве относительно макроциклической платформы, что открывает возможность поиска оптимальных структур, способных к эффективному взаимодействию с биомолекулами.

В данной работе предложен и реализован подход к синтезу поли(амидоаминных) дендримеров первой и второй генерации с макроциклическим ядром тиакаликс[4]арена в трёх конфигурациях (*конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*). Комплексом спектральных и физических методов показана способность к связыванию полученными поли(амидоаминными) дендримерами с макроциклическим ядром ряда катехоламинов (дофамина, адреналина и норадреналина), установлены константы взаимодействия, установлены размеры образующихся систем дендример/катехоламин и показаны перспективы применения синтезированных дендримеров в качестве средств доставки лекарственных препаратов.

1. De Backer D., Foulon P. Minimizing catecholamines and optimizing perfusion // Crit. Care. 2019. 23. 1.
2. Mintzer M.A., Grinstaff M.W. Biomedical applications of dendrimers: a tutorial // Chem.Soc. Rev. 2011. 40. 1. 173-190.
3. Wang J., Li B., Qiu L., Qiao X., Yang H. Dendrimer-based drug delivery systems: history, challenges, and latest developments // J. Biol. Eng. 2022. 16. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №21-73-20067.

**ПОТЕНЦИАЛ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АСПАРАГИНАТА ХИТОЗАНА В
РАЗРАБОТКЕ АГРОНАНОБИОХИМИКАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

Шипенок К.М.¹, Луговицкая Т.Н.², Шиповская А.Б.¹

¹*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

²*Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
kshipenok@gmail.com*

В настоящее время важным направлением в совершенствовании технологии выращивания сельскохозяйственных культур является разработка эффективной системы применения регуляторов роста и развития растений. При этом, современным решением является использование наночастиц биологически активных веществ пролонгированного действия. Наноструктурированные биологически активные вещества комплексно влияют на физиологические и биохимические процессы, протекающие в органах растения. Они нетоксичны и безопасны для человека и окружающей среды ввиду своего происхождения.

Одним из перспективных химических соединений для создания агронобиохимикатов пролонгированного действия рассматривается хитозан – деацетилированное производное природного полисахарида хитина, проявляющий широкий спектр биологически полезных свойств. В последние годы были предложены различные методы синтеза наночастиц хитозана и подходы к их применению в качестве систем доставки пестицидов, удобрений, микроэлементов. Инкапсуляция химического вещества в наночастицы хитозана позволяет решить проблемы растворимости регуляторов роста растений и других агрохимикатов. Наноконструкции весьма эффективны и для борьбы с различными вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур. Кроме того, применение наночастиц позволяет снизить количество вносимых агрохимикатов без ущерба для их эффективности.

Нами разработан новый способ получения наночастиц на основе солевых комплексов хитозана с аспарагиновой кислотой. В основе их формирования лежит процесс противоионной конденсации поликатиона с противоионами кислотного остатка с последующей фазовой сегрегацией полимерного вещества на уровне наночастиц [1]. Для стабилизации наноструктурированной фазы поверхность частиц функционализировали полисилоксановой оболочкой с использованием в качестве предшественника золь-гель реакции фармакологически активного тетраглицеролат кремния. Проведен комплексный анализ дисперсий наночастиц методами ИК- и энергодисперсионной спектроскопии, поляриметрии, рентгеновской дифрактометрии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, динамического рассеяния света, сканирующей, просвечивающей и атомно-силовой микроскопии. Доказано наличие в составе наночастиц солевой формы полимера. Обнаружена развитая система меж- и внутримолекулярных контактов (H-связи, специфические кулоновские и ион-дипольные взаимодействия) в надмолекулярной структуре образцов.

Установлено, что наночастицы аспарагината хитозана оказывают биоцидное действие на грамположительные и грамотрицательные микроорганизмы [2], а также проявляют высокую ростостимулирующую активность в отношении тест-растений [3].

1. Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shmakov S.L., Shipenok X.M. Formation, structure, properties of chitosan aspartate and metastable state of its solutions for obtaining nanoparticles // Carbohydrate Polymers. 2022. Vol. 277. ID 118773.

2. Шиповская А.Б., Луговицкая Т.Н., Зудина И.В. Биоцидная активность наночастиц аспарагината хитозана // Микробиология. 2023. Т. 92. № 1. Р. 68-76.

3. Шипенок К.М., Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б. (2022) Биостимулятор роста растений из аспарагината хитозана // Патент №2782614 РФ. МПК А01N 25/00 (2006.01). Бюл. №31.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №24-16-00172.

**ЗАОЧНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

**СОЗДАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕДЬ-СОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ И
ОЦЕНКА ИХ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРИРОДНЫЕ МИКРОБНЫЕ СООБЩЕСТВА**

Александрова Г.П., Беловежец Л.А.

Иркутский институт химии СО РАН, Иркутск, Россия

alexa@irioch.irk.ru

Наноматериалы, изготовленные из широко распространенных и недорогих металлов, имеют немаловажное значение из-за их потенциала как альтернативы редким и дорогим объектам на основе благородных металлов, используемым во многих традиционных коммерческих химических процессах. В этом контексте наночастицы меди особенно привлекательны из-за достаточно высоких запасов меди и низкой стоимости, их создание экономически более эффективно.

Медь-содержащие наносистемы обладают не только уникальными фотоэлектрическими, каталитическими, полупроводниковыми свойствами, но и исключительно широким профилем биологической активности. Широко известна антимикробная и антибактериальная активность соединений меди, в том числе наноразмерных, применяемых в сельском хозяйстве для борьбы с некоторыми грибковыми заболеваниями. Склонность наночастиц меди к преодолению клеточных барьеров и их взаимодействие с внутриклеточными структурами вследствие их небольшого размера и высокой поверхностной реактивности способствуют потенциальной фитотоксичности, генотоксичности, а также цитотоксическому эффекту.

Биосовместимые медь-содержащие наночастицы получены в мягких условиях экологически безопасным методом конденсации с использованием матрицы природного полисахарида арабиногалактана [1, 2]. Формирование оксидов меди в присутствии стабилизирующей матрицы приводит к образованию монодисперсных наночастиц оксидов меди с регулируемым узким распределением по размерам [3, 4]. Медь-содержащие наноконпозиты были охарактеризованы с помощью рентгенодифракционного анализа. Для исследования координации между наночастицами CuO и арабиногалактана использована ИК-спектроскопия. Просвечивающая электронная микроскопия и УФ-видимая спектрометрия применены для анализа размеров и оптических свойств наночастиц.

Взаимодействие наноконпозитов и микроорганизмов изучали на культурах, относящихся к разным классам и разных по типу метаболизма: грибах белой и бурой гнили. Установлено, что медь-содержащие наноконпозиты являются нетоксичными материалами по отношению к природным микробным сообществам древоразрушающих грибов.

Созданные новые наноструктурированные медь-содержащие агенты на основе биосовместимого природного полисахарида могут быть использованы для антимикробной обработки растений и как агенты при антианемической терапии. Идентификация точного элементного состава, размера частиц и морфологии поверхности наночастиц создает необходимый массив данных для полного понимания потенциальных возможностей применения создаваемых НК. Результаты этих исследований важны и в практическом плане для поиска эффективных антимикробных агентов при разработке новых материалов, которые могут быть применены в биотехнологиях и сельском хозяйстве.

1. Дубровина В.И., Витязева С.А., Коновалова Ж.А. и др. Иммуномодулирующее действие металлосодержащих наноконпозитов. Иркутск. Мегап rint. 2017. 77 с.

2. Зверева М.В., Александрова Г.П. Возможности применения природных полисахаридов для синтеза биологически активных нанобиоконпозитов. // ЖОХ. 2023. Т. 93 (Прил. 1). S347–S370.

3. Грищенко Л.А., Александрова Г.П., Медведева С.А. Взаимодействие арабиногалактана с ионами меди(II) в водных растворах. // ЖОХ. 2004. Т. 74. № 7. С. 1213-1216.

4. Александрова Г.П. Дизайн наночастиц оксидов переходных металлов с контролируемой размерностью. // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14. № 3. С. 15–20.

ПОЛУЧЕНИЕ РАНЕЗАЖИВЛЯЮЩИХ ПЛАСТИН НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА МЕТОДОМ ЛИОФИЛИЗАЦИИ

Алмаев Б.Ф., Базунова М.В.

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

almaevbulat@yandex.ru

Известно, что при использовании традиционных текстильных повязок для заживления ран, связанных с нарушениями целостности кожного покрова, возникают значительные проблемы: при замене таких повязок могут образовываться рубцы и шрамы; они зачастую теряют влаго- и газопроницаемость в ходе эксплуатации, что приводит к возникновению осложнений. Предложено множество полимерных ранозаживляющих материалов в качестве альтернативы, в том числе пленки на основе природных полимеров, например, хитозана и его производных. При этом подобные пленки часто получают с использованием методики лиофилизации, что позволяет регулировать топографию поверхности и увеличивает пористость материала, тем самым увеличивая газопроницаемость и облегчая заживления раны. Однако все предложенные на данный момент полимерные ранозаживляющие пленки обладают существенными недостатками, затрудняющими их активное применение, в частности, потерей целостности пленки в ходе эксплуатации вследствие низкой механической прочности материала. Одним из перспективных способов устранения этого и других недостатков является применение модифицирующих добавок и создание полимерных смесей. Целью данной работы было получение пленки на основе полимерных смесей натриевых солей N-сукцинилхитозана (СХТЗ) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с глицерином методом лиофилизации с оптимальными прочностными характеристиками.

Пленки получены лиофилизацией растворов смесей полимеров различных составов: 3% СХТЗ, КМЦ 1-1.5%, глицерин 0.25-2%. Было оценено влияние реологического поведения растворов смесей СХТЗ и КМЦ, в том числе в присутствии глицерина, на физико-механические свойства получаемых пористых пластин. В случае пленок с содержанием глицерина до 1 % масс., формирование более плотной структуры материалов сопровождается улучшением деформационно-прочностных свойств, а именно, ростом прочности пленки на 218-936% и эластичности на 140-760% по сравнению с пленками на основе индивидуального СХТЗ. Дальнейшее увеличение содержания глицерина приводит к ухудшению прочностных свойств композиционных пленок.

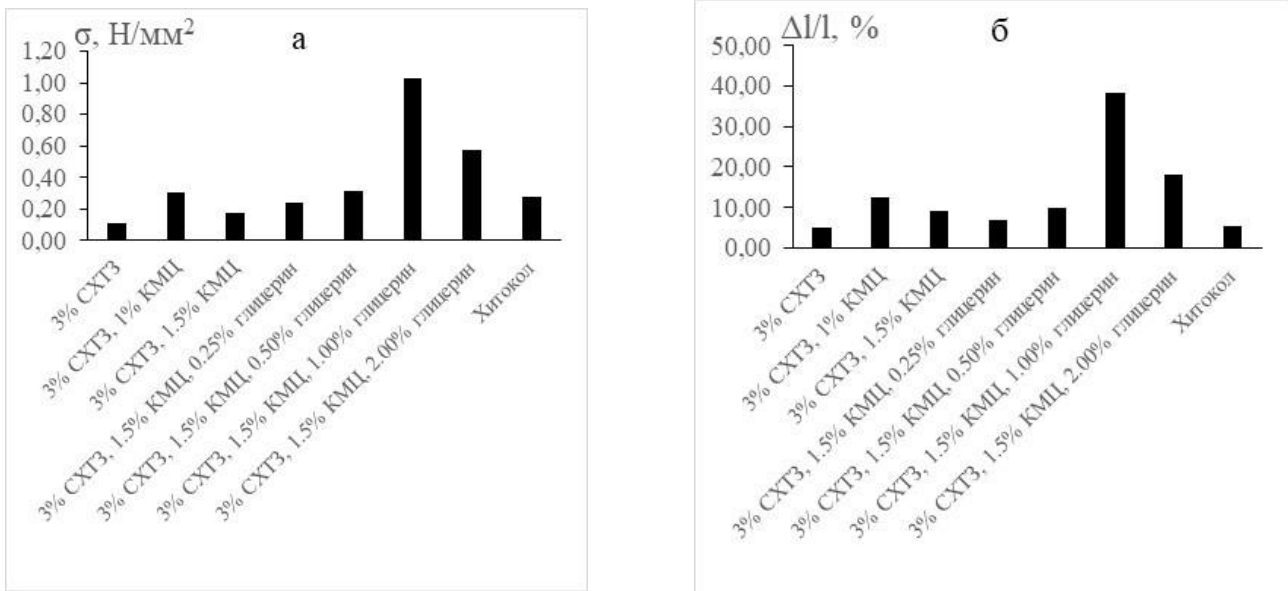


Рисунок 1. Показатели разрывного напряжения (а) и разрывного удлинения (б) для пластин, полученных из смесей различных составов.

Предложен следующий состав композиций для получения ранозаживляющих пластин: 3% СХТЗ, 1.5% КМЦ, 1% глицерина, который превосходит находящиеся в свободной продаже пластины «Хитокол» по показателю разрывного напряжения на 381%, а по показателю разрывного удлинения на 710%.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АСКОРБАТОМЕТИОНИНАТА МЕДИ

Блинов А.В., Гвозденко А.А., Голик А.Б., Вакуленко М.В., Артюшин С.В.

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

artyushin.serezha@gmail.com

Медь является важным микроэлементом для организма человека. Суточная норма потребления меди составляет от 0,9 до 10 мг в зависимости от возраста и пола человека [1]. Дефицит меди может привести к различным формам анемии, дисбалансу других микроэлементов, к болезни Вильсона [2, 3]. Медьсодержащие соединения имеют широкое применение в различных отраслях промышленности: медицине, сельском хозяйстве, пищевой промышленности. В частности, медьсодержащие комплексы, добавленные в виде пищевых добавок, могут помочь в решении проблемы дефицита меди [4]. Для повышения биодоступности меди в организме человека необходимо использовать хелатные формы данного эссенциального микроэлемента [5]. Целью данной работы является синтез и исследование тройного хелатного комплекса аскорбатометионината меди.

Синтез аскорбатометионината меди проводился по следующей методике:

- 1) В фарфоровой чаше смешивали аскорбиновую кислоту и аминокислоту (L-метионин) и перетирали до однородной массы;
- 2) В чашу добавляли гидроксид бария и перемешивали до однородной пастообразной массы;
- 3) В чашу добавляли дистиллированную воду и сульфат меди;
- 4) Полученный образец центрифугировали при 3000-3500 об/мин на протяжении 5 минут.

Схема синтеза представлена на рисунке 1.

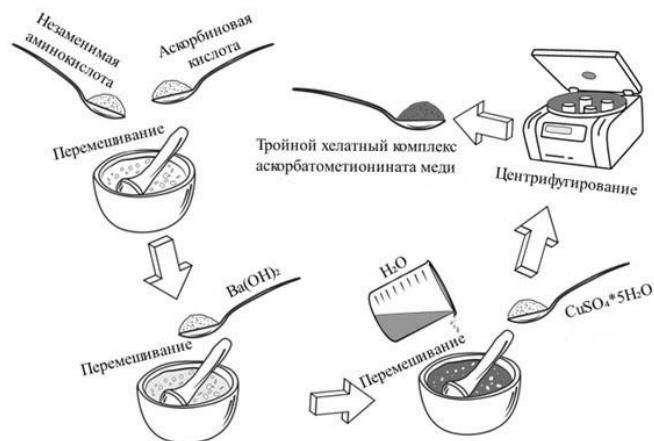


Рисунок 1. Схема синтеза аскорбатометионината меди

У полученного образца аскорбатометионината меди исследовали оптические свойства. Оптические свойства исследовали методом оптической спектроскопии на оптическом спектрофотометре СФ-56. Полученный спектр поглощения представлен на рисунке 2.

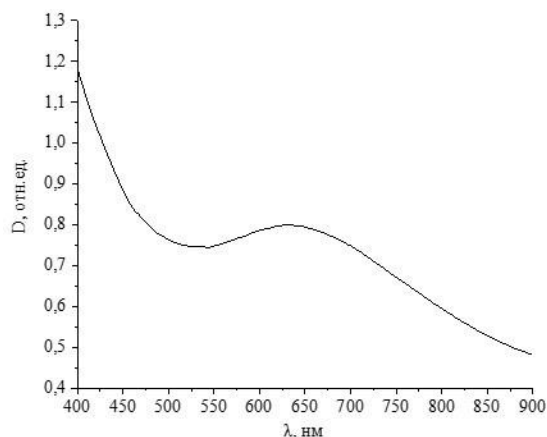


Рисунок 2. Спектр поглощения аскорбатометионината меди

Анализ спектра поглощения показал, что аскорбатометионинат меди имеет максимум поглощения при $\lambda = 630$ нм.

На следующем этапе исследовали влияние аскорбатометионината меди на физико-химические параметры молока. Обогащение молока с жирностью 3,2 % (АО «МКС», Ставрополь, Россия) проводили из расчета 30 % от суточной нормы потребления меди. Исследование среднего гидродинамического радиуса мицелл казеина проводили методом динамического рассеяния света (DLS) на приборе Photocor-Complex (ООО «Антек-97», Россия). Активную кислотность среды определяли на рН-метре-(ионмере) «Эксперт-001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Анализ полученных данных показал, что концентрация аскорбатометионината меди влияет на средний гидродинамический радиус мицелл казеина, титруемую кислотность и рН. При концентрации 0,00005 моль/л, 0,0005 моль/л и 0,005 моль/л аскорбатометионината меди значения среднего гидродинамического радиуса мицелл казеина значительно не отличаются от значений контрольного образца (от 34 до 38 нм). При увеличении концентрации до 0,05 моль/л средний гидродинамический радиус мицелл казеина увеличивается до 120 нм.

При концентрации 0,00005 моль/л и 0,0005 моль/л значения титруемой кислотности и рН значительно не отличаются от значений данных параметров для контрольного образца: от 21 до 23 °Т и от 6,77 до 6,79. При увеличении концентрации до 0,005 моль/л значения титруемой кислотности и рН увеличиваются до 25,5 °Т и 6,56 соответственно, при увеличении концентрации до 0,005 моль/л – до 85 °Т и 5,59 соответственно.

1. Шелестун А., Елисеева Т. Медь (Cu)–значение для организма и здоровья+ 30 лучших источников // Журнал здорового питания и диетологии. 2022. Т. 1. №. 19. С. 68-76.

2. Жиёмуратова Г.К. Особенности взаимодействия меди и кобальта, участвующих в кроветворении, и влияние их дефицита на развитие анемии //Медицинская иммунология. 2023. Т. 25. №. 5. С. 1165-1170.

3. Litwin T. et al. Copper deficiency as Wilson’s disease overtreatment: a systematic review //Diagnostics. 2023. Т. 13. №. 14. С. 2424.

4. Elkhidir I.H. et al. Zinc, Magnesium, and Copper Levels in Patients with Sickle Cell Disease: A Systematic Review and Meta-analysis //Avicenna Journal of Medicine. 2022. Т. 12. №. 02. С. 045-053.

5. Гвозденко А.А., Кузнецов Е.С., Артюшин С.В. и др. Исследование оптических свойств аскорбатометионината меди // Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки: сборник материалов II Всероссийской молодежной конференции, Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 2023. С. 44-46.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-76-00029. <https://rscf.ru/project/22-76-00029/>.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА ПРИ НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ ДО 1600 °С

Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.

*НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия
inbankov@gmail.com*

Дисилицид молибдена – металлоподобное бескислородное тугоплавкое соединение, синтезированное в конце 19 века. Оно обладает уникальной способностью выдерживать длительное время в воздушной среде температуру 1400 – 1700 °С, не разрушаясь и не меняя массы [1, 2]. Коррозионная стойкость MoSi₂ определяется свойствами образующейся на его поверхности окислы. Окисление MoSi₂ начинается при температуре 300 °С, а при 500 °С он полностью окисляется, и окислы представляет собой рыхлый порошок (молибденовая «чума»). При 750 °С начинает улетучиваться MoO₃ и с этого момента начинает образовываться стекловидная плёнка. При повышении температуры от 1200 °С улетучивание MoO₃ прекращается, поскольку на поверхности MoSi₂ формируется плотно прилегающий стекловидный слой SiO₂. Таким образом, недостатком данного материала является его быстрое разрушение в интервале температур 300-500 °С. Также стоит отметить, что при получении высокотемпературных материалов из MoSi₂ используют инертную среду и дорогостоящие методы, например, искровое плазменное спекание, горячее прессование и др., что существенно усложняет технологию.

Задачей настоящей работы является получение нового термостойкого материала на основе

дисилицида молибдена со специальными добавками, позволяющими по простой шликерно-обжиговой технологии снизить энергетические затраты и сохранить высокую температуру службы. Заявленная шихта обеспечивается энергетической эффективностью получения жаростойких стеклокерамических материалов и покрытий, которая достигается тем, что не требуется специальная варка стекла, кроме того, материал покрытия наносят до его определенной толщины, а затем производят однократный обжиг. В результате получают градиентное по составу покрытие: наличие неокисленного подслоя обеспечивает возможность залечивания поверхности в случае образования трещин при термоциклировании. Заявленный состав шихты способен формировать в воздушной среде в широком интервале температур (от 500 до 1600°C) на поверхности некоторых углеродных материалов, например, графита, ровные и прочные покрытия. По результатам экспериментов установлено, что плотные со стекловидным блеском и прочно сцепленные с субстратом слои термически стабильного материала формируются при содержании тонкодисперсного порошка бора более 12 до 20 мас. % и тонкодисперсного порошка оксида алюминия - 5-7 мас. %. Увеличение содержания оксида алюминия свыше 7 мас. % снижает жаростойкость, поскольку в процессе термообработки исходных компонентов в воздушной среде формируются новые оксидные фазы в виде муллита, бората алюминия и кристобалита, которые снижают жаростойкость материала [3]. Получаемые из заявленной шихты материалы формируются при относительно низких температурах по сравнению с температурой эксплуатации благодаря формированию легкоплавкой фазы за счет окисления аморфного бора. Кроме того, в случае образования дефектов наблюдается способность залечивать их благодаря окислению нижележащих неокисленных исходных компонентов.

1. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. «Высокотемпературные защитные стеклокерамические покрытия для неметаллических материалов». СПб.: Изд. ВВМ, 2022. 118 с.

2. Kolovertnov D.V., Ban'kovskaya I.B., Sazonova M.V. Effect of temperature – time parameters on the structure and properties of glass-ceramic composites based on molybdenum disilicide // Glass Phys. Chem. 2022. Vol. 48, № 6. P. 642-645.

3. Патент № 2818057 Российская Федерация, Шихта для получения композиционного материала на основе дисилицида молибдена / Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Заявл. 11.07.2023, Оpubл. 23.04.2024 Бюл. № 12.

СИНТЕЗ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ЦЕРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ, ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Бойко А.А.¹, Подденежный Е.Н.¹, Дробышевская Н.Е.¹, Здравков А.В.², Химич Н.Н.³

¹ГГТУ им. П.О. Сухого, Гомель, Беларусь

²НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова,
Санкт-Петербург, Россия

³Военно – медицинская академия имени С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия
boiko@gstu.by

Интерес к оксиду церия (CeO_2) связан с возможностью использования его в составе высокоэффективных фотокатализаторов и систем дожигания газовых выбросов [1], а также в оптоэлектронных приборах в качестве люминофора, излучающего в оранжево-красной области спектра [2]. Ультрадисперсные порошки оксида церия, активированные оптически-активными ионами, могут быть получены с использованием прямого высокотемпературного спекания, в золь-гель-процессах, гидротермальным методом и путем соосаждения гидроокисей с последующим прокаливанием осадков [3]. Целью данной работы является изучение новых методов синтеза наноструктурированных порошков $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ путем термохимических реакций (горения) с использованием в качестве горючего смеси карбамида и гексаметилентетрамина и изучение влияние условий проведения реакций на структурные, физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики.

Для изучения физико-химических, структурных и люминесцентных свойств синтезированных материалов были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия). Спектры люминесценции регистрировались с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2 при комнатной температуре.

Для получения люминесцентных ультрадисперсных порошков оксида церия, активированного ионами европия, проводили процесс термохимических реакций (горения) гелеобразной смеси солей

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и карбамид – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, взятых в молярном соотношении безводная соль : карбамид, равном 1 : 2, с добавлением гексаметилентетрамина (ГМТА) в качестве инициатора реакции окисления-восстановления.

Ингредиенты для синтеза $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ в виде азотнокислых солей церия и европия растворяли в дистиллированной воде, добавляли в смесь ГМТА и карбамид. Затем раствор в термостойкой выпарительной чаше ставили в термошкаф с температурой 80 – 100 °С и при помешивании концентрировали смесь до состояния вязкого геля (1,5 – 2 ч). Затем закрывали чашу алюминиевой фольгой, проделывали отверстия для выхода газов, помещали эту чашу в муфельную печь, нагретую до температуры 350 °С. В печи, под воздействием быстрого нагрева происходила бурная химическая реакция окисления-восстановления, инициируемая гексаметилентетрамином. Продукт выдерживали в печи при температуре 650 °С в течение 1 ч. За время выдержки удалялись остаточные молекулы воды, выгорали остатки органических реагентов. После остывания печи извлекали выпарительную чашу, в которой сформировался пенообразный пористый продукт (рис. 1а). Концентрация ионов Eu^{3+} в структуре оксида церия составляла 6,0 ат.%, что является оптимальным для получения эффективной оранжево-красной люминесценции. Термохимический процесс формирования оксида церия осуществляется в несколько этапов: раствор – золь–гель – кристаллическая фаза. На стадии упаривания смеси образуются комплексные соединения нитратов церия и европия с карбамидом состава $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, в виде гелеобразного прекурсора, который разлагается с образованием соответствующих кристаллических оксидов. Ионы европия замещают в узлах решетки часть ионов церия, способствуя формированию люминесцирующего порошка.

Применение в качестве восстановителя смеси карбамид и ГМТА в процессе формирования легированного оксида иттрия методом горения приводит к образованию агломерированных рыхлых порошков с большим количеством пустот и размерами агломератов, лежащими в пределах 10 – 200 мкм. Такие агломерированные порошки легко диспергируются в агатовой ступке или шаровой мельнице до размеров частиц 0,2 – 0,5 мкм (рис. 1б).

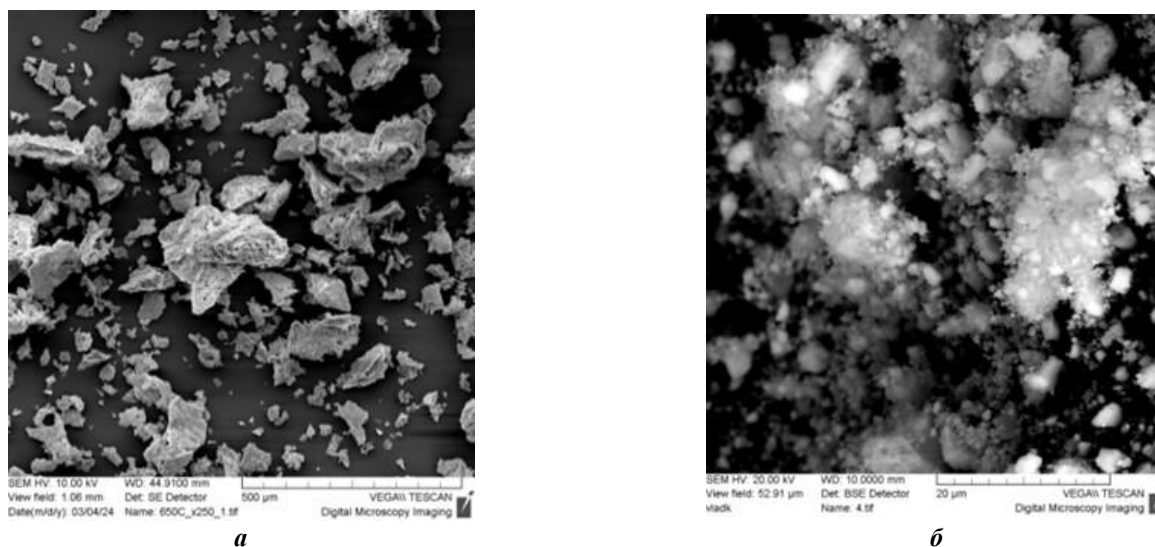


Рисунок 1. СЭМ-изображение порошка $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, полученного горением в карбамиде и ГМТА после синтеза и прокаливания при 650 °С (а) и размолотого в агатовой ступке (б)

Спектры люминесценции образцов, прокаленных при различных температурах, приведены на рис. 2. При возбуждении ультрафиолетовым светом порошки $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ демонстрировали оранжево-красное излучение, обусловленное 4f-4f переходами ионов Eu^{3+} . В спектрах возбуждения $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ преобладала широкая полоса при 300-390 нм, что свидетельствует об эффективной передаче энергии от состояния $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ с переносом заряда к легирующему Eu^{3+} . Порошки, прокаленные при 1100 °С, продемонстрировали самую высокую интенсивность люминесценции, которая резко снизилась с увеличением температуры. Причиной этого может быть увеличение количества кислородных вакансий при повышении температуры прокаливания.

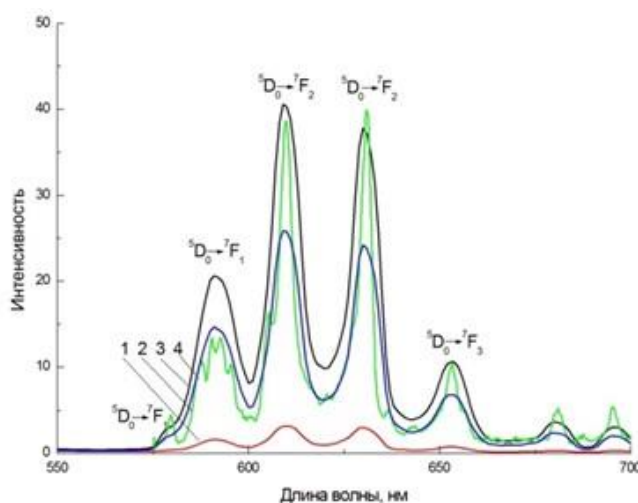


Рисунок 2. Спектры люминесценции порошков $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, полученных горением в карбамиде и ГМТА в зависимости от температуры прокаливания: 1 – 650; 2 – 900; 3 – 1100; 4 - 1200 °С; $\lambda_{\text{возб.}} = 300$ нм

1. Ankita A., Chahal S., Singh S., et al. Europium-doped cerium oxide nanoparticles: investigating oxygen vacancies and their role in enhanced photocatalytic and magnetic properties // Environmental Science and Pollution Research (IF 5.8). 2023-12-01. doi:10.1007/s11356-023-30686-3.

2. Chandrakar D., Kaur J., Dubey V., et al. CeO_2 phosphor // Luminescence. 2015. V. 30(8). P. 1201-1206. doi: 10.1002/bio.2881.

3. Vimal G., Mani K.P., Biju Cyriac Joseph P. R. et al. Structural studies and luminescence properties of $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors synthesized by oxalate precursor method // Applied Nanoscience. 2014. V. 5(7). P. 837–846. doi:10.1007/s13204-014-0375-5.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНИОНОВ ПОРОШКАМИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ

Вахрушев Н.Е.^{1,2}, Ильичева А.А.¹, Михаленко И.И.², Коновалов А.А.¹, Подзорова Л.И.¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

vakhrushev@yandex.ru, mikhalenko_ii@pfur.ru

В глобальном масштабе с ростом промышленного и сельскохозяйственного секторов возрастает загрязнённость водных ресурсов. С точки зрения простоты эксплуатации, низких затрат на обработку и высокой эффективности адсорбция является перспективным методом очистки воды. В связи с чем сохраняется и повышается актуальность разработок действенных сорбентов, имеющих ряд преимуществ перед природными материалами [1].

Цель работы – протестировать в качестве сорбентов метилоранжа порошки оксидов алюминия (А) и циркония (Z) и бинарных оксидных составов (AZ).

Исследования проведено на порошках составов А, Z, А-35Z и А-65Z, полученных после термообработки при температурах 180, 500 и 800 °С прекурсоров, синтезированных гидролизным золь-гель методом при комнатной температуре [2].

В работе приведены результаты исследования образцов методами низкотемпературной адсорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии, дифрактометрии, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии. На основании данных спектрофотометрии определена сорбция тест-красителя метилового оранжевого [2].

Таблица 1. Результаты определения удельной поверхности образцов и адсорбции метилоранжа

	А		65% А-Z		35% А-Z		Z	
	S _{уд}	Г	S _{уд}	Г	S _{уд}	Г	S _{уд}	Г
180 °С	21	4,2	33	4,9	172	5,4	298	5,8
500 °С	186	3,1	181	5,5	147	7,2	79	7,0
800 °С	126	0,3	108	5,7	52	3,1	17	0,5

Т°С — Температура, °С; S_{уд} - Удельная поверхность, м²/г; Г - Адсорбция в течение 24 часов, мкмоль/г

Отмечено, что образцы А и А-35Z, полученные при 180 °С, имеют низкую удельную поверхность вследствие слоистой структуры со щелевыми порами, заполненными водой. После

термообработок при 500° и 800 °С зависимость удельной поверхности образцов от состава изменяется, что связано с уменьшением степени гидратированности и изменением морфологии сорбента. Удельная сорбция метилоранжа, отнесенная к единице поверхности, с ростом содержания ZrO₂ в образцах возрастает. Образцы после прокаливания при 800° Наибольшие значения удельной сорбции наблюдаются у бикомпонентных систем (синергетический эффект), что можно объяснить образованием центров Al-O-Zr, регистрируемых методом ИКС.

Таким образом, на активность центров адсорбции оказывает влияние как соотношение A/Z, так и температура термообработки образцов. Бинарные оксидные порошковые системы AZ могут представлять интерес для выполнения экологических задач по извлечению токсичных анионных красителей.

1. Sagar Kumar Dutta, Md Khairul Amin et al. Removal of toxic methyl orange by a cost-free and eco-friendly adsorbent // South African J. Chem.Eng. 2022, V.40, p.p. 195–208.

2. Пищулина А.Е., Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Ильичёва А.А., Подзорова Л.И., Коновалов А.А., Гордиенко А.М. Влияние структурированности ксерогелей [ZrYb]O₂ – Al₂O₃ на адсорбционную активность // Ученые записки физического факультета Московского университета. 2022, № 4, С.2240901.

КАЛЬЦИЕВОФОСФАТНЫЕ СТЕКЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ТИТАНА

Ветчинников М.П., Зинина Э.М., Голубев Н.В., Зиятдинова М.З., Озерова А.И., Сигаев В.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

vetchinnikov.m.p@muctr.ru

Разработка материалов для костного эндопротезирования остается актуальной задачей медицинского материаловедения. Наибольший интерес в этом отношении представляют материалы на основе кальциевофосфатной системы, в том числе стеклокристаллические материалы (СКМ), что обусловлено их химическим составом, близким к составу естественной кости, а также возможностью варьирования скорости резорбции в среде организма в широких пределах [1-3]. Для СКМ скорость резорбции определяется фазовым составом, размером кристаллов, а также количественным соотношением между кристаллической и аморфной фазами. Поэтому для определения условий получения СКМ с необходимым сочетанием биосовместимости, основанной на скорости резорбции, и физико-химических характеристик требуется изучение процессов кристаллизации кальциевофосфатных стекол.

В данной работе исследована кристаллизация кальциевофосфатных стекол с добавками TiO₂. Стекла составов $x\text{TiO}_2-(100-x)[50\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5]$, где $x=0, 1, 3, 5, 10$ мол.%, варили в электрической печи при температуре 1300 °С в течение 1 ч. Установлено, что стекла составов, содержащих до 5 мол.% TiO₂, сохраняют прозрачность, при этом они приобретают фиолетовый оттенок. Появление и усиление окраски стекол обусловлено ионами Ti³⁺, присутствие и увеличение количества которых подтверждается наличием и ростом интенсивности полосы с максимумом в области 535 нм на спектрах оптического поглощения. При дальнейшем увеличении содержания TiO₂ стекла теряют прозрачность, что связано с образованием кристаллов пирофосфата титана TiP₂O₇. По данным дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что температуры стеклования T_g, кристаллизации T_c, а также значения параметра кристаллизационной устойчивости $\Delta T=T_c-T_g$ в области изменений TiO₂ от 0 до 5 мол.%, возрастают с ростом концентрации TiO₂. Выявленные закономерности можно объяснить данными спектроскопии комбинационного рассеяния, указывающими на образование полиэдров титана с более низким координационным числом, чем в октаэдре TiO₆, что способствует повышению степени связанности стеклообразующей сетки за счет образования связей P-O-Ti и, как следствие, устойчивости стекол к кристаллизации. Градиентная термообработка образцов стекол, содержащих от 0 до 5 мол.% TiO₂, в интервале 550-800 °С в течение 1 ч привела к их кристаллизации. Со стороны низких температур этого интервала наблюдалась поверхностная кристаллизация стекол, а при более высоких температурах образцы оказались закристаллизованными во всем объеме. Рентгенофазовый анализ СКМ показал, что термообработка стекла, не содержащего TiO₂, приводит к выделению кристаллов метафосфата кальция (CaP₂O₆), а с добавками TiO₂ – CaP₂O₆ и TiP₂O₇. Анализ рентгенограмм выявил возрастание температур формирования кристаллических фаз с увеличением содержания TiO₂, что хорошо согласуется с данными ДСК.

Таким образом, на основе полученных данных о микроструктуре и фазовом составе синтезированных образцов СКМ можно заключить об их перспективности для использования в восстановительной медицине.

1. Fernandes H.R., Gaddam A., Rebelo A. et. al. Bioactive glasses and glass-ceramics for healthcare applications in bone regeneration and tissue engineering // *Materials*. 2018. Vol. 11. P. 2530.

2. Farag M.M. Recent trends on biomaterials for tissue regeneration applications: review // *Journal of Materials Science*. 2023. Vol. 58. P. 527-558.

3. Shearer A., Montazerian M., Mauro J.C. Modern definition of bioactive glasses and glass-ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023. Vol. 608. P. 122228.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Власенко А.Б.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

vlaskenkoab@bk.ru

В современном мире наноматериалы нашли свое применение не только в электронике и технике, но и в медицине. В медицинских целях наноматериалы широко используют как для лечения и диагностики многих заболеваний, в частности онкологических, так и для доставки лекарственных препаратов к определенным органам и тканям. Первопроходцем в адресной доставке лекарственных препаратов по праву считают Пауля Эрлиха. П. Эрлих предвосхищал создание препаратов, целенаправленно действующих на патогенные микроорганизмы и не затрагивающих здоровые органы и ткани.

Адресная доставка лекарственных препаратов представляет собой транспорт молекул к определенным органам для лечения или диагностики. На сегодняшний день большинство препаратов попадают в кровоток выводятся почками, проходят гематоэнцефалический барьер, оказывая повреждающее влияние на органы и на весь организм в целом. Проходя весь организм, концентрация препарата снижается, что требует увеличения дозы, усиливая негативное влияние на неповрежденные ткани. Возможность размещения лекарства на наноразмерном носителе позволит снизить концентрацию препарата, влияние на организм, повысить биодоступность [1]. Уже сегодня в медицинских целях для лечения и диагностики используют как органические (ферменты, белки, рибосомы), так и неорганические наноматериалы (углеродные нанотрубки, наноалмазы, серебряные нанонити, золотые наночастицы). Возможно, стремительно развивающееся цифровое материаловедение позволит синтезировать наноматериалы с заданной структурой и свойствами, проектируя поведение лекарственного препарата в организме.

Одним из видов терапии онкологических заболеваний с адресной доставкой лекарственных препаратов является фотодинамическая терапия [2]. Однако, возможности ее применения на сегодняшний день ограничены из-за невозможности глубокой подачи рентгеновского или гамма-излучения для возбуждения фотосенсибилизатора с последующей его активацией и выработкой синглетного кислорода, вызывающего гибель раковых клеток. Расширить возможности ФДТ позволит создание нового препарата, содержащего в себе нанолуминофор и фотосенсибилизатор (рис.1) [3].



Рисунок 1. Схема усовершенствованной методики ФДТ с использованием фармакологического препарата, включающего фотосенсибилизатор и нанолуминофор – конвертер излучения: D – фотосенсибилизатор; D* – возбужденный фотосенсибилизатор; ³O₂ – кислород тканей; ¹O₂ – синглетный кислород [3]

Люминофоры, легированные редкоземельными элементами, становятся все более актуальными из-за возможности их применения в медицинских целях, в частности, в онкотераностике, как для лечения, так и для диагностики онкологических заболеваний. Важное значение имеет изучение поверхностных свойств люминофоров. Поверхностные свойства во многом определяют взаимодействие частиц люминофора с тканями организма и с другими компонентами в составе препарата, а также способны оказывать влияние на процесс люминесценции, поскольку поверхностно активные группы могут служить центрами безизлучательной рекомбинации, снижающими выход люминесценции. Наиболее информативным методом исследования поверхности, позволяющим получить полную картину распределения поверхностных активных центров по кислотно-основной силе, является индикаторный метод. В данной работе этим методом были исследованы поверхностные свойства люминофоров состава $Y_2O_3:Eu$ и $Gd_2O_2S:Tb$, синтезированных гидротермальным способом (рис.2) [4].

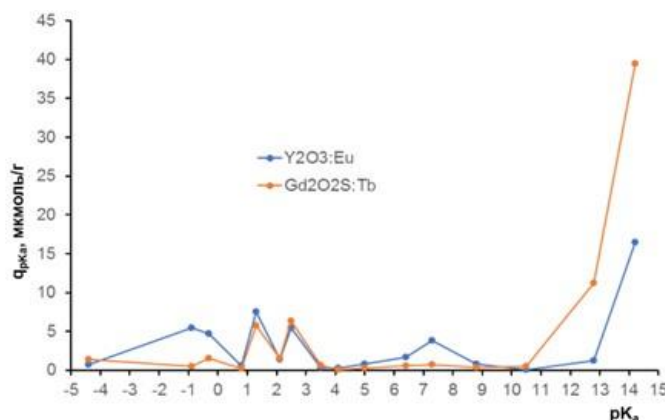


Рисунок 2. Распределение центров адсорбции на поверхности люминофоров $Y_2O_3:Eu$ и $Gd_2O_2S:Tb$

Другой важной характеристикой поверхности частиц, от которой зависит стабильность суспензии нанолюминофора, является их дзета-потенциал. (табл. 1).

Таблица 1. Суммарное содержание активных поверхностных центров и значения ζ -потенциала исследуемых люминофоров

Люминофор	Суммарное содержание активных центров на поверхности, мкмоль/г	ζ -потенциал, мВ
$Y_2O_3:Eu$	51,38	- 12,07
$Gd_2O_2S:Tb$	71,23	- 16,85

Как видно из рис. 2, на поверхности частиц люминофора $Gd_2O_2S:Tb$ люисовских кислотных центров больше, его гидроксильная оболочка имеет более отрицательный заряд, чем у люминофора $Y_2O_3:Eu$, что должно способствовать большей стабильности коллоида люминофора $Gd_2O_2S:Tb$. При этом более высокое суммарное содержание активных центров на поверхности данного люминофора должно повысить количество адсорбированного фотосенсибилизатора.

В результате проделанной работы было выявлено, что люминофор состава $Gd_2O_2S:Tb$ является наиболее перспективным для применения в фотодинамической терапии.

1. Постнов В.Н., Наумышева Е.Б., Королев Д.В., Галагудза М.М. Наноразмерные носители для доставки лекарственных препаратов // Биосфера. 2013. № 6 (30). С.16-27.

2. Власенко А.Б., Дорохина А.М., Бахметьев В.В. Фотодинамическая терапия: от прошлого к будущему // Известия СПбГТИ (ТУ). 2020. №53(79). С. 44-50.

3. Гатинская Л.Г., Будько Н.А., Дмитричева Е.В., Игнатьева Б.С., Кикоть Б.С., Пономарева Г.В., Ярцева И.В. Химико-фармацевтическая стандартизация фотодитазина // Российский биотерапевтический журнал. 2004. Т.3. № 2. С. 49.

4. Власенко А.Б., Бахметьев В.В., Мякин С.В. Физико-химические свойства систем «нанолюминофор-фотосенсибилизатор» для онкотераностике // В сборнике: Нанопизика и наноматериалы. Сборник научных трудов Международного симпозиума, посвященного 110-летию В.Б. Алесковского и 115-летию Л.А. Сена. Санкт-Петербург. 2022. С. 81-86.

**БЛОЧНЫЕ НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
ИЗГОТОВЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Долгин А.С.¹, Сычев М.М.^{1,2}, Черемисина О.А.², Вишневская Т.А.², Мальцева Н.В.², Волобуева А.С.²

¹НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
dolgin.andrey@inbox.ru

Применение катализаторов в блочном исполнении, представляющих собой тонкослойное (30-50 мкм) каталитическое покрытие, сформированное на поверхности каналов-сот блочного керамического носителя актуально для решения задач каталитической газоочистки от монооксида углерода [1-3]. Задача придания блочному катализатору оптимальной геометрической формы решается с использованием соответствующего первичного носителя, изготовленного с помощью аддитивных технологий.

Изготовление первичного носителя с применением аддитивных технологий включает в себя следующие стадии: моделирование носителя в программах систем автоматизированного проектирования (САПР/САД), моделирование формы для литья носителя, 3D печать формы, приготовление шликера, литьё в напечатанную форму, растворение формы, сушка заготовки (удаление связующего), спекание.

Далее производился подбор состава формовочного шликера и исследование его реологических свойств. Исходя из реологических характеристик, лучшим составом для изготовления первичных носителей для катализаторов оказался состав с глинозёмом ГРТ.

Формирование каталитически активного слоя состава в % масс.: $5,5\text{CuO}-2,5\text{Co}_3\text{O}_4-9\text{CeO}_2-83\text{Al}_2\text{O}_3$ на поверхности первичного носителя осуществляется в два этапа:

1) Формирование тонкого слоя (≈ 1 мкм) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем нанесения водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и прокаливания.

2) Формирование каталитического покрытия из предварительно приготовленной суспензии, содержащей оксиды меди, кобальта, церия, тонкодиспергированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, бемита, азотной кислоты и воды.

Определение каталитической активности полученного образца катализатора в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха проводилось на динамической проточной установке.

Полученные результаты позволяют характеризовать блочные носители, изготовленные с применением аддитивных технологий, как достаточно эффективный среднетемпературный катализатор: температура зажигания 130-140°C, 50%-ное окисление достигается при 220°C, а 98%-ое при 350°C.

В результате выполненного исследования: разработан способ получения блочного носителя катализаторов со сложной геометрией каналов, с применением аддитивных технологий. Приготовленные блочные образцы при испытаниях в реакции окисления СО кислородом воздуха показали активность на уровне среднетемпературных катализаторов и более высокую производительность.

1. Utegenova M.E., Sadenova M.A., Klemeš J.J. Synthesis of block ceramic catalyst carriers based on natural raw materials and metallurgical slags // Chemical engineering transactions. 2019. V. 76. Pp. 151-156.

2. Pantaleo G., Liotta L.F., Venezia A.M., Deganello G., Ezzo E.M., Kherbawi M.A., Atia H. Support effect on the structure and CO oxidation activity of Cu-Cr mixed oxides over Al_2O_3 and SiO_2 , Materials // Chemistry and Physics. 2009. V. 114. I. 2-3. Pp. 604-611.

3. Shiao C.Y., Ma M.W., Chuang C.S., CO oxidation over CeO_2 -promoted $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Effect of preparation method // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 301. I. 1. Pp. 89-95.

Исследование выполнено в рамках государственного задания 1023033000085-7-1.4.3.

**КЕРАМОБЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС
КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА**

Дякин П.В., Пивинский Ю.Е.

*ООО Научно-внедренческая фирма “Керамбет-Огнеупор”, Санкт-Петербург, Россия
ceramika-1@mail.ru*

Цель работы – повышение термомеханических свойств высокоглиноземистых керамобетонов, за счет применения ВКВС с повышенным содержанием Al_2O_3 и пониженным количеством примесей, характерных для боксита. Исходные материалы: обожженный на шамот китайский боксит марки Rota HD (Al_2O_3 88,5%), плавленный корунд (Al_2O_3 не менее 95,5%, SiO_2 не более 0,5%, TiO_2 2-3%), высокодисперсное кварцевое стекло – ВДКС (SiO_2 98.9%, Al_2O_3 0,7%).

Матричная система на основе ВКВС боксита композиционного состава. Получены и изучены свойства образцов, обожженных в интервале 900–1640 °С на основе ВКВС композиционного состава, состоящего (по массе сухого материала) из 66,5 % спеченного китайского боксита марки Rota HD, 22 % плавленного корунда и 11,5 % высокодисперсного плавленного кварца - ВДКС. В зависимости от температуры обжига $T_{обж}$ выделено три характерных интервала, соответствующих первичному спеканию и усадке (до 1200 °С), муллитизации и росту (1200–1400 °С) и спеканию замуллитизированного материала (выше 1400 °С). Максимальные значения предела прочности при изгибе 130-150 МПа соответствуют $T_{обж} = 1250–1400$ °С, при сжатии - 750 МПа, $T_{обж} - 1640$ °С.

Изучено влияние температуры обжига в интервале 800 – 1640 °С на изменение фазового состава, структуры и некоторых свойств образцов материала, полученного на основе ВКВС композиционного состава. Посредством дилатометрических исследований при скорости неизотермического нагрева 300 °С/час установлено четыре характерных интервала температур, соответствующих обычному тепловому расширению (до 800 °С), спекания, сопровождаемого усадкой (800 – 1150 °С), муллитизации, сопровождаемой ростом (1150 – 1400 °С), спеканием замуллитизированного материала (1400 – 1500 °С). С применением комплекса методов исследований (РФА, дилатометрического анализа, оптической и электронной микроскопии) охарактеризованы фазовый состав и структура материалов в отмеченных интервалах температур обжига. После обжига при температурах 1400–1640°С материал характеризуется содержанием муллита в пределах 38 – 42 %, корунда - 50 – 55 %, стеклофаза и соединений титана – остальное.

Матричная система на основе электрокорунда. Методом совместного мокрого измельчения впервые были получены ВКВС смешанного состава на основе электроплавленного корунда (89 %) и высокодисперсного кварцевого стекла – ВДКС (11 %), характеризующиеся высокими реотехнологическими свойствами, что позволило получить отливки с пористостью 17,5 – 20 %. С использованием ВКВС этого состава были получены образцы прессованных и вибролитых керамобетонов. Способом вибролитья и литья из саморастекающихся бетонных смесей с влажностью 3,8 – 4,2 % получены образцы корундовых керамобетонов с открытой пористостью 11 – 15 % и пределом прочности при сжатии до 160 МПа. Проведены исследования по влиянию состава исходных формовочных систем и температуры обжига на свойства мелкозернистых ($D_{max} = 1,5$ мм) и среднезернистых ($D_{max} = 4,0$ мм) образцов прессованных корундовых керамобетонов с корундомуллитовой матричной системой. Оптимальные свойства (пористость 14 – 15 %, предел прочности при сжатии 150 – 200 МПа) достигнуты на составах с массовым содержанием матричной системы 30 – 35 %. Выпущены и успешно испытаны на ММК опытные партии, разработанных как формованных, так и неформованных керамобетонов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВКВС ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СОСТАВА

Дякин П.В., Пивинский Ю.Е.

*ООО Научно-внедренческая фирма “Керамбет-Огнеупор”, Санкт-Петербург, Россия
ceramika-1@mail.ru*

Актуальность исследований в области создания и применения высокоглиноземистых огнеупоров на основе бокситового шамота обусловлена их широким применением в черной металлургии, цементной и других областях промышленности. С целью повышения термомеханических свойств, коррозионной стойкости в состав данных огнеупоров вводится карбид

кремния.

В работе изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1400 °С и длительной выдержки в туннельной печи (ТП, 60 ч при 1300–1400 °С) на динамику фазовых превращений и структуру образцов на основе ВКВС композиционного состава (боксит + 11 % ВДКС), а также с дополнительным содержанием 15 % SiC ($d_m = 27,4$ мкм). На рисунке 1 показаны рентгенограммы образцов исходного состава после сушки при 120 °С, обжига при 1150 °С и ТП (см. рис. 1 а), а также образцов с 15 % SiC (1150 °С и в ТП, см. рис. 1 б). Фазовый состав образцов представлен корундом, муллитом, соединениями на основе титана и аморфной фазой — стеклом, карбидом кремния для образцов с SiC (рис. 1 б).

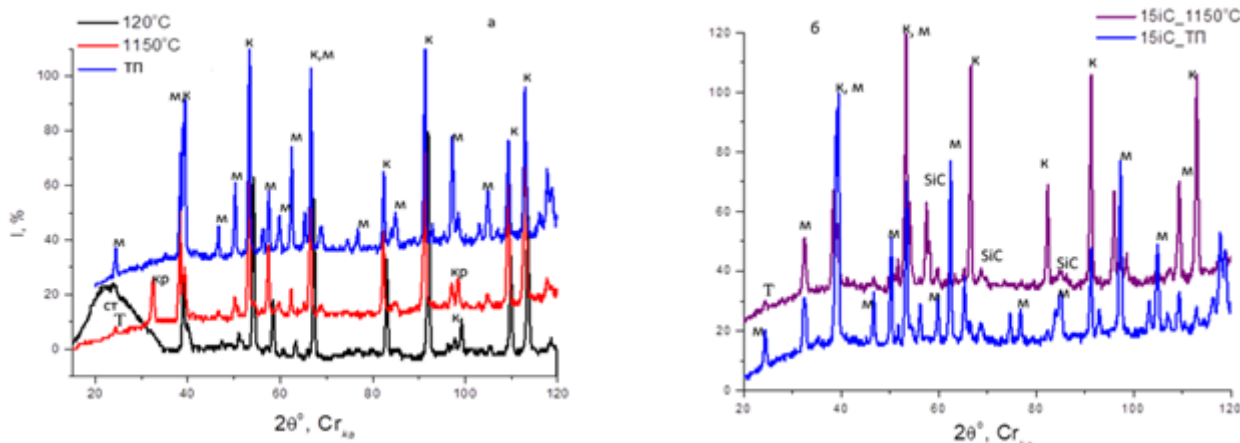


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов исходного состава (а) и с 15 % SiC (б): М-муллит, К-корунд, Т-титалит, Кр - кристобалит, SiC

Установлено, что для исходного состава (рис. 1 а) в интервале 1150–1400 °С основным процессом является образование вторичного муллита. После обжига в туннельной печи содержание муллита увеличивается в 4,1 раза (от 8 до 33 %), содержание корунда уменьшается в 1,3 раза (от 72 до 55 %). В образцах, содержащих SiC (рис. 1 б) после обжига в интервале 1150–1400 °С последовательно за процессом окисления SiC протекает процесс муллитизации за счет взаимодействия новообразованного SiO₂ в форме кристобалита с Al₂O₃ боксита. Как и в исходном составе, основным является процесс образования вторичного муллита, приводящего к образованию «замуллитизированной» матрицы. Длительная выдержка в ТП приводит к рекристаллизации муллита, размер кристаллов увеличивается примерно в 10 раз — от 0,5 до 6 мкм (по длине призматической формы).

На основе усовершенствованных по составу и свойствам керамобетонных масс ОАО «Динур» производит набивные массы типа ВГМН для футеровки желобов доменных печей.

ДИАГНОСТИКА АДГЕЗИИ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ

Евдокимов Ю.М., Мещеряков А.В., Русских Д.В., Прохоров В.Ю.

Ордена Почета Академия ГПС МЧС РФ, Москва, Россия

evdokur@mail.ru

Сажа (технический углерод) – черный дисперсный продукт неполного сгорания горючих материалов с размерами частиц 10-320 нм. Ежегодно в атмосферу эмитируют сотни миллионов тонн сажи, которая разносится на огромные расстояния, загрязняя (адгезируя) самые различные материалы, встречающиеся по пути ее перемещения воздушными потоками, в том числе оседая на полярных шапках, ледниках, просторах Арктики и Антарктиды, внося свой вклад в изменение климата земли. Поэтому актуальность работы очевидна.

Проведена оценка адгезионной (АП) и аутогезионной прочности лабораторных сажевых частиц, образованных при горении ряда материалов (сосна, берёза, береста, резина, полимеры) к различными подложкам (силикатное и оргстекло, писчая бумага, древесина сосны, берёзы, кожа). Сбор сажевых частиц на подложки проводился по известным методам [1].

АП оценивалась методами послойного отслаивания (сопротивление отслаиванию A_0),

ударного воздействия (адгезионное средство A_c) [2, 3]. Следует отметить, что сажевые частицы, осевшие на поверхность подложек, часто состоят из нескольких слоев и, вначале, происходит нарушение контакта по границе сажа-сажа (оценивается аутогезионное сцепление) и лишь при отслаивании последнего слоя сажевых частиц от подложки диагностируется АП.

Проведено исследование характеристик сажевых частиц (цвет, форма, размеры, электризация, количество частичек на единице площади) по слепкам, оставленным на клейкой (липкой) ленте после её отслаивания от подложки с нанесенными слоями сажи с определенной скоростью и иными одинаковыми параметрами процесса для сравнения полученных результатов) [2-4].

Адгезионное средство оценивалось как:

$$A_c = \frac{N}{N_0} \cdot 100\%,$$

где N_0 – число частиц, первоначально находившихся на испытуемой подложке; N – число частиц, оставшихся на подложке после испытания - удара бойком по подложке с частичками сажи (значение A_c составляло от 18 % до 87%).

Сопротивление отслаиванию A_0 широко варьировалось (от 3,8 Г/см до 23,2 Г/см) при скорости отслаивания 0,05 см/с под углом 180 градусов. Максимальная АП характерна для системы древесина сосны – сажа (полученная при горении резины), минимальная для системы силикатное стекло (бумага) – сажа, полученная при горении бересты.

Ответственными за сцепление сажевых частиц малых размеров (с развитой поверхностью и значительной площадью фактического контакта с подложками) являются межмолекулярные взаимодействия, водородные связи, кулоновские силы, силы Казимира, не исключая, в некоторых случаях, процессов хемосорбции, ибо сажа является хорошим адсорбентом и может захватывать посторонние элементы (серу, к примеру).

Результаты работы могут найти использование при выработке рекомендаций по значительному уменьшению загрязнения сажевыми частицами различных материалов, при дознании по пожарам, повышении сцепления красок с подложками в полиграфии.

1. Поповичева О.Б. и др. Сажевые аэрозоли в верхней тропосфере: свойства и последствия эмиссии авиации // Препринт НИИЯФ МГУ им. Ломоносова М.В. 2005. 17/783.

2. Евдокимов Ю.М. Адгезия. От макро- и микроуровня к наночастицам: монография. М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2011. 208 с.

3. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. М., Химия, 1978. 431 с.

4. Martin J.W. et al. Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames // Progress in Energy and Combustion Science, 2022, Vol. 88, 100956. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100956>.

РЕНГТЕНОКОНТРАСТНЫЙ СТЕКЛОПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛОМБИРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Зинина Э.М., Пугачёва С.А., Зиятдинова М.З., Ветчинников М.П., Сигаев В.Н.
ФГБОУ ВО «Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Москва, Россия
enzinina@mail.ru*

Пломбировочные материалы для стоматологии, помимо прочностных и эстетических свойств, должны обладать определенной рентгеноконтрастностью для возможности оценки динамики лечения и определения дефектов с помощью рентгеноскопии. Рентгеноконтрастность в композиционных пломбировочных материалах может достигаться за счет полимерных матриц, а именно мономеров, содержащих тяжелые металлы. Но главным образом этот показатель получают за счет введения контрастных компонентов через наполнитель. Для большинства стоматологических реставрационных материалов рекомендуется умеренные значения этого параметра в пределах диапазона замещаемой зубной ткани, а именно 200-300%. Однако более низкая рентгеноконтрастность реставрационных материалов на основе полимеров по-прежнему является серьезной клинической проблемой [1].

Для определения рентгеноконтрастности используется ступенчатый алюминиевый клин толщиной от 1 до 8 мм со ступенями высотой 1 мм. Алюминий имеет показатель рентгеноконтрастности, эквивалентный рентгеноконтрастности дентина, поэтому 1 мм

восстановительного материала, имеющего рентгеноконтрастность 1 мм алюминия равен таковому показателю зубной ткани. Исследуемые образцы и алюминиевый клин располагают на рентгеновской стоматологической плёнке, облучают её при помощи рентгеновского аппарата и затем проявляют. Оценку проводят путем визуального сравнения по плотности степени почернения пленки на месте изображения исследуемых образцов и алюминиевого клина. Материал считается рентгеноконтрастным, если плотность почернения пленки в месте изображения испытуемого образца меньше плотности почернения в месте первой ступеньки алюминиевого клина [2].

Целью данной работы является разработка стекла для наполнителя композиционных пломбировочных материалов с повышенной рентгеноконтрастностью до 500% за счёт добавок оксидов стронция и бария.

Стёкла на основе алюмоборосиликатной системы получили широкое распространение в качестве наполнителей реставрационных композитов, так как отвечают требованиям высокой химической и термической стойкости. Рентгеноконтрастность достигается за счет видимых в рентгеновском излучении частиц, состоящих из оксидов и фторидов тяжелых металлов, предпочтительно имеющих атомное число более 28-30. Важно выбирать добавки таким образом, чтобы отвержденная композиция не приобретала нежелательные цвета или оттенки. Предпочтительными рентгеноконтрастными компонентами могут быть оксиды стронция и бария [3].

Синтез стёкол составов (50-55) SiO₂ – (10-15) B₂O₃ – (5-10) SrO – (21-25) Al₂O₃ – (5-15) BaO – (2-5) TiO₂ – (1-5) ZrO мол. % осуществляли в корундовых тиглях при температуре 1500°C в электрической печи вертикального типа в течение 60 мин. После выработки стекломассы в металлическую форму стекла отжигали в термостате при температуре 550 °C в течение 4 часов. Далее были измерены физико-химические свойства образцов. Порошковые рентгенограммы показали аморфную структуру всех образцов, средняя плотность стёкол $\rho = 2849 \text{ кг/м}^3$. Полученные составы действительно обладают повышенной рентгеноконтрастностью, минимальный и максимальный показатели 400% и 500% соответственно.

Таким образом, были получены стёкла на основе алюмоборосиликатной системы с рентгеноконтрастными компонентами в виде оксидов стронция и бария, и измерены их свойства. Были достигнуты результаты повышенной рентгеноконтрастности (500%), что свидетельствует о возможности использования комбинации перечисленных добавок в стеклонеполнителе пломбировочных композиционных материалов.

1. Lohbauer U. Dental Glass Ionomer Cements as Permanent Filling Materials? – Properties, Limitations and Future Trends // Journal: Materials. 2010. Т. 3. № 76. С. 21.

2. Романенко А.А., Бузов А.А., Чувев В.П. и др. Исследование композиционных материалов на основе алюмофторсиликатного стекла // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2022. № 12. С. 94–113.

3. Патент № 2714035 Российская Федерация, Медков М.А., Грищенко Д.Н. Рентгеноконтрастное биоактивное стекло и способ его получения. МПК C03C 3/097 (2006.01), C03C 4/08 (2006.01), A61L 27/12 (2006.01). № 2018120090: заявл. 30.05.2018; опубл. 11.02.2020 Бюл. № 5. 5 с.

ПЬЕЗОФОТОТРОННЫЙ ЭФФЕКТ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД – ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)

Кадиев М.В., Оруджев Ф.Ф.

Smart Materials Laboratory, Махачкала, Россия

Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, Россия

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

k.mahmud@yandex.ru

Фотокаталитическая очистка привлекает большое внимание в борьбе с загрязнением воды. Однако практическое применение фотокатализа ограничено такими проблемами, как легкая рекомбинация фотоиндуцированных электронно-дырочных пар, сложность с рециркуляцией фотокатализаторов из реакционной системы и низкая стабильность в системе сточных вод.

Методом электроспиннинга синтезирована [1] новая, пригодная для вторичной переработки, гибкая пленка на основе нановолокна поливинилиденфторида (ПВДФ) с иммобилизованными в неё наночастицами гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

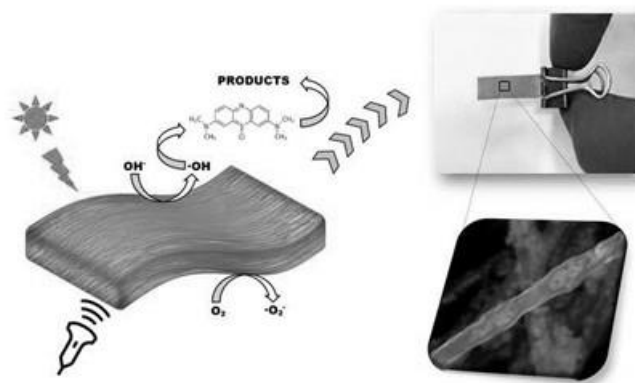


Рисунок 1.

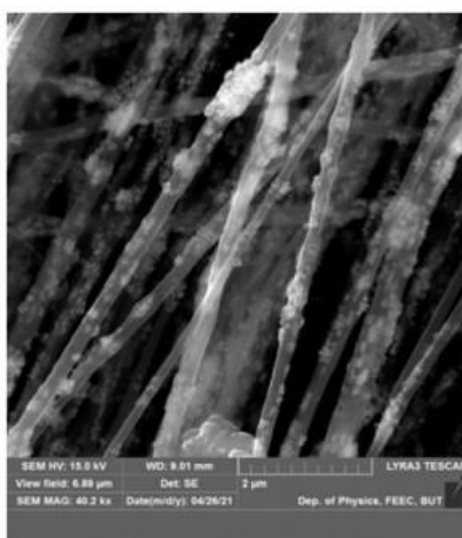


Рисунок 2. СЭМ-изображение нановолокон ПВДФ, содержащих гематит (α - Fe_2O_3)

Состав, морфология и структура нановолоконных матов были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показан механизм межфазного ионно-дипольного электростатического взаимодействия, приводящего к самополяризации и кристаллизации структуры. Пьезофотокаталитическую активность оценивали по разложению метиленового синего (МС) под действием ультразвука и УФ-видимого излучения. Эффективность пьезокатализа и пьезофотокатализа составила 60,4% и 99,5% соответственно. С помощью экспериментов по улавливанию активных окислительно-восстановительных форм было установлено, что радикалы $\cdot\text{OH}$ являются основным компонентом разложения МС. Предложено два различных механизма образования радикалов $\cdot\text{OH}$ для пьезокатализа и пьезофотокатализа. Стабильность катализатора была показана после пяти последовательных циклов пьезофотокатализа.

Принимая во внимание тот факт, что ультразвук не является повсеместным в природе, особенно ультразвук той частоты, которую мы использовали в наших экспериментах, мы провели исследования пьезофотокатализа на основе пьезопотенциала, генерируемого потоком воды. Результаты показывают, что после 180 минут эксперимента эффективность разложения составила 83,9%. Таким образом, эксперименты по пьезофотокаталитическому разложению МБ в условиях воздействия ультразвука и пьезопотенциала, индуцированного потоком воды, показали эффективность и большой потенциал для дальнейшего использования в очистке воды. Для оценки величины пьезоэлектрического потенциала, создаваемого ультразвуком и механическим изгибом, были изготовлены пьезоэлектрические наногенераторы (ПЭНГ) на основе α - Fe_2O_3 -ПВДФ

(эффективная рабочая площадь 3×1 см). Были измерены сигналы напряжения от изгиба на 90° (при сгибании и разгибании на 90°). Устройство генерирует достаточно воспроизводимые значения напряжения порядка 200 мВ. Кроме того, воспроизводимые напряжения (~ 1 В) наблюдались при ультразвуковом облучении ПЭНГ на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ПВДФ}$. Таким образом, было подтверждено, что как механические изгибные, так и ультразвуковые волны могут непрерывно стимулировать пьезоэлектрические заряды в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ПВДФ}$ и создавать переменное внутреннее поле, которое может эффективно переносить заряды на границу раздела $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ПВДФ}$ -раствор.

Основные аспекты этой работы:

- Использование ПВДФ в виде нановолокон, синтезированных методом электроспиннинга, позволяет изначально получить преобладающую электроактивную фазу, при этом такие мембраны имеют высокую пористость и большую удельную поверхность.

- Иммобилизация наночастиц в нанопроволоках ПВДФ, по сравнению с традиционной иммобилизацией на поверхности мембраны, предотвращает потерю и перенос фотокатализатора и предотвращает вторичное загрязнение. Более того, включение наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к межфазному взаимодействию Fe_2O_3 и диполей в ПВДФ, что способствует дополнительной кристаллизации и самополяризации ПВДФ в электроактивную β -фазу.

- Сочетание пьезокатализа с фотокатализом позволило за счет использования двух типов энергии (механической и световой) добиться более эффективного пространственного разделения и миграции фотогенерированных электронно-дырочных пар, генерируемых внутренним электрическим полем. Пьезофототронный эффект в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ПВДФ}$ значительно улучшает каталитические свойства.

- Каталитическая активность пленок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ПВДФ}$ может быть усилена ультразвуком и проточной водой.

- Пьезоотклик выходного напряжения пьезоэлектрического наногенератора на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ПВДФ}$ зависит от изгиба и силы ультразвукового воздействия.

- Более высокий пьезоэлектрический потенциал более благоприятен для фотокаталитической активности.

1. Orudzhev F., Ramazanov S. Ultrasound and water flow driven piezophototronic effect in self-polarized flexible $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ containing PVDF nanofibers film for enhanced catalytic oxidation // Nano Energy. 2021. T. Volume 90, Part B, 106586.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-73-10091).

О ВЛИЯНИИ ГЛИЦЕРИНА НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ АГРЕГАТОВ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ АЦЕТАТА ХИТОЗАНА

Калеева В.В., Базунова М.В.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия

kaleevavictoria@yandex.ru

На сегодняшний день сформулирован ряд требований, которым должны соответствовать разрабатываемые защитные и матричные полимерные материалы для биомедицины. Главные из них – способность выполнять каркасную функцию, заполняя собой место дефекта, возможность стимулировать регенерацию, размножение и дифференцировку клеток, служить системой таргетной доставки лекарств и обладать регулируемой скоростью биоразложения.

Перспективным в этом отношении представляется создание биосовместимых и биорезорбируемых материалов с заданными свойствами на основе биополимера хитозана (ХТЗ) и его производных. Благодаря биосовместимости с тканями человека, нетоксичности, гипоаллергенности, бактериостатичности и бактерицидным свойствам, способности усиливать регенеративные процессы при заживлении ран, полисахариды (в том числе ХТЗ) представляют большой интерес для получения изделий и препаратов биомедицинского назначения [1-3].

Целенаправленно регулируя конформационно-надмолекулярную структуру макромолекул в исходных формовочных растворах, можно получить материалы с заданными свойствами, например с большей площадью поверхности контакта за счет шероховатости и пористости. Регулирование надмолекулярной структуры ХТЗ в исходном растворе, что, в свою очередь, приводит к изменению структурно - реологических свойств, достигается введением низкомолекулярных или высокомолекулярных модифицирующих добавок [4].

В данной работе модификатором выступает глицерин. Выбор многоатомного спирта в качестве модификатора обусловлен хорошей совместимостью с основным растворителем — водным раствором уксусной кислоты и хорошими сорбционными и пластифицирующими свойствами в составе конечной пленки. В то же время многоатомный спирт способен образовывать межмолекулярные водородные связи с макромолекулами полисахаридов, что должно приводить к возрастанию степени ассоциации макромолекул в растворе [5]. Кроме того, присутствие многоатомного спирта снижает степень диссоциации уксусной кислоты, из-за чего уменьшается количество протонированных аминогрупп, что также приводит к повышению структурированности.

Целью данной работы является установление взаимосвязи формирования агрегатов макромолекул ацетата хитозана (АХТЗ) в формовочных растворах (растворитель 1-ная уксусная кислота: глицерин) с топографией и морфологией полученных из растворов пленок. Размер и вид надмолекулярных образований в растворах оценены с помощью методами спектра мутности и динамического светорассеяния.

Показано, что, чем выше концентрация полимера в исходном растворе, тем больше и размер формируемых агрегатов.

Таблица 1. Диаметр (нм) агрегатов в растворах АХТЗ в присутствии глицерина

Полимер	Концентрация полимера, г/дл	Концентрация глицерина, моль/л	D, нм
ХТЗ	0,1	-	142±7
		1,0	250±13
		3,0	327±16
	0,5	-	163±8
		1,0	271±14
		3,0	358±18
	1,0	-	178±9
		1,0	328±16
		3,0	445±22

Как следует из результатов сканирования методом АСМ полученных на основе растворов АХТЗ пленок, с увеличением концентрации полимера и модификатора в растворе, среднеквадратичная шероховатость и максимальная высота пика шероховатости растут. Причём, в присутствии многоатомного спирта среднеквадратичная шероховатость больше, чем в его отсутствии. Это объясняется, во-первых, размером надмолекулярных образований в растворах АХТЗ, а, во-вторых, изменением механизма структурирования.

Для получения информации о структуре плёнок на основе растворов АХТЗ в присутствии многоатомных спиртов использовался метод рентгеноструктурного анализа. Этот метод позволяет получить информацию о степени кристалличности полимеров, характеризующейся отношением объема кристаллической фазы полимера к объему кристаллической и аморфной фаз. Полученные результаты позволяют утверждать, что пленки полученные из растворов АХТЗ в присутствии глицерина имеют аморфную структуру [6-7].

Таким образом, показано, что варьирование содержания низкомолекулярного модификатора (глицерина) и концентрации АХТЗ в исходном растворе можно целенаправленно регулировать топографию и морфологию поверхности полученных на основе данных растворов полимерных матриц и получить материал с большей площадью поверхности контакта, так как от степени шероховатости зависит адгезия полученного образца к клеточным культурам и дальнейшая пролиферация живых клеток.

1. Базунова М.В., Калеева В.В. О влиянии модифицирующих добавок на структуру и свойства пленочных материалов на основе N-сукцинилхитозана // Бутлеровские сообщения. 2023. Т.74. №4. С.106-112. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-4-106.

2. Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И. Получение биосовместимых материалов на основе полимерных комплексов сукцинила хитозана с поли-N-винилпирролидоном или полиэтиленгликолем // Химическая физика. 2021. Т.40. №9. С.72-79. DOI: 10.31857/S0207401X21090028.

3. M.V. Bazunova, R.Yu. Lazdin, M.R. Elinson, L.A. Sharafutdinova, R.A. Mustakimov, E.I. Kulish. On the possibility of obtaining the elastic and biocompatible film materials based on chitosan and N-succinyl chitosan // Chimica Techno Acta. 2022. Vol.9. No.1. DOI: 10.15826/chimtech.2022.9.1.08.

4. Anna B. Shipovskaya, Irina V. Zudina, Valentina I. Fomina, and Olga N. Malinkina. Novel antimicrobial drugs based on complex chitosan salts with chiral organic ligands // *Butlerov Communications*. 2015. Vol.41. No.3. P.82-94. ROI: jbc-02/15-41-3-82.

5. V.I. Gomzyak, N.G. Sedush, A.A. Puchkov, D.K. Polyakov, and S.N. Chvalun Linear and Branched Lactide Polymers for Targeted Drug Delivery Systems // *Polymer Science, Series B*. 2021. Vol.63. No.3. P.190-206. DOI: 10.1134/S1560090421030064.

6. Шуршина А.С., Бабунова М. В., Чернова В. В., Галина А.Р., Лаздин Р.Ю., Кулиш Е. И. Влияние надмолекулярной организации на некоторые характеристики пленок сукцинамида хитозана, полученных из водных растворов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2020. Т.62. №4. С.294- 301. <https://doi.org/10.31857/S2308112020040100>.

7. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Матушкина Н.Н., Пчелко О.М., Гальбрайт Л.С. Зависимость некоторых структурных и транспортных свойств пленок хитозана от условий формования и характеристик полимера // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2000. Т.42. №2. С.333-339.

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ПРЕКУРСОРОВ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Кашфразьева Л.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Игнатьева А.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
kashfrazieva_lease@mail.ru

Материалы на основе оксида алюминия, диоксида циркония, легированные редкоземельными элементами (РЗЭ), представляют интерес вследствие превосходных физических свойств, таких, как низкая теплопроводность [1], ионная проводимость [2], люминесценция [3]. Свойства таких материалов во многом зависят от способа их получения, т.к. именно на этом этапе закладывается дисперсный и фазовый состав. Кроме существующих разнообразных химических методов синтеза прекурсоров и собственно оксидных систем (золь-гель, осаждение, гидротермальный) можно отметить электрохимический метод, который характеризуется рядом дополнительных параметров управления размерными, фазовыми и структурными характеристиками осадков.

Электрохимический метод представляет собой разновидность тонкого химического синтеза, осуществляемого в коаксиальном бездиафрагменном электрохимическом реакторе и позволяющего путем регулирования режима, и условий процесса в целом получать прекурсоры сложных оксидных систем заданного состава. Конструкция электролизера обеспечивает не только генерирование реагентов в процессе электролиза, но и их быстрое смешение [4]. Последнее позволяет осуществлять синтез прекурсоров сложных оксидных систем, а также управлять этим процессом путем регулирования электрических параметров и состава электролита [5].

Целью настоящего исследования является установление физико-химических характеристик прекурсоров дисперсных оксидных систем $Al_2O_3-ZrO_2-Ln_xO_y$, полученных в процессе электролиза с использованием коаксиального бездиафрагменного электролизера с существенно различающимися площадями катода и растворимого анода.

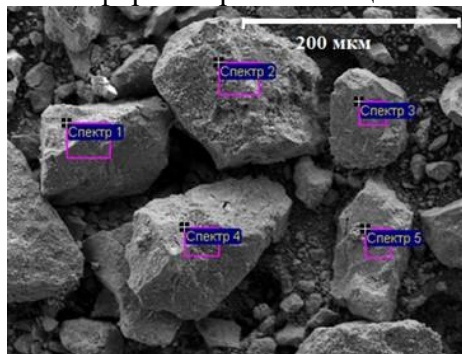
Прекурсоры сложных оксидных систем получали электрохимическим методом, основанном на анодном растворении алюминия в электролите, содержащем хлорид- и нитрат- анионы и катионы: Al(III), Zr(IV), La(III), Y(III), Dy(III) и Nd(III). С использованием методов потенциодинамических поляризационных кривых, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного, термического анализов, сканирующей электронной спектроскопии и лазерной дифракции исследованы анодные процессы, морфология сформированных в растворе и трансформируемых в процессе термообработки частиц, фазовый, гранулометрический и элементные составы прекурсоров и оксидных систем.

Процесс формирования прекурсоров протекает в объеме электрохимического реактора за счет взаимодействия электрогенерируемых Al^{3+} , OH^- ионов и компонентов электролита. Он обусловлен гидролизом продуктов растворения анода, образованием полигетероядерных металлгидроксоаквакомплексов, их поликонденсацией, формированием первичных частиц твердой фазы и укрупнением последних. Величина выхода по току электрохимического процесса растворения анода при синтезе сложных оксидных систем существенно превышает $>100\%$, что связано с явлением отрицательного дифференц-эффекта и возможным влиянием катионов металлов электролита на процесс. В целом, алюминиевый анод в исследуемых условиях подвергается интенсивному

растворению в гальваностатическом режиме в пределах заданных плотностей тока. Ионы Al^{3+} , Zr^{4+} в комбинации с ионами РЗЭ влияют на поведение дисперсной системы в целом, снижая величину ξ -потенциала со временем, что свидетельствует о ее метастабильности.

Сравнительный анализ гранулометрического состава образцов демонстрирует бимодальный характер распределения частиц по размерам. Средний размер частиц синтезированных прекурсоров находится примерно в одном диапазоне, за исключением системы, содержащей Nd и полученной из электролита с большим содержанием данного элемента. Результаты гранулометрических измерений подтверждены данными электронной микроскопии. Эти данные коррелируют и с зависимостью ξ -потенциала от времени синтезированных прекурсоров алюмоциркониевых оксидных систем, содержащих РЗЭ.

На микроизображениях прекурсоры сложных оксидных систем представлены частицами неправильной формы с различающимися на 1-2 порядка размерами.



Точка анализа	Содержание элемента в образце, % мас.			
	O	Al	Zr	Nd
Спектр 1	41.56	39.82	12.10	6.52
Спектр 2	45.43	42.31	10.92	1.34
Спектр 3	37.04	42.13	13.01	7.83
Спектр 4	46.79	41.77	8.20	3.25
Спектр 5	38.12	39.38	14.30	8.20

а
б
Рисунок 1. Микроизображение образца оксидной системы $Al_2O_3-ZrO_2-Nd_2O_3$ (а) и данные элементного анализа (б)

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных систем характеризуются уширенными пиками, относящимися к оксидам алюминия и циркония различных кристаллических структур, при этом отдельные кристаллические фазы оксидов РЗЭ не наблюдаются. Исходные образцы характеризуются присутствием преимущественно одной кристаллической фазы - гидроксида алюминия – байерита со следами гиббсита. По мере повышения температуры вплоть до 550 °С в них обнаруживаются кристаллические фазы: $t-ZrO_2$, $\gamma-Al_2O_3$. При дальнейшем повышении температуры до 1100 °С формируются фазы $\Theta-Al_2O_3$, $c-ZrO_2$, с сохранением некоторого количества $t-ZrO_2$. Сопоставление этих данных с данными элементного анализа и локального микроанализа позволяет заключить, что РЗЭ содержатся в образцах в достаточно значимых количествах (1-8 масс.%), однако, по всей вероятности, атомы этих элементов включены в кристаллические решетки оксидов алюминия и циркония, на что и указывает уширение соответствующих рефлексов рентгеновских дифрактограмм.

Таким образом, предлагаемый подход позволяет получать модифицированные редкоземельными элементами сложные оксидные системы на основе бинарной системы $Al_2O_3-ZrO_2$, характеризующиеся наличием в них фазы тетрагонального диоксида циркония.

1. Wu J., Wei X., Padture N.P., Klemens P.G., Gell M., Garcia E., Miranzo P., Osendi M.I. Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V.85. №12. p.3031-3035.

2. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application // Solid State Ionics. 1996. 86-88. p. 1131-1149.

3. Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. Experimental study and thermodynamic assessment of the $ZrO_2-DyO_{1.5}$ system // International Journal of Materials Research. 2007. V.98. №2. p.91-98.

4. Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Кашфразьева Л.И., Хайруллина А.И. Фазовые превращения прекурсоров оксидных систем $TiO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ и $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, полученных электрохимическим методом // Неорганические материалы. 2023. Т.59. №7, с.772-779.

5. Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Кашфразьева Л.И., Оксидные системы $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$ ($M = La, Ce, Y, Mg$), полученные электрохимическим методом // Вестник технологического университета. 2023. Т.26. №11, с.114-118.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).

CATALYTIC AND INHIBITORY ACTION OF FULLERENOL – $C_{60}(OH)_{24}$ ON THE REPRODUCTION AND RESILIENCE OF STREPTOCOCCUS THERMOPHILES

Kuznetsov V.V.¹, Charykov N.A.^{1,2}, Keskinov V.A.⁴, Gerasimova L.V.², Blotskaya E.A.^{2,3}, Kulenova N.A.⁴

¹Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», St Petersburg, Russia

²Saint Petersburg State Institute of Technology, St Petersburg, Russia

³Saint Petersburg Hygiene and Epidemiology Center, Saint Petersburg, Russia

⁴D. Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Centre Veritas,

Ust-Kamenogorsk city, Republic of Kazakhstan

vvkuznetsov@inbox.ru

The effect of water-soluble nanoclusters - fullerene derivatives, in particular fullerene-24 $C_{60}(OH)_{24}$, on the reproduction process and viability of protozoa has previously been studied repeatedly (see, for example [1-3]). Synthesis and identification of fullerene-24 is represented in [4, 5]. In our case a starter culture based on live yogurt cultures (Streptococcus Thermophiles) was used as the object of the study. The raw material for conducting research was whole milk pasteurized in the laboratory. The dynamics of acid formation was determined, using a pH-potential-meter. The morphology of the culture was studied by optical microscopy. Fullerene $C_{60}(OH)_{24}$ concentration were varying in the range 0.0002-0.02 g/dm³. According to the results of potentiometry, it was found that acid accumulation occurs in all samples (with the absence or presence of fullerene) and practically does not have a catalyzing or inhibiting effect on the formation of lactic acid. When analyzing the morphology of the resulting coccus structures, it was shown that fullerene has an inhibitory effect on the diplococcus formation. The equilibrium constants of pseudo-reactions of the formation of diplococcus and streptococcus from (mono)coccus are estimated in the framework of the locally equilibrium approximation. The inhibitory effect of fullerene-24 on the development of extended chain structures of Streptococcus Thermophiles is demonstrated in Fig.1, presented as an example.

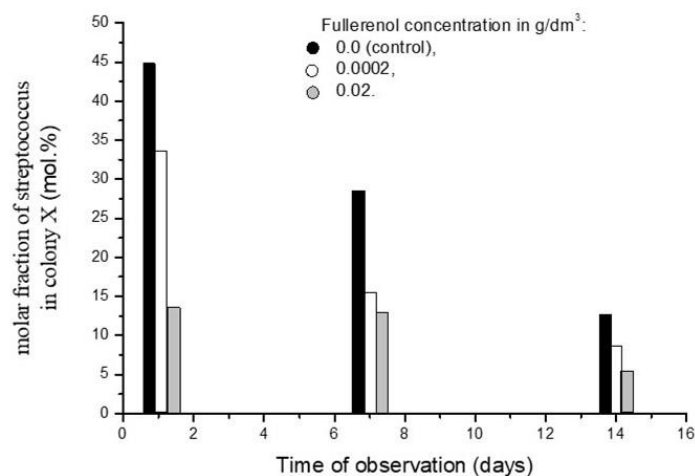


Figure 1. The proportion of extended streptococcal chains (number of coccus in chains $n \geq 3$) in the total number of formations depending on the exposure time for the control experiment (red), at a concentration of fullerene-24: $C_{60}(OH)_{24} = 2 \cdot 10^{-4}$ g/dm³ (green); $C_{60}(OH)_{24} = 2 \cdot 10^{-2}$ g/dm³ (blue).

1. Kuznetsov V.V., Kulenova N.A., Shaimardanova B.K., Charykov N.A., et.al. Physics of the Solid State, 2023, Vol. 65, No. 12. P.1977-1981. DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56722.4932k

2. Kulenova N.A., Charykov N.A., Keskinov V.A., et.al. Processes 2023, 11, 3354 (18 P.). <https://doi.org/10.3390/pr11123354>

3. Gerasimova L.V., Blotskaya E.A., Blokhin A.A., et.al. Reports of SPbGTI(TU). №60(86). 2022. P.39-45. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-60-86-39-44

4. Kuznetsov V.V., Kulenova N.A., Charykov N.A., et.al. Physics of the Solid State, 2023, Vol. 65, No. 12. P.1977-1981. DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56722.4932k.

5. Kulenova N.A., Charykov N.A., Keskinov V.A., et.al. Processes 2023, 11, 3354 (18 P.). <https://doi.org/10.3390/pr11123354>

The research was supported by the Russian Science Foundation (RNF), project No. 23-23-00064.

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ВОДЫ МЕТОДОМ УЛЬТРАМИКРОСКОПИИ НА СОДЕРЖАНИЕ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Курьяков В.Н.

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

vladimir.kuryakov@ipng.ru

Исследование методом ультрамикроскопии водных растворов стандартных образцов наночастиц является ключевым этапом в разработке эффективных методов контроля чистоты воды на содержание механических примесей. В этом контексте ультрамикроскопия, а также другие методы анализа наночастиц, становятся важными инструментами для точного определения концентрации и типов наноразмерных частиц в водных растворах. Учитывая возможность попадания наноразмерных частиц в воду во время ее хранения, транспортировки и использования, ультрамикроскопия выступает как удобный инструмент для обнаружения и анализа таких примесей. Кроме того, она может быть эффективно применена для исследования загрязнения окружающей среды микро- и нано-пластиком, что является одной из наиболее актуальных проблем современности.

Таким образом, развитие методов ультрамикроскопии и других средств анализа наночастиц играет ключевую роль не только в контроле за чистотой воды, но и в борьбе с загрязнением окружающей среды различными видами наноматериалов.

Вопрос высокой чистоты воды и других жидкостей также актуален при производстве микроэлектроники. Для воды выделяют три класса чистоты по содержанию растворенных в ней солей. Очищенная или обессоленная вода – дистиллированная вода с максимальной электропроводностью 1 мкСм/см. Чистая вода или глубокообессоленная с электропроводностью в интервале от 1 мкСм/см до 0,1 мкСм/см и удельным сопротивлением до 10 МОм·см. Такая вода подходит для выполнения аналитических работ, она соответствует бидистиллированной воде. Ультрачистая вода или особо чистая (высокоомная) с максимальной электропроводностью 0,0555 МкСм/см и удельным сопротивлением 18,2 МОм·см. Контроль чистоты воды по содержанию растворенных в ней солей можно осуществить измерением проводимости (электрического сопротивления). Аппаратные решения для такого рода задач достаточно хорошо развиты. Фильтрационные системы для удаления механических примесей, вплоть до наноразмерных (например, системы обратного осмоса), также имеются в большом количестве на рынке и легко доступны. При этом методы контроля за содержанием механических примесей в ультрачистой воде не так хорошо развиты и задача разработки таких методов актуальна. Поскольку небольшие количества наноразмерных частиц могут попадать в уже очищенную воду во время хранения, транспортировки или использования, отделяясь от стенок тары хранения или системы водоподведения.

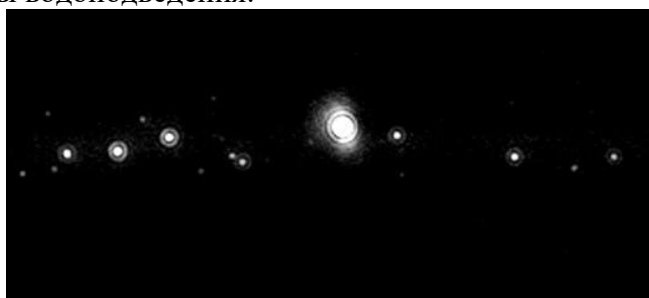


Рисунок 1. Характерный вид поля зрения в ультрамикроскоп. Наблюдение образца наночастиц SiO₂ радиус 55 нм в воде

Ультрамикроскопия на данный момент, к сожалению, не получила широкого применения в поиске решения проблемы загрязнения микро- и нано-пластиком окружающей среды. При этом уже сейчас ультрамикроскопия (метод анализа траекторий наночастиц) показала свою эффективность в исследованиях внеклеточных везикул [1] для диагностики заболеваний и разработки методов адресной доставки лекарств в организме.

Метод ультрамикроскопии, благодаря специальному освещению лазером, позволяет визуализировать нанообъекты в жидкости, наблюдать за их движением, подсчитать их. При этом сами нанообъекты не видны – наблюдается рассеяние на них лазерного излучения. Соответственно, данный метод позволяет неинвазивно наблюдать за движением наночастиц в жидких средах (броуновским

или под действием внешних сил/полей) и подсчитав их в единице объема жидкости, измерить их численную концентрацию. Характерный вид поля зрения в ультрамикроскоп представлен на Рисунке 1. Каждый яркий объект на рисунке – рассеяние от одиночной наночастицы. Объекты видны только в поле сфокусированного луча лазера.

Данная работа посвящена исследованию методом ультрамикроскопии водных растворов стандартных образцов наночастиц и проблеме контроля чистоты воды на содержание наноразмерных механических примесей.

Исследования в данной работе выполнены на измерителе численной концентрации наночастиц NP Counter (ООО «НП ВИЖН», Россия), в основе которого лежит принцип ультрамикроскопии [2].

Используя метод ультрамикроскопии измерена зависимость концентрации наноразмерных частиц в воде от времени ультразвукового (УЗ) диспергирования. Тем самым сделана оценка числа частиц, отрывааемых кавитацией от погружного УЗ титанового активатора, бесконтрольно попадающих в образец. Что является актуальной информацией для исследований, в которых на одном из этапов образец подвергается УЗ диспергированию.

Сделана оценка числа частиц, привносимых в образец, в процессе фильтрования через шприцевые фильтры с разными размерами пор и разных производителей. Проведена оценка эффективности таких фильтров с использованием стандартных образцов наночастиц разного размера (SiO_2 и латекса).

Проведены исследования серии образцов наночастиц латекса, коллоидного золота, коллоидного серебра, которые позволили определить границы применимости используемого прибора. Нижняя граница (радиус) детектируемых латексных и SiO_2 частиц – 45 нм, для коллоидного золота – 10 нм. Проведен анализ серии образцов ультрачистой воды, полученных на различных системах очистки воды. Показано, что даже при соответствии воды по проводимости/сопротивлению ультрачистой воде, по наличию наноразмерных механических примесей эта вода может не удовлетворять требованиям такого класса чистоты, при этом контроля этого параметра в системах очистки воды обычно нет.

1. Julian A. Gallego-Urrea, Jani Tuoriniemi. Applications of particle-tracking analysis to the determination of size distributions and concentrations of nanoparticles in environmental, biological and food samples // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2011. Vol. 30. Issue 3. P. 473-483.

2. Описание метода ультрамикроскопии: [сайт]. URL: <http://npcounter.ru/> (дата обращения: 01.03.2024).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОДИФИКАЦИИ ГЕМОГЛОБИНА ЭРИТРОЦИТОВ В УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ КРАСНЫМ СВЕТОМ В ПРИСУТСТВИИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА

Лысенко Ю.А., Королева К.В., Артюхов В.Г.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

lysenko@bio.vsu.ru

В настоящее время в клинической практике находит широкое применение метод фотодинамической терапии злокачественных новообразований, основанный на применении красителя-сенсibilизатора и, как правило, видимого света [1]. Так как большинство сенсibilизаторов вводятся внутривенно, а также учитывая тот факт, что одно из направлений опухолевой деструкции связано с повреждением элементов ее кровеносной системы, представляется актуальным исследование механизмов, лежащих в основе процессов фотодинамического воздействия на основные клеточные компоненты крови — эритроциты — и их доминирующий белок — гемоглобин.

В связи с этим целью настоящей работы явилось выявление изменений некоторых физико-химических характеристик эритроцитов крови человека и растворов гемоглобина в условиях фотодинамического воздействия.

Объектами исследования являлись эритроцитарные клетки крови человека (10^7 кл./мл), суспендированные в растворе NaCl (0,15 моль/л), и растворы выделенного из них оксигемоглобина (10^{-5} моль/л). Определение концентрации клеток в образцах осуществляли при помощи камеры Горяева. Регистрацию электронных спектров поглощения исследуемых растворов проводили на

спектрофотометре UV-2401 PC, Shimadzu. Для фотомодификации образцов в присутствии фотосенсибилизатора — метиленового голубого (МГ; 10^{-5} моль/л) — в качестве источника излучения использовали прибор «УЛОКС» (665 ± 15 нм; 5 мВт/см²).

Нами исследованы изменения концентрации эритроцитов в суспензии в условиях темновой инкубации и облучения красным светом в дозах $1,5$, $4,5$ и $9,0$ Дж/см² в присутствии МГ. При темновой инкубации суспензии эритроцитов в присутствии МГ наблюдалось статистически значимое снижение концентрации клеток на $5,3 \pm 1,1$ % по сравнению со значениями контрольной величины (концентрация нативной суспензии без красителя). После фотомодификации образцов в дозах $4,5$ и $9,0$ Дж/см² было зарегистрировано дальнейшее понижение значений регистрируемого показателя на $10,2 \pm 3,9$ и $13,8 \pm 5,2$ % соответственно. Таким образом, нами установлено, что облучение красным светом суспензии эритроцитов крови человека способствует лизису части клеток.

Далее были зарегистрированы спектральные характеристики растворов гемоглобина после облучения суспензии эритроцитов красным светом в присутствии метиленового голубого и последующего лизиса клеток. Растворы нативного гемоглобина в спектральном диапазоне 220 — 700 нм характеризовались положением максимумов экстинкции при длинах волн 279 , 343 , 414 (полоса Соре; γ -полоса), 542 (β -полоса) и 576 нм (α -полоса), а растворы метиленового голубого — при длинах волн 246 , 290 , 397 , 505 и 664 нм (рис.). Нами были исследованы изменения спектральных характеристик растворов гемоглобина (в области полосы Соре), полученных после облучения клеточной суспензии (в дозах $1,5$, $4,5$ и $9,0$ Дж/см²) в присутствии МГ; при этом определялись значения: максимумов поглощения в полосе Соре; её полуширины; D_{343}/D_{367} (отражает соотношение оптических плотностей в максимуме и минимуме полосы с максимумом поглощения при длине волны 343 нм). Выявлено, что в темновых условиях (соотношение клетка/краситель $1:(6 \cdot 10^8)$) наблюдается гипсохромный сдвиг максимума на 2 нм по сравнению со значениями контрольного образца (с 414 до 412 нм), после облучения в дозе $1,5$ Дж/см² — на 3 нм (с 414 до 411 нм), а после фотомодификации красным светом в дозах $4,5$ и $9,0$ Дж/см², так же как и при темновой инкубации, наблюдается сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область на 2 нм. Помимо этого, наблюдается увеличение полуширины полосы Соре на 2 нм (облучение в присутствии МГ в дозе $9,0$ Дж/см²), а также изменение значений D_{343}/D_{367} (понижение величины этого соотношения во всех условиях эксперимента, достигающее максимального значения при облучении в присутствии МГ в дозе $1,5$ Дж/см²).

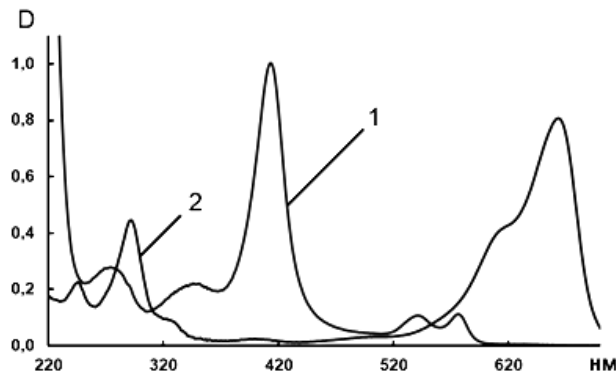


Рисунок 1. Спектры поглощения водных растворов оксигемоглобина эритроцитов крови человека (10^{-5} моль/л; кривая 1) и метиленового голубого (10^{-5} моль/л; кривая 2) в диапазоне длин волн 220 — 700 нм; спектры нормированы по значению оптической плотности оксигемоглобина при длине волны 414 нм

Далее нами были проведены эксперименты, аналогичные вышеописанным, с использованием в качестве объекта облучения растворов гемоглобина. Показано, что при инкубации образцов в темновых условиях в присутствии МГ наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения на 2 нм по сравнению со значениями контрольного образца (с 414 до 412 нм) и повышение значений полуширины полосы Соре на 3 нм (с 30 до 33 нм; табл.). Облучение растворов оксигемоглобина в дозах $1,5$, $4,5$ и $9,0$ Дж/см² в присутствии МГ сопровождается постепенным гипсохромным сдвигом максимума поглощения полосы Соре на 5 нм (с 414 до 409 нм), что превышает аналогичные показатели, полученные в сходных условиях эксперимента в результате облучения эритроцитарной суспензии.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 1. Некоторые характеристики полосы Сорс растворов гемоглобина (10^{-5} моль/л) в условиях фотодинамического воздействия в присутствии МГ (10^{-5} моль/л)

Наименование образца	Положение максимума поглощения полосы Сорс, нм	Сдвиг максимума поглощения, нм	Полуширина полосы Сорс, нм	Изменения полуширины, нм	D_{343}/D_{367}
Контроль (раствор нативного гемоглобина)	414	0	30	0	1,233
Темновая инкубация с МГ	412	-2	33	+3	1,062
Облучение в присутствии МГ в дозе (Дж/см ²)	1,5	411	-3	+4	1,032
	4,5	410	-4	+4	1,004
	9,0	409	-5	+4	0,961

Примечание: знак «-» в 3-м столбце указывает на гипсохромный сдвиг максимума поглощения; знак «+» в 5-м столбце указывает на уширение полосы поглощения.

Таким образом, нами выявлено, что облучение красным светом в присутствии МГ молекул гемоглобина в составе эритроцитарной клетки сопровождается менее выраженными изменениями его спектральных характеристик, чем при фотомодификации этого гемопротеида в растворе. Это может быть вызвано, в частности, присутствием в эритроцитах компонентов антиоксидантной защиты, а также сорбцией части молекул красителя на мембране клетки с образованием его менее фотоактивных агрегатов.

1. Jiang W., Liang M., Lei Q., Li G., Wu S. The current status of photodynamic therapy in cancer treatment // *Cancers (Basel)*. 2023. Vol. 15. № 3. P. 585. doi: 10.3390/cancers15030585.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСАХАРИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И ПОЛИМЕРАМИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА

Михайлов В.И.¹, Торлопов М.А.¹, Васенева И.Н.¹, Мартаков И.С.¹, Легкий Ф.В.^{1,2}, Вавринчук К.С.^{1,2},
Ситников П.А.¹

¹*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*

²*Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия*
system14@rambler.ru

В последнее десятилетие наблюдается большой интерес научного сообщества к изучению эмульсий Пикеринга. Они представляют собой дисперсную систему, в которой одна жидкость диспергирована в другой в виде мелких капель, а стабилизатором являются твердые частицы. В отличие от классических эмульсий, к преимуществам эмульсий Пикеринга можно отнести более высокую физическую стабильность, низкую токсичность и возможность придания объекту новых, характерных для введенных твердых частиц, свойств. Благодаря своим особенностям, они находят применение в фармацевтической, пищевой, косметической промышленности, при разработке систем доставки лекарств, добыче нефти, ликвидации нефтеразливов и синтезе материалов.

Полисахаридные нанокристаллы, в том числе нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) и хитина (НКХ), являются одними из наиболее часто исследуемых стабилизаторов для эмульсий Пикеринга. Важным преимуществом данных типов наночастиц является смачиваемость одновременно масляной и водной фазами благодаря амфифильному характеру поверхности. Кроме того, свойственная полисахаридным нанокристаллам анизотропная морфология позволяет увеличить занимаемую межфазную поверхность. Неоспоримыми преимуществами также являются биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность и возобновляемость. Однако ввиду функционального состава поверхности, полисахаридные нанокристаллы в большинстве случаев имеют в водной среде высокий поверхностный заряд. Электростатическое отталкивание таких наночастиц препятствует формированию плотного стабилизирующего слоя на поверхности раздела масло/вода. Чтобы нейтрализовать данный эффект, используют несколько подходов для модификации поверхности наночастиц, включая химическую модификацию, добавление электролитов, противоположно заряженных частиц и полимеров.

В данной работе приводятся результаты применения нанокристаллов целлюлозы с частично ацетилированной (близкой к нативной) поверхностью, а также нанокристаллов хитина в качестве стабилизаторов эмульсий растительных масел, получаемых путем интенсивной ультразвуковой обработки смеси масла и водной дисперсии наночастиц. Исследуется влияние концентрации введенных противоположно заряженных по отношению к полисахаридной частице неорганических наночастиц (на примере Fe_3O_4) и полимеров (хитозан, альгинат натрия) на эмульгирующую способность и стабильность получаемых дисперсных систем. Установлено значительное влияние поверхностного заряда органо-неорганических гетероагрегатов и комплексов «полисахаридный нанокристалл-полимер» на параметры устойчивости и реологические характеристики эмульсий. Рассмотрены биомедицинские аспекты использования полученных эмульсий как перспективных систем доставки жирорастворимых биологически-активных веществ до кишечника без разрушения в агрессивной среде желудка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10091, <https://rscf.ru/project/19-73-10091/>).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF Co-DOPED TiO_2 NANOCOMPOSITE FOR PHENOL PHOTODEGRADATION

Musaev Kh.B.¹, Sultonov K.N.², Parmonov A.B.¹, Ruzimuradov O.N.^{1,3}

¹National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

²Jizzakh State Pedagogical University, Jizzakh, Uzbekistan

³Turin Polytechnic University in Tashkent, Tashkent, Uzbekistan

musaevkhusniddin90@gmail.com

Currently, several metal oxides are one of the most demanded adsorbents and photocatalysts due to its high stability for photo corrosion and photocatalytic activity. A research interest in obtaining and studying of nanoscale porous powders and monoliths on the basis of titanium dioxide has been significantly increased for the last decades [1-2]. This is due to the fact that the specific surface area of aluminum and titanium oxides increase at particle size attenuation, allowing to quantitatively increasing the number of reaction sites on the surface. Besides, the distance to the surface reaction sites can be reduced at the expense of particle size decrease, leading to more effective separation and transfer of photo-generated charge carriers [3-5].

The typical synthesis procedure of TiO_2 and Co-doped TiO_2 was adopted from our previous studies, in which pure TiO_2 was prepared using the sol-gel method and Co doped TiO_2 synthesis combined the sol-gel and precipitation methods.

SEM micrographs indicate the change in morphology of the synthesized catalysts. Fig.1 depicts the SEM micrograph of Co doped TiO_2 .

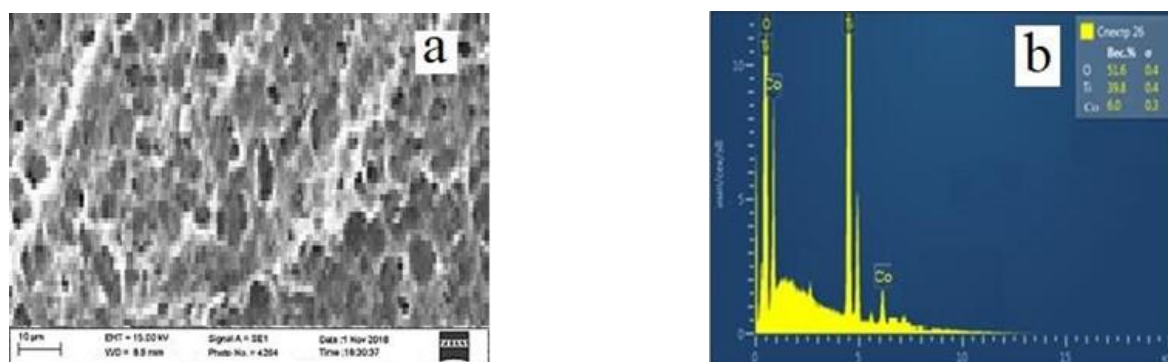


Figure 1. SEM micrograph (a) and EDS analysis (b) of Co doped TiO_2

SEM indicates the change in the morphology of the nanoparticles, with enlarged surface area without any agglomeration of the particles. This indicates the role played by surfactant involved during the synthesis of the catalyst. Presence of surfactant leads to encapsulation of the doped Titania due to which particle size is restricted from further growth leading to synthesis of particles with much reduction.

Fig. 2 presents the XRD patterns for pure TiO_2 and doped TiO_2 nanoparticles. These samples only exhibited patterns assigned to the TiO_2 anatase phase. No signal from the crystalline phase containing metal or metal oxide of the doping elements could be observed, which agrees with previous reports [1]. However,

a decrease in the anatase peak intensity was observed for all samples and mainly for Co-doped TiO₂ NPs, in comparison with undoped TiO₂ NPs.

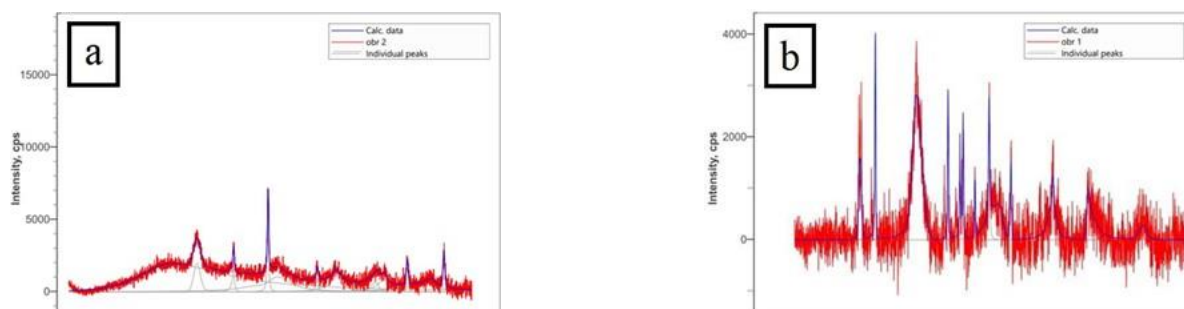


Figure 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of pure TiO₂ and Co doped TiO₂ nanoparticles (NPs)

Based on the structural and optical properties of the prepared nanomaterials, it was expected that they would present high photocatalytic activity in comparison to pristine TiO₂. To confirm this, experiments were carried out involving the photodegradation of phenol under UV-A irradiation for a period of 240 min. The degradation efficiency due to direct photolysis was also measured under the same experimental conditions as used for photocatalysis. These results indicate that phenol is resistant to photolysis degradation under UV-A and visible light, and that the simultaneous presence of photocatalyst and light irradiation is necessary for the photocatalytic reaction.

To conclude, bare TiO₂ nanoparticles, and Co-doped TiO₂ photocatalysts were successfully prepared via wet chemical methods. Both XRD and Raman results suggested that anatase was the only phase in the samples. Smaller crystallites were found in the Co doped TiO₂ sample. The diffuse reflectance spectra of the samples showed a red shift of the absorbance edge for Co doped TiO₂ photocatalyst. Photocatalytic experiments revealed that the Co doped TiO₂ photocatalyst exhibited a stable and remarkably enhanced photocatalytic activity, when compared to bare TiO₂ and Co doped TiO₂ photocatalysts, toward phenol degradation under UV-A irradiation (96.79% degradation). The enhancement in photocatalytic efficiency could be due to the reduction of electron/hole recombination.

1. Ruzimuradov O., Musaev Kh., Mamatkulov Sh., Butanov Kh., Gonzalo-Juan I., Khoroshko L., Turapov N., Nurmanov S., Razzokov J., Borisenko V., Riedel R. Structural and optical properties of sol- gel synthesized TiO₂ nanocrystals: Effect of Ni and Cr (co)doping. *Optical Materials* 143 (2023) 114203.

2. Mohapatra, D.P.; Brar, S.K.; Dagher, R.; Tyagi, R.D.; Picard, P.; Surampalli, R.Y.; Drogui, P. Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocrystalline TiO₂ and ZnO. *Sci. Total Environ.* 2014, 485–486, 263–269.

3. El Mragui, A.; Zegaoui, O.; Daou, I. Synthesis, characterization and photocatalytic properties under visible light of doped and co-doped TiO₂-based nanoparticles. *Mater. Today Proc.* 2019, 13, 857–865.

4. Adyani, S.M.; Ghorbani, M. A comparative study of physicochemical and photocatalytic properties of visible light responsive Fe, Gd and P single and tri-doped TiO₂ nanomaterials. *J. Rare Earths* 2018, 36, 72–85.

5. Adyani, S.M.; Ghorbani, M. A comparative study of physicochemical and photocatalytic properties of visible light responsive Fe, Gd and P single and tri-doped TiO₂ nanomaterials. *J. Rare Earths* 2018, 36, 72–85.

РАНОЗАЖИВЛЯЮЩИЕ ПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Базунова М.В., Набутова К.В., Яхина Г.С.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия
nabutovak@gmail.com

В настоящее время поиск био- и гемосовместимых полимеров для создания имплантатов, ранозаживляющих покрытий, матриц для тканевой инженерии и пр. является одним из важнейших направлений разработок в области материалов медицинского назначения [1]. В качестве основы для создания подобного рода материалов перспективным представляется использование аминополисахарида хитозана и его производных, например, натриевой соли N-сукцинила хитозана (СХТЗ), обладающих комплексом уникальных свойств, среди которых биосовместимость с тканями организма, бактериостатичность, способность к биодegradации и многое другое [2]. Однако, материалы на основе индивидуального СХТЗ не всегда имеют оптимальный комплекс эксплуатационных и технологических свойств.

Прекрасной основой для создания подобного рода материалов может стать хитозан (ХТЗ) и его производные, например, сукцинамид хитозана (СХТЗ)

Известно, что смешение друг с другом растворов двух полимеров может привести к усилению агрегационных процессов, что понятно, учитывая низкое сродство разных полимеров друг к другу. Таким образом, введение в растворы полимеров высокомолекулярных модификаторов может позволить регулировать процесс структурообразования, а, следовательно, и варьировать свойства получаемых материалов. К тому же, исследование механизмов взаимодействия высокомолекулярных соединений различной природы между собой в водных растворах и в конденсированной фазе в настоящее время, по-прежнему, остается актуальным, так как позволяет целенаправленно управлять свойствами получаемых систем и упрощает выбор полимеров, а также позволяет осуществлять корректировку регламентов технологических процессов.

В данной работе в качестве высокомолекулярного модификатора раствора СХТЗ выбрана КМЦ.

Использование полимерной матрицы при применении лекарственных веществ (ЛВ) решает целый ряд проблем: нестабильность биологически активного соединения, его повышенную токсичность, расход и неравномерную скорость доставки. Также следует отметить, что полимерные производные лекарств принципиально отличаются от низкомолекулярных веществ и способны создавать высокие локальные концентрации в результате сорбции на мембране клетки и изменять ее проницаемость [1]. Одно из главных достоинств полимерных лекарственных форм – возможность пролонгирования действия лекарственных препаратов.

В связи с вышесказанным, целью данной работы явилось изучение влияния содержания ЛВ (цефотоксима в виде натриевой соли) на структурообразование в растворах СХТЗ, КМЦ и их смесей и на сорбционные свойства полученных на основе растворов ранозаживляющих пленок.

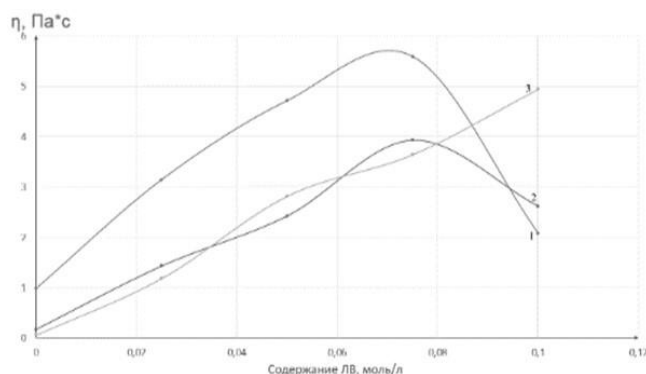


Рисунок 1. Зависимость вязкости полимерных растворов от содержания ЛВ: индивидуальный КМЦ концентрацией 0,5% (1); индивидуальный СХТЗ концентрацией 1% (2); Смесь СХТЗ (1%)-КМЦ (0,5%) (3)

По характеру зависимости вязкости растворов СХТЗ, КМЦ и их смесей от содержания ЛВ (рис. 1) хорошо видно, что во-первых, при смешении СХТЗ с КМЦ меняется степень структурированности раствора, а во-вторых, возрастание концентрации ЛВ до 0,075 моль/л приводит к увеличению вязкости всех систем из-за ухудшения качества растворителя, а при концентрациях ЛВ выше 0,075 моль/л вязкость растворов индивидуальных КМЦ и СХТЗ снижается из-за подавления эффекта полиэлектролитного набухания.

Одним из важнейших физико-химических свойств современных раневых покрытий являются сорбционные свойства. Вид кинетической кривой сорбции паров воды пленками индивидуального СХТЗ в присутствии ЛВ свидетельствует о их неограниченном набухании (рис. 2 а-в)). Из кинетических кривых для индивидуального КМЦ и смесевых пленок видно, что образцы наиболее интенсивно сорбируют пары воды только в течение первых пяти суток, а дальнейшая выдержка в среде насыщенного водяного пара приводит к уменьшению скорости набухания. Вследствие того, что плёнки, полученные из растворов смесей полимеров, имеют большую плотность упаковки из-за более высокой степени структурированности исходных растворов, понятно, почему они характеризуются меньшей степенью сорбции паров воды по сравнению с материалами, полученными из растворов индивидуального СХТЗ.

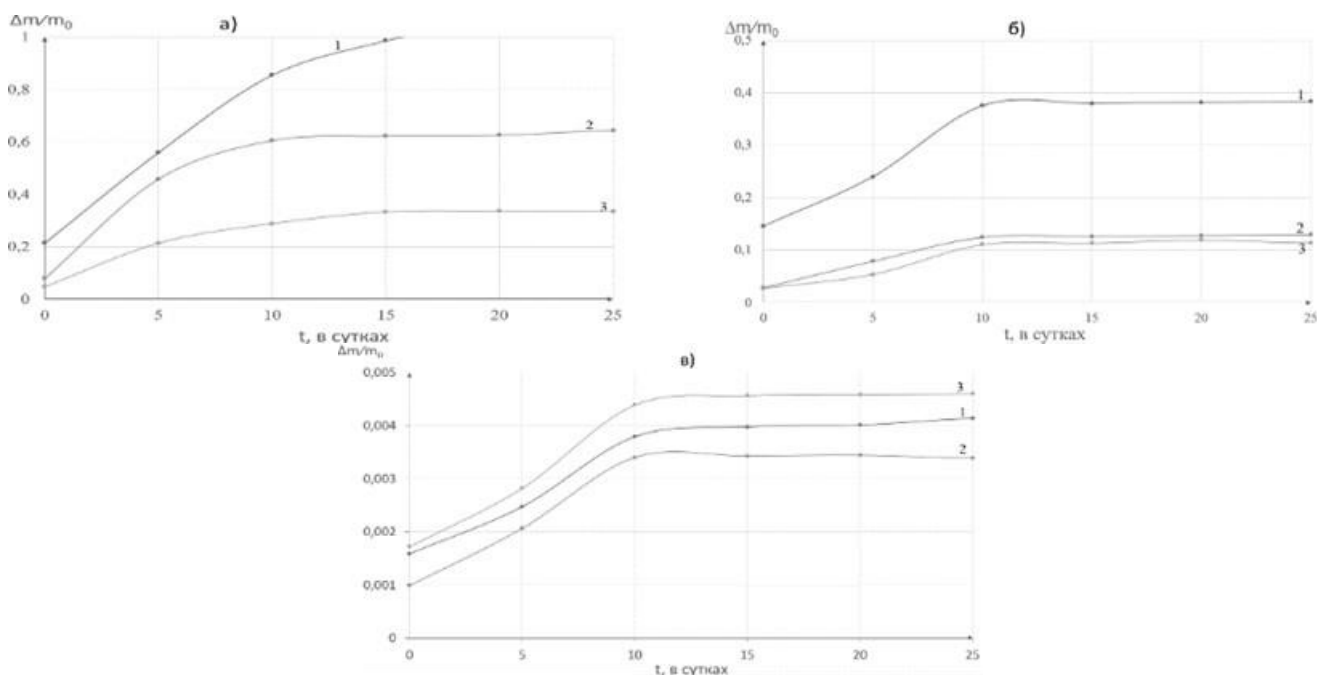


Рисунок 2. Зависимость величины сорбции по парам воды пленок на основе а) индивидуального СХТЗ: без ЛВ (1); в присутствии 0,05 моль/л ЛВ (2); в присутствии 0,1 моль/л ЛВ (3); б) индивидуального КМЦ: без ЛВ (1); в присутствии 0,05 моль/л ЛВ (2); в присутствии 0,1 моль/л ЛВ (3); в) смеси СХТЗ-КМЦ: без ЛВ (1); в присутствии 0,05 моль/л ЛВ (2); в присутствии 0,1 моль/л ЛВ (3)

Несомненно, что в том случае, когда пленка на основе полисахаридов содержит ЛВ, должна существовать взаимосвязь между процессами сорбции пленками воды и транспортом лекарственных веществ из них (так как в водной среде из пленки навстречу диффузионному потоку воды, движущемуся в объем полимера, из полимерной пленки в воду направлен диффузионный поток лекарственного вещества). В связи с этим, можно ожидать, что полученные особенности процесса сорбции воды найдут свое отражение в особенностях диффузии лекарственных препаратов из полимерной матрицы.

1. Горшенев В.Н., Ершов Ю.А., Телешев А.Т. и др. // Медицинская техника. 2014. № 1. С. 30.
2. Скрябин К.Г., и др. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002.
3. Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Арзамасцев А.П. и др. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 2. С. 73.

ФОТОПРОТЕКТОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЦИКЛОАСТРАГЕНОЛА НА ЛИМФОЦИТЫ ЧЕЛОВЕКА

Наквасина М.А., Чурсанова Е.Н., Корпусова Е.И., Деенкова А.Ю., Шестых В.А.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
nakvasina_ma@mail.ru

С целью разработки способов регулирования фотоиндуцированной клеточной смерти исследованы некоторые показатели процессов апоптотической и некротической гибели, а также антиоксидантного статуса лимфоцитов периферической крови доноров после их УФ-облучения (254 нм, 1510 Дж/м²) в присутствии циклоастрогенола (10⁻⁴÷10⁻⁸ моль/л) – активатора теломеразы и биогенного агента с широким спектром биологической активности.

Уровень повреждений ДНК лимфоцитов исследовали методом ДНК-комет, основанным на оценке электрофоретической подвижности ДНК единичных клеток, иммобилизованных в агарозном геле. Количество некротических клеток, окрашенных пропидия йодидом, определяли на флуоресцентном микроскопе «Zeiss». Уровень активных форм кислорода (АФК) в интактных и модифицированных лимфоцитах исследовали флуоресцентным методом при помощи 2',7'-дихлорфлуоресцеиндиацетата. Уровень каталитической активности каталазы и глутатионредуктазы определяли спектрофотометрическим методом соответственно при 410 и 340 нм. Концентрацию свободного цитоплазматического кальция в лимфоцитах измеряли с использованием

флуоресцентного зонда Fura-2AM на спектрофлуорофотометре Shimadzu RF-1501.

Установлено, что циклоастрaгeнoл в конечных концентрациях 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} моль/л инициирует снижение по сравнению с контролем (облученные свободные клетки) уровня повреждений ДНК апоптотических (иницированных к апоптозу) лимфоцитов и количества некротических клеток через 1 ч после УФ-облучения иммуноцитов. Уровень АФК в фотомодифицированных в присутствии циклоастрaгeнoла (10^{-8} моль/л) лимфоцитах статистически достоверно снижается по отношению к величине исследуемого параметра для клеток, облученных в отсутствие биогенного агента. Уровень функциональной активности каталазы интактных лимфоцитов после воздействия циклоастрaгeнoла в концентрациях 10^{-8} ; 10^{-7} ; 10^{-6} моль/л статистически достоверно увеличивается по сравнению с таковым для клеток в отсутствие изучаемого соединения. Выявлена тенденция к повышению уровня активности каталазы лимфоцитов, УФ-облученных в присутствии циклоастрaгeнoла в концентрации 10^{-8} моль/л по сравнению с величиной исследуемого показателя для фотомодифицированных клеток в отсутствие активатора теломеразы. Выявлено статистически значимое по сравнению с контролем повышение уровня активности глутатионредуктазы после воздействия циклоастрaгeнoла в концентрации 10^{-8} моль/л на интактные и УФ-облучаемые клетки. Обнаружено снижение уровня внутриклеточного кальция – медиатора апоптоза и «участника» процессов некроза – в цитозоле интактных и модифицированных воздействием УФ-света лимфоцитах в присутствии циклоастрaгeнoла (10^{-8} ; 10^{-7} ; 10^{-6} моль/л), связанное вероятно, с перераспределением свободных ионов кальция между клеточными компартментами и средой.

Следовательно, циклоастрaгeнoл за счет снижения уровня продукции внутриклеточных активных форм кислорода и ионов кальция, повышения активности антиоксидантных ферментов – каталазы и глутатионредуктазы, может выступать в качестве регулятора процессов апоптоза и некроза лимфоцитов человека, индуцированных УФ-облучением (254 нм, 1510 Дж/м²). Наиболее выраженный фотопротекторный эффект циклоастрaгeнoла проявляется при его концентрации 10^{-8} моль/л, что обусловлено, по-видимому, изменением функционирования сигналтрансдукторных систем иммуноцитов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект № FZGU-2023-0009.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ГИДРОГЕЛЕЙ ЙОТА-КАРРАГИНАНА И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С СОДЕРЖАНИЕМ МЕТОТРЕКСАТА

Никитина М.Г.¹, Гусева А.С.²

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

nmg@isc-ras.ru

В настоящее время все больший интерес для медицины и фармацевтики представляют трансдермальные терапевтические системы. Данные системы доставки лекарств позволяют обеспечить длительное действие препарата за счет поддержания постоянной терапевтической концентрации лекарственного соединения в организме без ее резких изменений.

На сегодняшний день на фармацевтическом рынке можно встретить два вида лекарственных форм метотрексата – таблетки для перорального введения и инъекции для внутривенного, внутримышечного и подкожного введения. Однако актуальным является разработка трансдермальной системы доставки МТХ, так как данное лекарственное соединение используется при ревматоидном артрите, раке кожи, псориазе и других дерматитах, проявляет высокую системную токсичность, что делает актуальным его применение непосредственно в зоне поражения.

В данной работе были рассмотрены гидрогелиевые формы метотрексата для наружного применения. В качестве гелеобразователей были выбраны природные полисахариды – йота-каррагинан и альгинат натрия. Данные соединения являются безопасными и применяются в фармацевтической и пищевой промышленности.

Выявлено, что добавление метотрексата не приводит к разрушению полимерной матрицы как гидрогеля йота-каррагинана, так и гидрогеля альгината натрия. Возможное Н-связывание метотрексата с полимерными матрицами полисахаридов было исследовано с помощью

ИК-спектроскопии. Процессы высвобождения и трансмембранного транспорта метотрексата из разработанных гелей были исследованы *in vitro*. На основе полученных профилей высвобождения проанализировано влияние строения полисахаридов и структурно-механических свойств гидрогелей на кинетику и механизм высвобождения метотрексата из полимерных матриц йота-каррагинана и альгината натрия.



Рисунок 1. Структурные формулы объектов исследования

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА С НАПОЛНЕНИЕМ СОЛОМОЙ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

Подденежный Е.Н.¹, Бойко А.А.¹, Дробышевская Н.Е.¹, Здравков А.В.², Химич Н.Н.³

¹ГГТУ им. П.О. Сухого, Гомель, Беларусь

²НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, Санкт-Петербург, Россия

³Военно – медицинская академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия
podd-evgen@yandex.ru

Наполнение полимеров лигноцеллюлозными материалами природного происхождения, такими как древесная мука, солома, оболочки семян и т.п. удешевляет полимерные композиции и позволяет создавать новые биоразлагаемые составы, значительно уменьшить экологическую нагрузку на природу после использования производимых из них потребительских товаров. Это особенно важно для растущего рынка упаковочных материалов, одноразовой посуды и различного рода контейнеров [1].

Среди большого количества разработанных к настоящему времени биоразлагаемых полимеров достаточно значимое место занимает поликапролактон (ПКЛ) – биоразлагаемый полиэфир с температурой плавления 59-64 °С. Является полукристаллическим полимером со степенью кристалличности приблизительно 50 %. Широко применяется в биомедицине для протезирования и в производстве полиуретана. Безвреден для человека [2].

С целью снижения себестоимости продукции из биоразлагаемых полимеров, а также уменьшения сроков полного разложения актуальной задачей является создание композиций (смесей), в которых непрерывной (матричной) фазой является поликапролактон, а наполнителем – дешевое сырье – древесная мука, лузга злаковых культур, солома [3].

Задачей данной работы являлось создание и исследование биоразлагаемых композиций на основе поликапролактона с наполнителями в виде порошка пшеничной соломы. Дисковые образцы композитов изготавливали методом горячего прессования при температуре 140 °С и давлении 10 МПа (рис. 1а). Ленточные образцы композитов вытягивали на одношнековом экструдере НААКЕ RHEOCORD 90 (Германия). Испытания на водопоглощение проводили в соответствии с ГОСТ 4650–80, а на биоразложение – ГОСТ Р 57226–2016.

В качестве полимерной основы композиции использовали поликапролактон марки TONE™ (Dow Chemical) в виде гранулированного материала. В качестве наполнителя выбраны порошкообразные образцы очищенной пшеничной соломы белорусских с/х предприятий. В качестве совмещающего агента использовали КМЦ (Н-форма), ТУ 6-09-10-1814-87 (НПО «Биолар») и дополнительных компонентов, способствующих биоразложению – карбамид – марка Б, ГОСТ 2081-92 (ОАО «Салаватнефтеоргсинтез») и монофосфат калия, марка А, ТУ 400048086.026 ОАО «Гомельхимторг».

Очищенную и подсушенную при 105 °С в течение 2-3 часов пшеничную солому измельчают в центробежной мельнице, затем рассеивают на вибросите до состояния порошка с размерами частиц

менее 0,5 мм. Гранулы поликапролактона смешивают с карбоксиметилцеллюлозой в скоростном турбосмесителе в течение 5 мин, затем добавляют карбамид и порошок пшеничной соломы, монофосфат калия и перемешивают в течение 10 мин. Полученная смесь поступает в экструдер для расплавления, гомогенизации и вытягивания ленты. Температура расплава на выходе из головки экструдера 140-160°C. Полученный расплав поступает на каландр, охлаждается и закручивается в рулон в виде ленты толщиной 0,6 – 0,8 мм (рис.1б).



a



б

Рисунок 1. Формирование композиционного материала: а – поверхность прессованного образца; б – лента, вытянутая на лабораторном экструдере

Таблица 1. Технические параметры полученных композиционных материалов

Определяемые параметры	Методы испытаний	Поликапролактон	Параметры экспериментальной ленты в зависимости от состава шихты
Плотность, г/см ³	ГОСТ 15139-69	1,15	1,0 -1,12
Водопоглощение за 24 час, мас. %	ГОСТ 4650–80	0,03	7,6 -12,5
Биологическая разрушаемость	ГОСТ Р 57226–2016 (ISO 16929:2013)	2 года	5 - 6 мес.

Таким образом, создана термопластичная композиция с уменьшенным периодом биологической разрушаемости с использованием поликапролактона в качестве основы и порошка соломы злаковых культур в качестве дешевого наполнителя, изделия из которой разрушаются после эксплуатации под действием влаги, бактериальной среды почвы или компоста за период от 5 до 6 месяцев.

1. Масанов А.Ю. Биоразлагаемые пластики: текущее состояние рынков и перспективы // Вестник химической промышленности. 2017. 7. 1-9.

2. Ilyas, R. A., Zuhri M., Norraahim M. Natural Fiber-Reinforced Polycaprolactone Green and Hybrid Biocomposites for Various Advanced Applications // Polymers 2022. 14 (1): 182. doi.org/10.3390/polym14010182

3. Khandanlou R., Ahmad M.B., Shameli K. Studies on Properties of Rice Straw/Polymer Nanocomposites Based on Polycaprolactone and Fe₃O₄ Nanoparticles and Evaluation of Antibacterial Activity // Int. J. Mol. Sci. 2014. 15. 18466-18483. doi:10.3390/ijms151018466.

ЭФФЕКТ БАРОТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TZP - КЕРАМИКИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Подзорова Л.И., Падалко А.Г., Гречишников Н.В., Михайлина Н.А., Пенькова О.И., Пыров М.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

lpodzorova@imet.ac.ru

Современная эстетическая ортопедическая стоматология широко использует керамические материалы на основе диоксида циркония (TZP), обладающие биоинертностью, биосовместимостью и цветовыми характеристиками близкими естественному цвету зубов. Керамики TZP, благодаря различному химическому и фазовому составам и отличиям технологии, могут иметь различную степень прозрачности, что определяет использование их или для маскировки цвета опорных структур, или для реставрации фронтальных зубов [1]. Известно, что путем баротермической обработки (БТО)

можно значительно снизить пористость в керамике, присутствие которой оказывает влияние как на механические, так и на оптические свойства [2].

Цель работы изучение влияния баротермического воздействия на физико-механические характеристики керамических материалов $[Zr_{1-n}Yb_n]O_2$, модифицированных катионами Y, Nd и Al и полученных после спекания при температуре 1500 °С [3]. Образцы, соответственно, обозначены 1, 2 и 3.

Баротермическую обработку образцов осуществляли на установке горячего изостатического прессования HIPR 25/70-200-2000 (ABRA, Швейцария). После БТО (давление 100 МПа, температура 1450°С) все образцы уплотнились, повысились значения абсолютной плотности (ρ), (модуля упругости (E) и микротвердости (HV), что отражено в таблице.

Таблица 1. Плотность, модуль E и микротвердость образцов исходных и после БТО.

Образец	Обработка	ρ , г/см ³ ±0,01	E, ГПа ±0,5	HV, ГПа	σ , МПа ±50
1	исход	6,09	213,7	14,3 ± 0,7	800
	БТО	6,17	224,2	18,1 ± 1,0	
2	исход	6,22	219,1	15,5 ± 0,6	850
	БТО	6,26	219,9	16,4 ± 0,8	
3	исход	6,13	222,4	9,6 ± 0,5	800
	БТО	6,22	236,2	12,0 ± 1,0	

Оценка коэффициента прозрачности образцов до и после БТО проведено на основании измерений цвета образцов толщиной 1,05 ± 0,08 мм на белом и черном фонах. Исходные образцы керамики не обладают прозрачностью, а на образцах после БТО отмечено возрастание величины коэффициента прозрачности до 10 – 12 %.

Установлено, что данные керамики удовлетворяют требованиям ISO 6872:2015 для материалов ортопедической стоматологии, включая прочность и цветовые характеристики.

1. Дьяконенко Е.Е. Лебеденко, И.Ю. Эстетика монолитных зубных протезов на основе диоксида циркония// Зубной техник. 2018. № 3. С 22-26

2. Падалко А. Г. Практика горячего изостатического прессования неорганических материалов. М., ИКЦ «Академкнига». 2007. 267 с.

3. Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Михайлина Н.А. и др. Патент РФ № 2744546.2021.

Работа выполнена по госзаданию № 075-00320-24.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ МЕТОДОЛОГИИ

Прищенко А.А.¹, Ливанцов М.В.¹, Новикова О.П.¹, Ливанцова Л.И.¹, Баранин С.В.², Бубнов Ю.Н.^{2,3}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
aprishchenko@yandex.ru

Функционализированные аминокислоты, а также пептиды, включающие фосфорорганические фрагменты, легко встраиваются в различные биохимические процессы благодаря структурному сходству Р(О)ОН и С(О)ОН групп и проявляют разнообразную биологическую активность. Эти вещества, включающие устойчивые к гидролизу Р-С связи, обладают антибактериальными, противовирусными, гербицидными и противоопухолевыми свойствами. Среди них – известные регуляторы роста растений глифосат, глюфосинат и фосфинотрицин, который является первым природным фосфинатным аналогом протеиногенной глутаминовой кислоты. Эти соединения производятся в промышленных масштабах и широко используются в различных целях. Также фосфорсодержащие аминокислоты и их производные, содержащие несколько полярных групп, являются эффективными экстрагентами и полидентатными хелатирующими лигандами. Особый интерес представляют фосфорсодержащие N-алкоксикарбонильные производные аминокислот, которые включают полярные С(О)N группы, способные фиксироваться в качестве ингибиторов на активной поверхности холинэстераз, оставаясь при этом экологически безопасными веществами. В дальнейшем такие аминокислоты, попадая в окружающую среду, легко расщепляются почвенными бактериями с образованием только биогенных продуктов – фосфорной кислоты и аминокислот [1, 2].

В настоящей работе представлены удобные методы синтеза функционализированных *N*-ацилированных аминокислот, включающих фрагменты с 3-, 4- и 5-координированным фосфором, а также *N*-алкоксикарбонильные группы. В качестве исходных синтонов были использованы легкодоступные алкиловые и триметилсилиловые эфиры фосфорноватистой, фосфористой и функционализированных фосфонистых кислот, которые недавно успешно применялись нами для синтеза ряда перспективных фосфорсодержащих аминов, азагетероциклов, аминокислот и пептидов, в том числе включающих элементоорганические и гетероциклические фрагменты [3 - 8]. Установлено, что аминотилирование эфиров кислот трехкоординированного фосфора с использованием ряда *N*-хлорметильных производных *N*-алкоксикарбониламино кислот протекает в мягких условиях и приводит к новым типам целевых продуктов разнообразного строения (Рис.1).

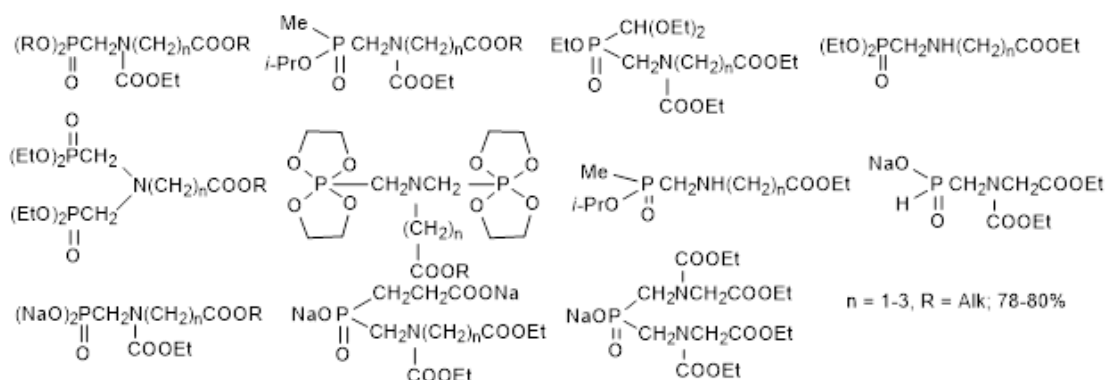


Рисунок 1. Функционализированные фосфорсодержащие аминокислоты и их производные

Также нами разработана кремнийорганическая методология синтеза функционализированных фосфорорганических соединений, на основе которой получены новые производные фосфонистых и фосфиновых кислот, включающие элементоорганические (кремний-, германий-, фосфор- и ферроценорганические) и гетероциклические (пиридин-, фуран- и пирролидонсодержащие) фрагменты. Представленные методы синтеза водорастворимых фосфорсодержащих аминокислот и их аналогов основаны на взаимодействии высоко реакционноспособного бис(триметилсилилокси)фосфина с функционализированными непредельными синтонами с образованием соответствующих алкилфосфонитов, последующее аминотилирование и карбоксиэтирование которых приводит к триметилсилиловым эфирам фосфиновых кислот разнообразного строения. Дальнейший метанолиз этих эфиров протекает в мягких условиях и приводит к целевым фосфиновым кислотам, а обработка функционализированных алкилфосфонитов метилатом натрия в метаноле завершается образованием соответствующих натриевых солей с высоким выходом (Рис.2).

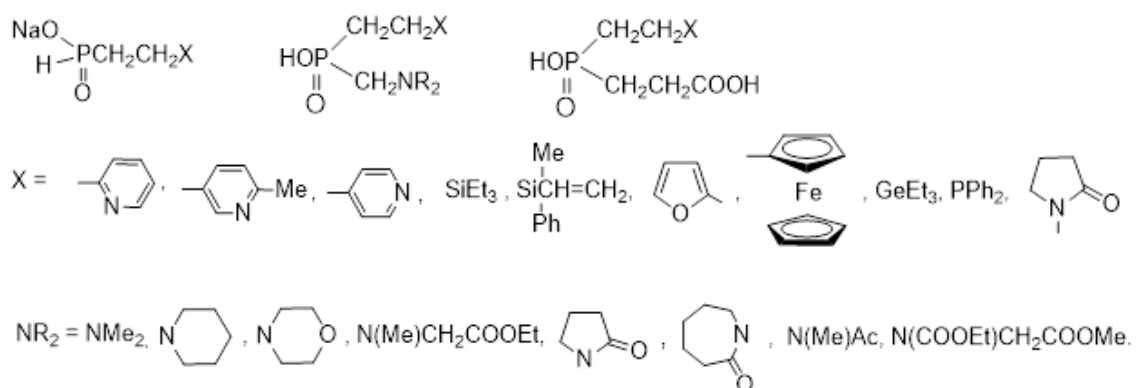


Рисунок 2. Функционализированные фосфорсодержащие аналоги аминокислот, включающие гетероциклические и элементоорганические фрагменты

Полученные соединения представляют большой интерес в качестве перспективных биологически активных веществ, экстрагентов и водорастворимых полидентатных лигандов для использования в различных целях.

1. Kukhar V.P., Hudson H.R. Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids. Chemistry and Biological Activity. New York: Wiley. 2000. 634.

2. Колодяжный О.И. Хиральные гидроксифосфонаты: синтез, конфигурация, биологические свойства // Успехи химии. 2006. 75. 3. 254-282.

3. Прищенко А.А., Ливанцов М.В., Новикова О.П., Ливанцова Л.И., Баранин С.В., Бубнов Ю.Н. Синтез функционализированных фосфонистых и фосфиновых кислот и их производных, включающих фрагменты фурана // Изв. АН, сер. хим. 2023. 72. 9. 2138-2147.

4. Прищенко А.А., Ливанцов М.В., Новикова О.П., Ливанцова Л.И., Баранин С.В., Бубнов Ю.Н. Синтез функционализированных фосфиновых кислот с триэтилгермилными фрагментами//Изв.АН, сер.хим.2023.72.12.2979-2986.

5. Прищенко А.А., Ливанцов М.В., Новикова О.П., Ливанцова Л.И., Баранин С.В., Бубнов Ю.Н. Синтез функционализированных фосфонистых и фосфиновых кислот, содержащих 2-дифенилфосфиноэтильные заместители // Изв. АН, сер. хим. 2024. 73. 2. 379-386.

6. Бубнов Ю.Н., Прищенко А.А., Ливанцов М.В., Новикова О.П., Ливанцова Л.И., Баранин С.В. Синтез функционализированных фосфорорганических производных пирролидона // Изв.АН, сер. хим. 2024. 73. 3. 634-643.

7. Prishchenko A.A., Alekseyev R.S., Livantsov M.V., Novikova O.P., Livantsova L.I., Petrosyan V.S. Bis(trimethylsiloxy)phosphine as key synthon for synthesis of new aminomethylphosphinic acids with *N*-alkyl 4-hydroxypiperidines moieties // Inorg. Chim. Acta. 2019. 484. 319-321.

8. Прищенко А.А., и др. Синтез новых *N*-дифосфометилсодержащих пептидов на основе трис(триметилсилил)фосфита // Изв. АН, сер. хим. 2022. 71. 9. 1976-1980.

Посвящается Институту органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН в связи с его юбилеем.

МУЛЬЧИРУЮЩИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ: ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИБУТИЛЕНАДИПИНАТТЕРЕФТАЛАТА

Селезнева Л.Д.^{1,2}, Попов А.А.^{1,2}

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

²*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия*

seleznyova.ludmila@yandex.ru

Мульчирование почвы служит для защиты от вредителей и сорняков, сохранения тепла. Мульчирующие пленки используют в качестве замены природных материалов для мульчирования (скошенная трава, кора, зола или солома). Пленки давно используются в частных садах и в сельском хозяйстве.

Самая простая разновидность пленки для мульчирования выглядит как сплошная черная полиэтиленовая (ПЭ) лента с отверстиями. Через эти отверстия к растениям попадают вода, удобрения и воздух, необходимые для жизни. Пленка из синтетического полимера не подлежит разложению в почве в отличие от предполагаемых биоразлагаемых аналогов.

Благодаря своим физико-механическим свойствам, пленки на основе полилактида (ПЛА) и полибутиленадипинаттерефталата (ПБАТ) можно применять в сельском хозяйстве в качестве мульчирующего укрывного материала. Структурные формулы полимеров приведены на рисунке 1.

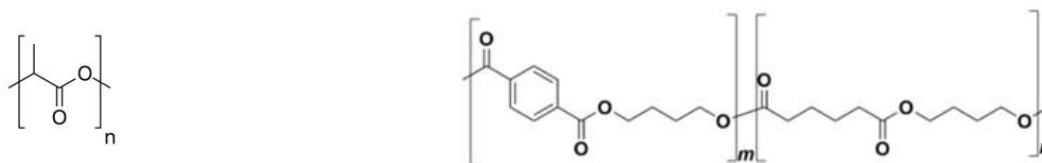


Рисунок 1. Структурные формулы ПЛА и ПБАТ

Для оценки поведения в естественной среде, представленные в работе материалы подвергали ультрафиолетовому излучению, выдерживали в дистиллированной воде – чтобы оценить воздействие отдельных факторов окружающей среды. Для оценки комплексного воздействия образцы пленки погружали в подготовленный по ГОСТ 9.060-75 грунт (рис. 2).



Рисунок 2. Экспонирование образцов в грунте

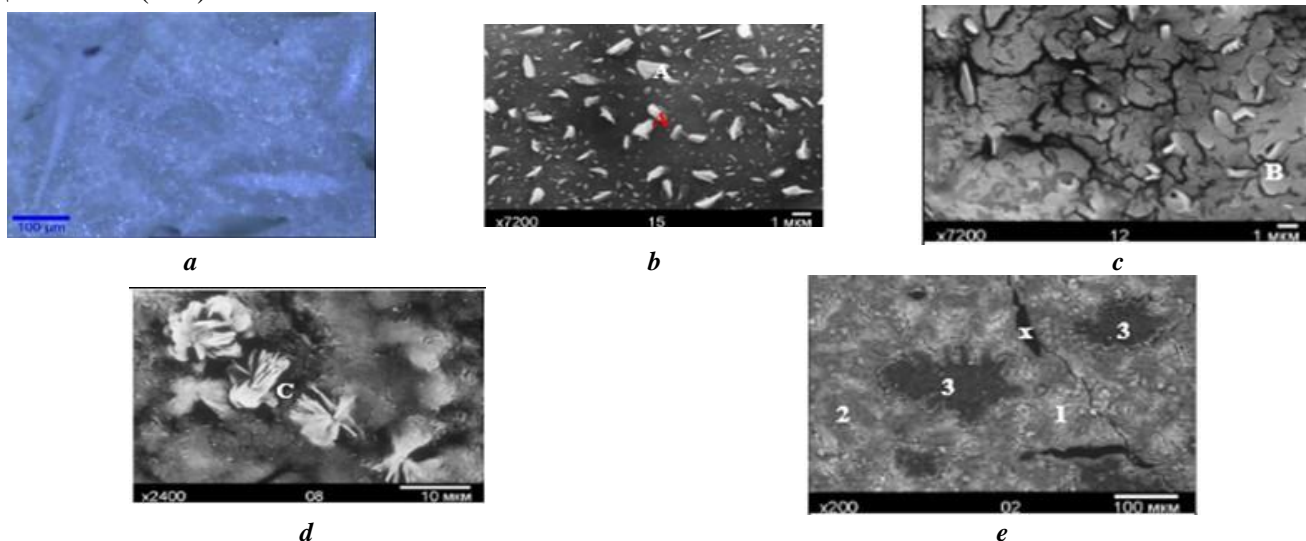
После проведения указанных выше испытаний образцы очищали от земли (после почвы), высушивали при комнатной температуре (после дистиллированной воды и почвы) до постоянной массы, исследовали изменения свойств методами оптической микроскопии, инфракрасной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

**САМООРГАНИЗАЦИИ ЧАСТИЦ НА ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА МЕЗОПОРИСТОМ
КРЕМНИИ (111) В АТМОСФЕРЕ СО С ДОБАВЛЕНИЕМ СИЛАНА И БЕЗ НЕГО ПОСЛЕ
ОБРАБОТКИ В ВОДНОМ КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ**

Сергеева Н.М.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
ivanov@yandex.ru*

Ранее нами в работах [1, 2] были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме отражённых электронов (ОЭ) поверхности поликристаллической (ПК) плёнки, выращенной на эпитаксиальных слоях (ЭС) карбида кремния (SiC), предварительно полученных по кремнию (Si) методом согласованного замещения атомов [3], а затем обработанные в водном коллоидном растворе, содержащем цинк-кадмиевый сульфидный люминофор, сульфат натрия, сульфид натрия- кадмий (ВКР) при нормальных условиях. Анализ РЭМ -изображений поверхности позволили обнаружить частицы игольчатых и овальных форм [1], расположение которых обусловлено процессами самоорганизации, которую связали с особенностями пористой структуры подложки кремния Si (111). Также РЭМ было обнаружено, что форма пор матричного Si влияет состав кристаллов сульфата натрия [2]. Поскольку мы исследовали процессы на поверхности поликристаллических плёнок, выращенных на карбидокремниевых подложках в ВКР в открытой неравновесной системе неотъемлемым атрибутом саморазвития которой является самоорганизация, поэтому важно знать влияние на неё тонких воздействий. Как известно, небольшая разориентация Si подложки 2° от основного направления (111) при практическом их использовании не влияет на качество ЭС. Однако атмосфера синтеза ЭС, например, в атмосфере СО может приводить к повышению поверхностного натяжения механического напряжения и к трещинам, уменьшению размера пор, а также к повышенному содержанию атомов углерода на поверхности, что должно тонко влиять на кинетику и механизм самоорганизации. Цель этой работы РЭМ исследование влияние атмосферы СО на процесс самоорганизации частиц разных форм на поверхности как ЭС SiC, так и на поверхности ПК плёнки, выращенной уже на окисленной поверхности ЭС SiC мезопористой подложки Si (111).



**Рисунок 1. РЭМ изображения в ОЭ поверхности ЭС SiC (111) на подложке Si в атмосфере SiH₄ + CO:
а) поверхность ЭС SiC, покрытая островками SiO_x·H₂O, б) частицы А при увеличении x 7200;
с) частицы В при увеличении x 7200; д) частицы С при увеличении x 2400; е) общая картина скоплений частиц
1 (или А), 2 (или В), 3 (или С) при увеличении x 200**

Окисление ЭС SiC в водном растворе ионами гидроксида происходит с возникновением нестабильных мета- или орто-кремниевых кислот образование которых термодинамически более вероятно в начальный период окисления ЭС SiC [4, с.39], затем их трансформация в аморфный $\text{SiO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$, обладающий высокой поверхностной энергией и придающих поверхности ЭС SiC специфические гидрофильные и адсорбционные свойства. РЭМ изображения морфологии поверхности представлены на Si в атмосфере: $\text{SiH}_4 + \text{CO}$ (рис.1), CO (рис.2).

Скопления частиц разных форм на окисленной гидрофильной поверхности ЭС SiC на рис. 1. и рис.2 обозначены арабскими цифрами и латинскими буквами: игольчатые (1 или А), овальные (2 или В), дендритообразные (3 или С).

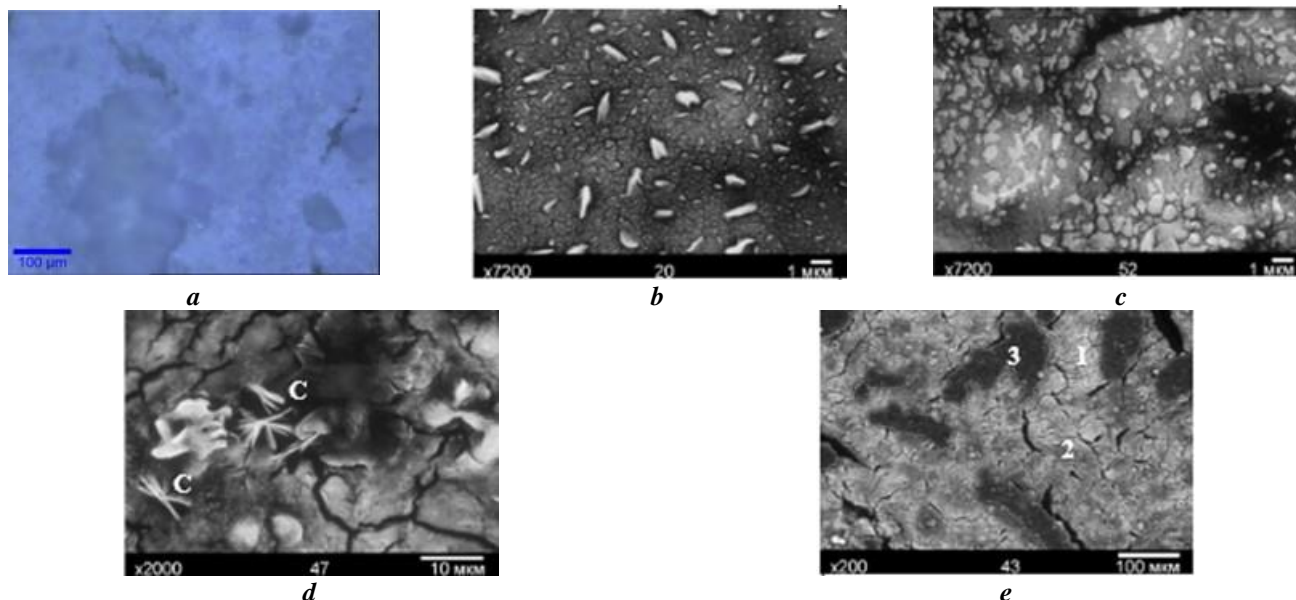


Рисунок 2. РЭМ-изображения в ОЭ поверхности ЭС 3C-SiC на подложке Si в атмосфере CO: а) поверхность ЭС SiC, покрытая островками $\text{SiO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$, б) частицы А при увеличении x 7200; в) частицы В при увеличении x 7200; д) частицы С при увеличении x 2000; е) общая картина скоплений частиц 1 (или А), 2 (или В), 3 (или С) при увеличении x 200

Анализ РЭМ- изображений окисленной поверхности ЭС SiC до выращивания на них ПК плёнки и после позволил установить, что в атмосфере CO обнаружены большие области покрытия поверхности аморфной плёнкой $\text{SiO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые влияют на динамику и кинетику самоорганизации областей скопления частиц разных форм.

1. Сергеева Н.М., Богданов С.П. Самоорганизация частиц разных форм и состава на поверхности поликристаллических плёнок, выращенных в водно-коллоидном растворе на кремниевых подложках. Содержащих буферный слой SiC// *Фундаментальные и прикладные научные исследования: инноватика в современном мире/ Сборник научных статей по материалам IX Международной научно-практической конференции (25 ноября 2022 г., г.Уфа).* В 2 ч. Ч.1 – Уфа: Изд. НИЦ Вестник науки, 2022. 281 с. – с. 32-41.

2. Сергеева Н.М., Богданов С.П. Исследование методом растровой электронной микроскопии формы пор кремния по кристаллизации сульфата натрия // *Нанофизика и наноматериалы: Сборник научных трудов / Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II.* СПб, 2023, 317 с. (Международной семинар). с. 201-207.

3. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Метод согласованного замещения атомов (обзор)// *Журнал общей химии* 2022, т. 92, № 4 с. 547-577.

4. Милешко Л.П. Электроника анодных оксидных плёнок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах. Монография. 2 изд. Ростов-на-Дону-Таганрог. Изд-во Южного федерального университета. 2019. 213 с.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЕВРОПИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Смальченко Д.Е., Вялкин А.А., Лебедева О.Е.

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

(НИУ «БелГУ»), Белгород, Россия

dsmalchenko@gmail.com

Алкоксидный золь-гель метод получения кремнезёмов с заданными характеристиками является одним из быстро развивающихся направлений получения функциональных материалов. Достоинством метода является чистота, однородность образующихся кремнезёмов и возможность

регулирования процессов гидролиза-поликонденсации на каждой из стадий процесса. Отдельный интерес представляют исследования влияния легирующей компоненты на золь-гель процессы и конечные характеристики материала. В данной работе рассмотрены синтез и флуоресцентные свойства европий-содержащих кремнезёмов.

Европий-содержащие кремнезёмы получали кислотным гидролизом тетраэтоксисилана при рН гидролиза 1.5 и 2.5. По завершении гелеобразования образец высушивали при 85°C в течение 3 часов для удаления растворителей из трехмерной сетки геля. Полученный ксерогель прокачивали при 600°C в течение 2 часов (скорость нагрева печи 10°C/мин). Количество добавляемого катиона варьировали от 1.5 до 5.5 ат. %, прекурсором служил пентагидрат нитрата европия (III). Спектры возбуждения и флуоресценции регистрировали на спекрофлуориметре Солар СМ2203 со следующими параметрами записи спектров:

– Спектры флуоресценции: E_x 410 нм, E_m 450-750 нм, ширины щелей E_x и E_m 5 нм, чувствительность ФЭУ низкая;

– Спектры возбуждения: E_x 220-460 нм, E_m 631 нм, ширины щелей E_x и E_m 5 нм, чувствительность ФЭУ низкая.

Образцы, полученные при рН 1.5 с содержанием Eu 1.5, 3.5 и 5.5 ат.%, далее обозначены номерами 1-3 соответственно; образцы, полученные при рН 2.5 с содержанием Eu 1.5, 3.5 и 5.5 ат. %, обозначали 4-6 (Рис.1).

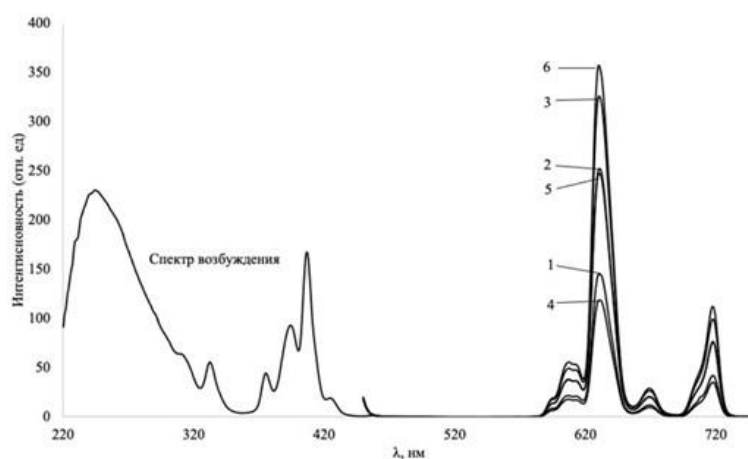


Рисунок 1. Спектр возбуждения и флуоресценции европий-содержащих кремнезёмов

Изменяемым параметром синтеза являлся только рН гидролитической стадии, остальные параметры были постоянны для всех рассматриваемых кремнезёмов.

Интенсивность спектров флуоресценции зависит от содержания европия в образцах. Показано, что форма и положение максимума поглощения одинаковы для всех образцов, что свидетельствует об однородности легированных кремнезёмов, полученных при различных значениях рН. Отсутствуют различия, связанные с возможными изменениями локального окружения редкоземельного элемента в структуре кремнезёма.

МЕТОД СИНТЕЗА ГИДРОХЛОРИДА ТИОЛАКТОНА D,L – ГОМОЦИСТЕИНА

Смолин Н.Ю., Головина А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

nikitka.smolin.2002@mail.com

Гидрохлорид тиолактон D,L-гомоцистеина используется при диагностике злокачественных клеток.

Получение по методу [1] предполагает две стадии, но осложнено использованием напорного аппарата ВЗА, в который вдавливают жидкий аммиак с помощью азота и поддерживается температура -40°C в течение 5ч.

В процессе синтеза [2] гидрохлорида тиолактон D,L-гомоцистеина промежуточным соединением является N-ацетил-D,L-гомоцистеина тиолактон (Цитиолон). Данный синтез состоит из

трех стадий. В нем исходят из дорогостоящей меркаптомасляной кислоты. Реакция проходит с хорошим выходом (71%), но ниже, чем в других способах.

Высокий выход в [3] синтезе, но данный способ основан на методе электролиза, что требует дополнительного оборудования. Также необходимы дорогостоящие катализаторы на основе никеля и свинца.

Нами был выбран метод [4] на основе менее дорогостоящего D,L-метионина и который имеет высокий выход продукта. К недостаткам данного метода можно отнести необходимость отделения промежуточного Цитиолоната от N-ацетил-D,L-метионина-S-бензилсульфоната бромидом. При этом в источнике [5] сообщается о возможности выделения Цитиолоната экстракцией горячим толуолом, что является более доступным.

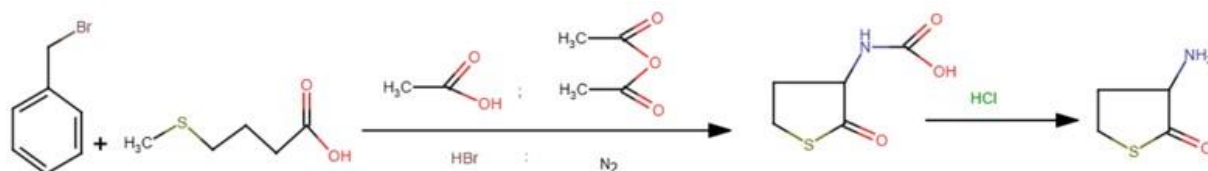


Рисунок 1. Схема синтеза D,L-гомоцистеина тиолактона гидрохлорида

1. Пат. 2935529 США, C07D 319/28. Process for the production of homocysteine compounds. Wagner Hans. Заявл. 09.12.1957; Оpubл. 03.05.1960.
2. Пат. 114957202 Китай, C07D 333/36. Preparation method of DL-homocysteine thiolactone hydrochloride. Jinan Xuanzheng Pharmaceutical Co. Заявл. 28.07.2022; Оpubл. 28.10.2022.
3. Пат. 109943860 Китай, C25B 3/00. Synthesis method of DL-homocysteine thiolactone hydrochloride. Wuhan Benjamin Pharmaceutical. Заявл. 26.04.2019; Оpubл. 31.12.2019.
4. Пат. 10158263 Япония. Production of D,L-homocysteine thiolactone inorganic acid salt. Jun Takehara; Shuji Ichikawa; Hiroshi Iwane. Заявл. 25.11.96; Оpubл. 16.06.98.
5. Пат. 469867 Испания, C07D 333/22. Procedimiento para la obtencion dis una amida N-sustituida. D.Juan Jose Artua. Заявл. 2.06.76; Оpubл. 13.05.78.

БИООБОГАЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗОМ РАСТЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ МАГНЕТИТА И МАГГЕМИТА

Спиридонова М.В.¹, Волкова Е.Н.¹, Шилова О.А.², Хамова Т.В.², Коваленко А.С.², Николаев А.М.²,
Синявина Н.Г.¹, Дубовицкая В.И.¹, Хомяков Ю.В.¹, Панова Г.Г.¹

¹Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия

²НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия
marin.spiri@yandex.ru

В настоящее время дефицит железа в питании является острой проблемой для людей по всему миру. Рекомендуемая доза потребления железа для взрослого человека в Российской Федерации составляет около 17 мг/сут., но фактически в рационе присутствуют не более 5-10 мг/сут. Одним из оперативных способов добавления в рацион питания железа, является обогащение растений и получаемой растительной продукции этим элементом. Для этого можно использовать намачивание семян и проводить некорневую обработку железо-содержащими растворами. При этом использование металлов в виде наночастиц повышает их проникающую способность через биологические барьеры, является существенно более безопасным для организма по сравнению с применением минеральных солей металлов. Данное направление является недостаточно изученным и представляет интерес с научной и практической точки зрения [1, 2]. Исследователи отмечают множественность механизмов влияния наночастиц на растения и сложность регуляции их поведения в окружающей среде, что свидетельствует о необходимости изучения взаимодействия тестируемых наночастиц с конкретными культурами [3].

Цель работы: оценить в регулируемых условиях влияние обработки семян овса и некорневой обработки растений редиса суспензиями оксидов магнетита и маггемита на содержание железа в растительной продукции.

С использованием рулонного метода проращивания семян проведена серия опытов с их обработкой растворами суспензий магнетита, маггемита (синтезированы в Институте химии

силикатов им. И.В. Гребенщикова) и раствором хелатной формы 11% Fe-ДТПА (диэтиленetriаминпентауксусная кислота). Опыт проводили 14 дней, измерение значений показателей осуществляли на 3-и и 7-е сутки согласно ГОСТ 12038-84. Контролем служили обработанные дистиллированной водой семена.

Установлено достоверное положительное влияние магнетита 0,05% и маггемита 0,1 % на всхожесть овса, которая была выше контроля на 31% и 29% соответственно. Масса ростков и корней овса, а также содержание в них железа, определенные в конце эксперимента были существенно выше контроля. Максимальную концентрацию железа в ростках - 92,7 мг/кг отмечали в варианте с маггемитом 0,1%.

В вегетационном опыте в регулируемых условиях интенсивной светокультуры на агробиополигоне ФГБНУ АФИ изучали влияние некорневой обработки указанными растворами веществ на растения редиса двух сортов и их элементный состав. Первое опрыскивание проводили в фазу двух настоящих листьев и последующие два – с интервалом в пять дней. В опыте оценивали влияние соединений железа на биомассу, биометрические показатели и биохимический состав листьев и корнеплодов.

Существует несколько механизмов, благодаря которым наночастицы железа могут проникать через листья: пассивный или активный транспорт, эндоцитоз, трансмембранный потенциал. Эти механизмы могут действовать в комбинации друг с другом, в зависимости от физико-химических свойств наночастиц и характеристик растения [4].

Анализ результатов вегетационного опыта с редисом показал, что некорневая обработка растений растворами тестируемых веществ обеспечивала достоверное увеличение содержания железа в корнеплодах у сорта Петербургский фиолетовый в вариантах с магнетитом 0,05% - на 79%, маггемитом 0,05% - на 95% и хелатом железа 0,01% - на 138% к контролю (вода). Обработка надземной части редиса сорта Октава привела к достоверному увеличению содержания железа только в листьях вариантов с магнетитом 0,01% – на 11,6% к контролю и в корнеплодах – в вариантах с маггемитом 0,01% и 0,05% – на 26,9% и 12,5% соответственно и хелатом железа 0,1% – на 9,0%. При этом существенно более высокие значения содержания железа отмечаются в листьях по сравнению с корнеплодами. Известно, что более 90% железа в клетках листьев находятся в хлоропластах, где этот микроэлемент может откладываться в форме ферритина [4]. Отмечается сортовая специфика в отзывчивости сортов редиса на некорневую обработку. Так, в листьях редиса сорта Петербургский фиолетовый содержание железа имело максимальное значение 322,7 мг/кг, а в корнеплодах 147,0; в листьях редиса сорта Октава – 180,8 мг/кг; в корнеплодах – 160,9 мг/кг.

У сорта Октава самая высокая биомасса корнеплодов была в варианте с некорневой обработкой магнетитом 0,01% и 0,05% [5]. У сорта Петербургский фиолетовый по сравнению с контролем в варианте с маггемитом 0,01% биомасса корнеплодов была 5,9 кг/м² (больше на 11,3%), а в вариантах с хелатом железа 0,1% 6,5 кг/м² (выше на 21,7%).

Полученные в опытах результаты показали эффективность влияния таких способов биообогащения растений суспензиями наночастиц оксидов железа, как намачивание семян и некорневая обработка вегетирующих растений.

1. Панова Г.Г., Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С., Удалова О.Р., Аникина Л.М., Журавлева А.С., Хомяков Ю.В., Вертебный В.Е., Дубовицкая В.И. О влиянии наночастиц оксида железа на растения в вегетативный период развития // Агрофизика. 2019. № 3. С. 40-50.

2. Арсентьева И.П., Ушаков Б.К., Арсеньев А.А. и др. Ультрадисперсные порошки металлов // Национальная металлургия. 2002. №4. с.66-71.

3. Boutchuen A. Zimmeermon D., Aich N. et al. Increased plant growth with hematite nanoparticle fertilizer drop and determining nanoparticle uptake in plants using multimodal approach // J. Nanomater. 2019. №6890572.

4. Битюцкий Н.П. Минеральное питание растений. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2020. 540 с.

5. Волкова Е.Н., Спиридонова М.В., Шилова О.А., Хамова Т.В., Синявина Н.Г., Панова Г.Г. Фолиарное биообогащение железом редиса с использованием органической и неорганической форм в условиях светокультуры // Journal of Agriculture and Environment. 2023. № 12. С. 7-20.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АГРОПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ УРОЖАЙНОСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР АРКТИЧЕСКОГО РЕГИОНА

Тананаев И.Г.

ФИЦ Кольский научный центр РАН, Анапиты, Россия

i.tananaev@ksc.ru

Наноструктурированные порошковые материалы, отличаясь особенностью физико-химических свойств, обладают качественно новыми эксплуатационными характеристиками. Полученные способом низкотемпературного водородного восстановления наноразмерного сырья [1,2] или методами лазерной абляции [3,4], нанопорошки металлов, укладываемые в интервале размеров от 7,5 до 20,5 нм, обладают высокой удельной поверхностью (до значений 95 м²/г) и применяются как в традиционных областях порошковой металлургии, так и в электронной технике. Однако наибольший интерес нанопорошки Fe, Cu, Se нашли свое применение как биологически активные материалы [5,6]. Было показано, что при предпосевной обработке нанопорошками Fe, Cu, Se семян урожайность зерновых культур повышается в среднем на 15 %, зеленой массы кормовых культур - на 25 %, клубнекорнеплодов - на 30 %. Одновременно на 10 % повышается содержание клейковины в зерне, на 10 % - содержание масла в семенах подсолнечника, на 1,5-2 % сахара в свекле, на 2 % содержание крахмала в сырой массе картофеля (причем, уровень вредоносности ризоктониоза уменьшается на 20 %) и на 20 % увеличивается содержание незаменимых аминокислот в листостебельной массе кормовых культур [7]. В ИМЕТ РАН были организованы широкомасштабные испытания опытных образцов наноразмерных биопрепаратов нового поколения. Положительные результаты испытаний получены: в Подмоскowie; Белгородской, Калужской, Курганской и Челябинской областях; в Краснодарском и Ставропольском краях; в Армении, Белоруссии, Латвии, Киргизии, Украине, в Ферганской долине Узбекистана и Венгрии. Во всех случаях установлена экологическая чистота и высокая эффективность новых наноразмерных препаратов, изготовленных на основе разработанных наноматериалов. Кроме того, были проведены исследования и в других отраслях сельскохозяйственного производства: в растениеводстве, животноводстве, птицеводстве, кормопроизводстве и рыбководстве. Было показано, что использование нанотехнологий в сельскохозяйственном производстве и применение новых экологически чистых высокоактивных биопрепаратов нового поколения позволило не только повысить продуктивность сельскохозяйственного производства, но и значительно улучшить качество продукции. Применение наноразмерных биопрепаратов повышает естественную резистентность животных, птицы и рыбы, что позволило увеличить сохранность молоди на 25-30 % и снизить заболеваемость животных на 15-20 %. Так, например, прирост массы тела цыплят увеличился на 10-17 %, а сохранность птицы в стрессовых условиях жарких летних месяцев составила 94 % против 72 % в контроле. Яйценоскость кур в тех же условиях превысила контроль на 10-15 % [8]. Применение нанопрепаратов в ветеринарии в качестве профилактических и терапевтических препаратов позволило повысить жизнеспособность и продуктивность сельскохозяйственных животных, птицы и рыбы, а также снизить затраты на их лечение. В случае введения препаратов стельным коровам за 45 дней до отела не было зарегистрировано послеродового залеживания коров. В группах телят с применением этих препаратов среднесуточный привес был на 140 г выше, чем в контрольных группах. Применение наноразмерных препаратов предотвратило массовое заболевание животных бронхопневмонией и позволило избежать случаев падежа животных. При введении препарата анемичным новорожденным поросятам на 1-3 день и 5-тый день, уже после первых инъекций симптомы заболевания пропадали. Сохранность поросят до двухмесячного возраста составила 100 % [9]. При этом расход нанопрепаратов незначителен и составляет около 3 граммов на тонну семян или корма. В то же время токсичность, например, солей железа в 40 раз превышает токсичность наноразмерного железа при равных концентрациях ионов железа. Таким образом, токсичность наноразмерных препаратов значительно уступает токсичности солей тех же элементов. На основании изложенного можно заключить, что применение наноматериалов в сельскохозяйственном производстве является одним из приоритетных направлений резкого увеличения сельскохозяйственной продукции и обеспечения продовольственной безопасности России. Для реализации данного проекта необходимо завершить фундаментальные

исследования используемых способов получения биологически активных наноразмерных материалов; завершить исследования влияния на биологические объекты получаемых в ИМЕТ РАН наноразмерных материалов; разработать оптимальные рецептуры препаратов и приступить к планомерному внедрению разработанных нанотехнологий в реальное сельскохозяйственное производство. Естественно, что реализация столь масштабного под силу только коллективу ученых разных специальностей.

В России ведутся исследования по применению наноматериалов для изготовления фармакологических препаратов нового поколения. Такие работы ведутся проф. Глущенко Н.Н. в Институте энергетических проблем химической физики РАН. Получены фармакологические препараты различного назначения. Препараты сельскохозяйственного назначения в указанном Институте не разрабатываются. В Академии ветеринарной медицины и биотехнологий руководит этими работами проф. Павлов Г.В. В области растениеводства в Рязанской сельскохозяйственной академии под руководством проф. Полищук С.Д. начаты исследования. Указанные исследования выполняются с применением нанопорошков, приготовленных в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

В современное время применение наноматериалов как биологических материалов перспективно использовать для освоения территорий Арктики. Развивать добычу и реализацию ценных компонентов минерально-сырьевой базы без решения вопроса жизнедеятельности человека, осваивающего арктические ресурсы, невозможно. Продовольственное обеспечение миллионов коренного населения и мигрантов, работающих вахтовым методом, на 9 млн. км² арктической зоны составляет реальную проблему. Поэтому в рамках «Стратегии развития Арктической зоны РФ», наряду с освоением месторождений, определены меры по созданию развития агропромышленного производства на месте при экономии взамен «северного завоза» из центральных регионов. Опыт приполярного земледелия показывает, что компенсационными факторами достижения требуемых тепловых ресурсов, обеспечивающими фотосинтез, выступают как природные факторы большой продолжительности светового дня и хороших оптических свойств атмосферы, так и техногенный – внесение жизненно необходимых микроэлементов. Поэтому актуальной для Арктической зоны является развитие передовых агропромышленных технологий использования наноразмерных биосовместимых препаратов, содержащих незаменимые микроэлементы (Fe, Se, Co, Cu, Zn), которые ускоряют обмен веществ, увеличивают урожайность и естественную резистентность сельскохозяйственных и технических культур. При этом разработанные нами нанодисперсные препараты, существенно превышающие показатели биодоступности и экологической безопасности по отношению к прототипам на основе солей металлов, не нарушают естественный цикл жизнедеятельности арктической природы.

1. Балдохин Ю.В., Корнеев В.П., Коваленко Л.В., Суздаев И.П., Прусаков В.Е., Арсентьева И.П., Фолманис Г.Э., Тананаев И.Г. Комплексное исследование наноструктур, полученных при низкотемпературном водородном восстановлении гидроксида железа // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 5. С. 87-91
2. Тананаев И.Г., Балдохин Ю.В., Корнеев В.П., Коваленко Л.В., Суздаев И.П., Прусаков В.Е., Арсентьева И.И., Фолманис Г.Э. Исследование наноструктур, полученных в процессе низкотемпературного водородного восстановления гидроксида железа // Доклады РАН. 2011. Т. 436, № 4. С. 474-477
3. Ролдугин В.И., Федотов М.А., Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В., Тананаев И.Г. Формирование водных коллоидных растворов селена и кремния лазерной абляцией // Доклады РАН. 2015. Т. 463, № 3. С. 304-308
4. Тананаев И.Г., Ролдугин В.И., Фолманис Г.Э., и др. Фрагментация дисперсной фазы селена лазерными импульсами // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 5. С. 23-26
5. Фолманис Г.Э. «Способ предпосевной обработки семян», № 2056084, Б.И. № 8, 20.03.96.
6. Никонов И.Н., Фолманис Ю.Г., Коваленко Л.В., и др. Биологическая активность наноразмерного коллоидного селена // Доклад РАН. 2012. Т. 447, № 6. С. 129-138
7. Коваленко Л.В., Фолманис Ю.Г. Высокодисперсное железо – микроэлемент нового поколения. М.: Academic Publishing, 2012, p.76.
8. Никонов И.Н., Фолманис Ю.Г., Фолманис Г.Э., Ки др.Тананаев И.Г. Наноразмерное железо – кормовая добавка для сельскохозяйственной птицы // Доклады РАН. 2011. Т. 440, № 4. С. 565-569
9. Фолманис Г.Э. Нанотехнологии для сельского хозяйства. М.: Academic Publishing, 2012, с. 70.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СЕНСОРНЫЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И НАНОЧАСТИЦ ЙОДИДА СЕРЕБРА

Терегулов Т.Б., Базунова М.В.

Уфимский университет науки и технологии, Уфа, Россия

teregulov99@mail.ru

Полисахариды как полимеры природного происхождения привлекают все большее внимание в качестве основы ряда функциональных нанокompозитов, в том числе тонкопленочных структур для сенсорных устройств [1], из-за их ценных физико-химических и физиологических свойств. Так, например, полисахарид хитозан (ХТЗ) благодаря своим противомикробным свойствам, чувствительности к раздражителям, регулируемой механической прочности, биосовместимости, биоразлагаемости и водорастворимости применяется при создании современных биомедицинских устройств, средств таргетной доставки лекарств и в качестве датчиков биоизображения.

Активность и устойчивость полисахаридов можно повысить за счет введения модифицирующих добавок, таких как наночастицы неорганических материалов.

Хорошо известны гибридные нанокompозиты на основе хитозана (ХТЗ) и его производных, которые используются в регенеративной медицине, при создании перевязочных материалов для ран, доставке лекарств и биосенсорстве [2]. Натрийкарбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – еще один пленкообразующий полисахарид, перспективный для создания тонкопленочных структур для сенсорных устройств [3].

Электропроводность полисахаридов можно регулировать допированием – введением в структуру электронодонорных или электроноакцепторных добавок. В связи с этим в данной работе при создании тонкопленочных структур для сенсорных устройств предложено использование гибридных нанокompозитов на основе КМЦ, ХТЗ и его производного – натриевой соли N-сукцинилхитозана (СХТЗ) - и коллоидных частиц йодида серебра. Предпочтение йодиду серебра, а не широко применяемому у нанокompозитах серебру, отдано в связи с тем, что у йодида серебра, отсутствует канцерогенное и мутагенное действие и дестабилизирующее действие на мембраны эритроцитов [4].

Таким образом, целью работы явилось получение гибридных нанокompозитных пленочных материалов на основе КМЦ, ХТЗ и СХТЗ и коллоидных частиц йодида серебра с удовлетворительными физико-механическими свойствами и изучение возможности их использования в сенсорных устройствах для контроля содержания аммиака.

Взаимодействие газа (аммиака) с газочувствительным слоем приводит к изменению его электропроводности в ходе происходящих на поверхности химических превращений. Так как газочувствительный слой включают в мостовую измерительную цепь, то с изменением концентрации газа происходит ее разбаланс, который является функцией концентрации.

В данной работе в качестве легирующей добавки в пленочные образцы на основе полисахаридов использованы коллоидные частицы йодида серебра, образующиеся при смешении исходных растворов KI и AgNO₃ концентрацией 0,01 моль/л при объемном соотношении равном 7 : 10. В данных условиях получают частицы с небольшим размером (40-60 нм), входящим в интервал истинно-коллоидных систем, обеспечивающим максимально возможную в данных условиях поверхность раздела фаз. Так как размер коллоидных частиц йодида серебра меньше толщины пленки, то наночастицы находятся не только на поверхности, но и в объеме пленки. Выбор йодида серебра обусловлен наличием у него полупроводниковой электропроводности. Также, галогениды серебра, в том числе и йодид, достаточно легко образуют аммиачные комплексы. И, следовательно, электропроводность пленочных образцов на основе полисахаридов, модифицированных наночастицами йодида серебра, в присутствии аммиака должна изменяться.

Т.к. процесс детектирования начинается с адсорбции анализируемого газа на поверхности сенсора, то на чувствительность его работы будут влиять факторы, способствующие увеличению величины адсорбции, например, увеличение площади поверхности тонкопленочной структуры за счет более выраженного рельефа поверхности. При сравнении АСМ-изображений поверхности пленок СХТЗ, изменение концентрации полимера в исходном растворе и наличие наночастиц йодида серебра существенно сказывается на структуре пленки. Пленки, полученные из растворов концентрацией 1 %

и менее характеризуются структурой, состоящей из мелких зерен надмолекулярных образований с размером порядка нанометров. При повышении концентрации СХТЗ в растворе до 2% формируются продолговатые зернистые структуры длиной в несколько микрон. Присутствие наночастиц йодида серебра оказывает влияние на морфологию элементов структуры и топографию поверхности пленок, причем более значительное влияние наблюдается в случае 1 %-ных исходных растворов СХТЗ. Данный факт можно связать с тем, что на частицах AgI происходит адсорбция макромолекул полимера, следовательно, наночастицы служат дополнительными узлами сетки зацеплений макромолекул, что приводит к изменению степени структурированности системы. В случае больших концентраций полимера число межмолекулярных контактов растет, и вклад наночастиц йодида серебра в структурообразование растворов не столь значителен.

Как следует из данных АСМ, максимально выраженным рельефом поверхности характеризуются пленочные образцы на основе ПКД КМЦ- AgI и ХТЗ- AgI.

Неудивительно, что образцы, характеризующиеся наиболее выраженным рельефом, и, соответственно, площадью поверхности, обладают максимальной чувствительностью электропроводности к изменению концентрации аммиака. Стоит отметить, что пленки на основе индивидуальных полисахаридов не проявляют сенсорных свойств по отношению к аммиаку. Следовательно, предположение о комплексообразовании аммиака при его взаимодействии с частицами йодида серебра на поверхности, и, возможно, в объеме пленки, вполне правдоподобно. При этом, ряд образцов характеризуются резким падением сопротивления при небольших концентрациях аммиака (50-150 мг/м³) отсутствием изменения сопротивления при более высоких его концентрациях, что может быть связано как с наступлением фазового равновесия процесса адсорбции газа на поверхности пленки, так и с достижением химического равновесия процесса комплексообразования.

Несомненно, что тонкопленочные сенсорные структуры должны обладать определенным набором деформационно-прочностных свойств, обеспечивающим их целостность при хранении, транспортировке и непосредственном использовании при создании сенсорных устройств. Так как процесс формирования дополнительной сетки зацеплений макромолекул и одновременно имеющее место изменение конформационного состояния полимеров в растворе в присутствии гидрофобных частиц золь йодида серебра не может ни сказаться на физико-механических свойствах формируемой системы, то еще одной предпосылкой использования именно гибридных нанокompозитов на основе ПКД полисахарид-йодид серебра является возможность упрочнения полимерных пленок в присутствии наночастиц.

Таким образом, получены пленочные гибридные нанокompозитные материалы на основе полисахаридов и коллоидных частиц йодида серебра с удовлетворительными физико-механическими свойствами и показана возможность их использования в сенсорных устройствах для контроля содержания аммиака.

1. А.с. 2038590 Россия МКИ6 G 01 NQ 27/12 Датчик концентрации аммиака. (Крутоверцев С. А. и др.). Заявл. 24.09.92. Оpubл. 27.06.95. Б. NQ 18.

2. Han, E., Pan, Y., Li, L., Liu, Y., Gu, Y., & Cai, J. Development of Sensitive Electrochemical Sensor Based on Chitosan/MWCNTs-AuPtPd Nanocomposites for Detection of Bisphenol A // *Chemosensors*, 2023. 11(6), 331.

3. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. Т. 1. 628 с.

4. Chernova V.V., Valiev D.R., Bazunova M.V., Shurshina A.S., Kulish E.I. Specific features of enzymatic degradation of chitosan acetate and chitosan succinamide in polymer-colloid dispersions with silver iodide sols // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. Т. 92. № 3. С. 332-338. DOI: 10.1134/S0044461819030022.

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА

Титков В.В., Стефанович С.Ю.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

vlatitkov@yandex.ru

В настоящее время активно изучаются фосфаты кальция со структурой типа витлокита для применения в медицинской керамике. Поскольку минеральной основой костной ткани являются именно фосфаты кальция, витлокиты являются биосовместимыми материалами.

Структура витлокита имеет большие возможности для замещения, что позволяет добавлять

дополнительные функциональные свойства. Так витлокитоподобные вещества считаются перспективными матрицами для люминесценции. В люминофорах в качестве ионов-активаторов часто используют ионы редкоземельных и переходных элементов, так как они обеспечивают хорошую цветопередачу благодаря различным d-d, f-d переходам электронов. Известно, Mn^{2+} обладает ярко выраженными люминесцентными свойствами, что обусловлено пятью электронами на 3d-подуровне. В данном структурном типе ионы Mn^{2+} занимают октаэдрические позиции, и наблюдается красное свечение.

В работе синтезирован, охарактеризован и исследован твёрдый раствор $Ca_{9-x}Mn_xNa(PO_4)_7$, где ($x = 1, 1.5, 1.7, 2, 3$). Все образцы получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза при температуре 1100 °С. В качестве исходных реагентов были использованы карбонаты кальция, магния и натрия, а также $NH_4H_2PO_4$. По данным рентгеновской дифракции на порошках определена граница однофазности и уточнены параметры элементарных ячеек (a, c, V). Установлено, что увеличение содержания ионов Mn^{2+} приводит к росту интенсивности люминесценции до $x = 1.5$, после чего интенсивность незначительно снижается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 23-23-00270.

ВЛИЯНИЕ 4',4''(5'')-ДИ-(1-МЕТИЛ-1-ГИДРОКСИАЛКИЛ)-ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 НА РОСТСТИМУЛЯЦИЮ ОДНОДОЛЬНЫХ КУЛЬТУР

Улашова С.З.¹, Козинская Л.К.¹, Мирхамитова Д.Х.²

¹*Институт фармацевтического образования и исследований, Ташкент, Узбекистан*

²*Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета, Алмалык, Узбекистан*

libasha_1985@mail.ru

Краун-эфирсы являются синтетическими аналогами ионофоров и обладают комплексообразующими и транспортными свойствами, за счет которых происходит перенос ионов во внутреннюю полость клетки [1].

Однодольные культуры возделываются во всех областях Узбекистана и приспособлены к различным климатическим зонам. Однако, несмотря на высокую потребность населения и промышленности в таких однодольных культурах, как рис, пшеница, кукуруза и просо, отмечаются значительные колебания урожайности основных сельскохозяйственных культур в условиях жаркого климата [2].

Целью данного исследования является определение ростстимулирующих свойств третичных спиртов дибензо-18-краун-6 на однодольные культуры: рис, пшеницу, кукурузу и просо.

Ростстимулирующую активность гомологического ряда третичных спиртов дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) из 6 производных с различной длиной заместителя ($C_1 - n-C_5H_{11}$, $-C_6H_5$) сравнивали с незамещенным ДБ18К6, интактным образцом (вода), и известным ростстимулятором растений – индолилуксусной кислотой. Обработку семян однодольных культур проводили увлажнением с расходом рабочей жидкости 200 мл/кг семян. В течение вегетации измеряли высоту растений, длину листьев, длину и количество боковых корешков. Показатель лабораторной всхожести определяли на 7 сутки.

В ходе исследования определено, что третичные спирты ДБ18К6 стимулируют развитие растений и положительно влияет на начальные ростовые процессы.

Наилучшие результаты всхожести и ростостимулирующего влияния наблюдались при использовании образцов 4, 5 и 6. В варианте без обработки семян на 3 сутки опыта длина ростка кукурузы составляла 0,5 см, а корешка 1 см. На седьмые сутки длина ростка увеличилась до 7,2 см, а корешка 7,9 см. Наибольшая длина ростка и корней кукурузы на 3 сутки наблюдалась в образце 6 и составила 1,8 см ростка и 4,2 см корешка, что в 3,6 раза и 4,2 раза больше интактного образца. На седьмые сутки различия уменьшились и составили 2,8 и 3,9 раз соответственно длине растения и длине корешков.

Растения, выросшие из обработанных семян, имеют значительно большее количество боковых корешков, что способствует быстрому переходу к автотрофному питанию.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 1. Ростстимулирующая активность 4',4''(5'')-ди-(1-метил-1-гидроксиалкил)-дibenзо-18-краун-6 на всхожесть и проростание однодольных культур

		пшеница			рис			кукуруза			просо		
		всхожесть	3 сутки	7 сутки	всхожесть	3 сутки	7 сутки	всхожесть	3 сутки	7 сутки	всхожесть	3 сутки	7 сутки
1	-CH ₃	80	0,8 ¹ 1,7 ²	9,4 11,8	80	0,2 0,5	2,4 3,0	80	0,6 1,0	14,7 18,4	100	0,2 0,6	2,4 5,6
2	-C ₂ H ₅	80	0,9 2,1	9,7 12,4	70	0,2 0,7	2,5 3,0	80	0,6 1,2	15,0 18,7	100	0,2 0,6	2,8 5,8
3	-n-C ₃ H ₇	80	1,0 2,2	9,7 12,6	80	0,2 0,7	2,5 3,0	90	0,8 1,2	15,0 19,0	90	0,2 0,6	3,2 6,4
4	-n-C ₄ H ₉	90	1,4 2,8	12,1 13,0	80	0,4 0,8	3,1 6,8	80	1,6 3,6	18,4 20,2	100	0,5 0,8	3,5 6,7
5	-n-C ₅ H ₁₁	80	1,4 2,9	14,7 17,4	80	0,7 1,0	3,1 6,9	80	1,6 3,8	18,6 21,0	100	0,6 0,9	3,5 6,7
6	-C ₆ H ₅	80	1,6 3,7	16,1 18,0	80	0,8 1,2	3,4 7,1	80	1,8 4,2	20,0 31,0	90	0,8 1,7	3,7 8,2
7	ДБ18К6	80	0,8 1,6	9,4 12,0	90	0,2 0,5	2,4 3,0	90	0,6 1,0	14,8 18,0	90	0,2 0,6	2,4 5,6
8	H ₂ O	90	0,7 1,4	9,0 11,7	90	0,2 0,5	2,0 2,5	80	0,5 1,0	7,2 7,9	100	0,1 0,6	1,8 4,1
9	Индолилуксусная кислота	80	1,8 4,0	16,7 19,0	80	0,8 1,1	3,4 7,4	90	1,8 5,0	20,4 31,0	100	0,8 1,8	3,8 8,4

где ¹ - длина ростка, ² - длина корешка

Таким образом, 4',4''(5'')-ди-(1-метил-1-гидроксибензил)-дibenзо-18-краун-6 обладает выраженной ростстимулирующей активностью и может быть рекомендован для обработки семян пшеницы, риса, кукурузы и проса в дальнейших полевых испытаниях.

1. Мартынова Т. Н., Протасова Е. А. Новые биологически активные вещества для сельскохозяйственных культур //Аллея науки. 2018. 2. №. 7. С. 122-127.

2. Ашурметова Н. А. Современное состояние и стратегия развития аграрного сектора Республики Узбекистан //Наука без границ. 2020. 42. №. 2. С. 18-26.

АНАЛИЗ СОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА СОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Ходосова Н.А., Томина Е.В., Мануковская В.Е., Бельчинская Л.И.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова»,
Воронеж, Россия
nhodosova@mail.ru*

В данной работе исследована возможность использования в качестве сорбентов токсичного органического вещества метаналь алюмосиликата нонтронита и биоугля из опилок сосны. Проведено сравнение сорбционной способности исходных и химически активированных образцов. Нонтронит - глинистый минерал, силикат из группы монтмориллонита с высоким содержанием железа. Вероятная кристаллохимическая формула алюмосиликата: Fe₂³⁺[Al_xSi_{4-x}O₁₀](OH)₂ Na_{0,33}(H₂O) [1]. Химическая активация нонтронита заключалась в обработке раствором 2 М H₂SO₄. В результате воздействия кислоты происходит повышение удельной поверхности, размера и объёма пор, это связано с выщелачиванием октаэдрических катионов из промежуточного слоя минерала.

Образец биоугля получен при карбонизации опилок сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., фракцией ~ 1 мм. Процесс проводили в закрытом реакторе, до температуры 500°C, выдерживая при данной температуре 3 ч. Выход биоугля составляет 29%. Активацию биоугля осуществляли 2 М раствором гидроксида калия в течении 2 часов при температуре 21°C с последующим отмыванием до нейтрального значения рН.

Сорбцию определяли сульфитным методом, относительная ошибка определения 1-3 %.

Используемый в работе алюмосиликат Воронежского месторождения содержит 80%

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

нонтронита и по 10 % иллита и каолинита [2]. Определены поверхностные характеристики нонтронита до и после активации (табл.1).

Таблица 1. Характеристики нонтронита до и после кислотной активации

Образец	S, м ² /г	Размер пор, А	Объем пор, см ³ /г
H_nat	105.28	53.33	0.14
H_acid	229.45	71.81	0.41

Примечание: H_nat – нонтронит природный, H_acid – кислотнoактивированный нонтронит

Проведение кислотной активации способствует возрастанию поверхностных характеристик: размера пор в 1,3 раза, удельной поверхности - в 2 раза и объема пор ~ 3раза. Подобное увеличение площади поверхности происходит в результате выщелачивания октаэдрических катионов из промежуточного слоя кислотнoактивированного нонтронита.

Согласно Carrot P.J.M [3], проведение щелочной активации формирует высокопористую структуру углей, а ее эффективность определяется химической природой исходного сырья, концентрацией щелочи и температурным режимом. Параметры исходного и активированного биоугля представлены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические характеристики исходного и активированного биоугля

Образец	Влажность, %	Насыпная плотность, г/л	pH
BC_nat	3.5	145.57	6.5
BC_basic	3.85	156.52	6.8

Примечание: BC_nat – биоуголь сосновый, BC_basic – биоуголь, модифицированный раствором КОН.

Можно отметить, что насыпная плотность и влажность биоугля после активации повышается, что связано, прежде всего, с уменьшением размера частиц биоугля. Подобные изменения являются косвенным доказательством увеличения площади удельной поверхности и объема пор активированного биоугля.

Полученные изотермы сорбции представлены на рис 1.

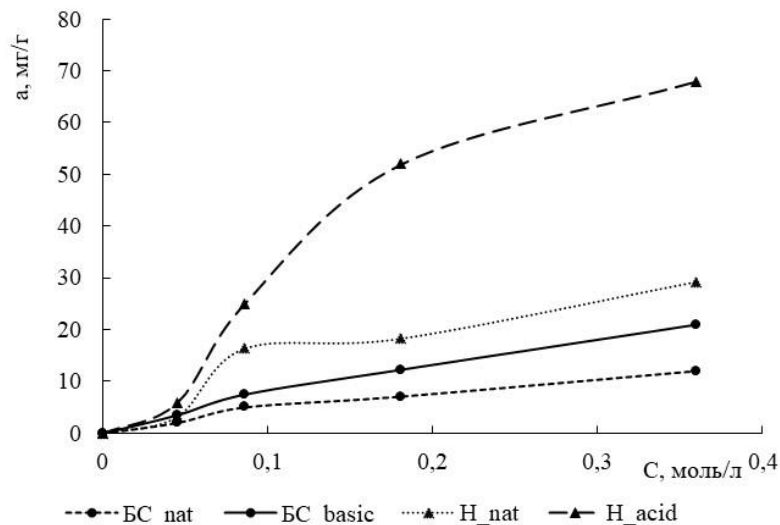


Рисунок 1. Изотермы сорбции формальдегида исследуемыми образцами

Сорбционная способность всех образцов практически одинакова при малых концентрациях формальдегида (до 0,05 моль/л). Изотермы не достигают насыщения при высоких концентрациях равновесного раствора, что может указывать на полимолекулярный характер адсорбции. Наименьшая величина сорбции характерна для образца биоугля (12 мг/г), проведение щелочной активации способствует возрастанию сорбции в 1,75 раза. Проведение кислотной активации нонтронита позволяет зафиксировать максимальное значение сорбции формальдегида на изучаемых образцах – 68 мг/г.

1. Koster H.M., Ehlicher U., Gilg H. A., Jordan R., Murad E., Onnich K. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites // Clay Minerals (1999) 34, 579-599

2. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Strel'nikova O.Y., Roessner F., Petukhova G.A., Zhabin A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. T. 52. № 4. С. 599-606.

ПОЧВЕННАЯ ДОБАВКА ZION КАК ИСТОЧНИК ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙХохлова О.Н., Трегубова А.О.*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия**okxox@yandex.ru*

Земледелие на приусадебных участках и в малых фермерских хозяйствах играет значимую роль в обеспечении населения продуктами садоводства и овощеводства. При этом использование минеральных удобрений не имеет крупнотоннажный масштаб и его можно заменить внесением в почву современных «умных» добавок, которые помимо длительного обеспечения растений элементами питания решают параллельно ряд задач – корректируют кислотность почвы, разрыхляют и структурируют ее и др. В последнее время в качестве таких добавок все чаще стали использоваться природные цеолиты различных месторождений и цеолиты, насыщенные минеральными удобрениями. Наибольшую популярность приобрел ионитный субстрат ZION, который позиционируют как продуктивную в течении трех лет экологичную добавку, передозировка которой невозможна [1]. Однако, неоднозначные отзывы потребителей об эффективности этого продукта требуют экспериментального подтверждения наличия в нем и возможности длительного поступления в окружающую среду ионов минеральных удобрений. Поэтому целью работы являлось исследование десорбции фосфатов, нитратов, сульфатов, а также ионов калия и аммония из ионитного субстрата ZION в водные растворы, имитирующие жидкую фазу почвы.

Поскольку процессы десорбции ионов минеральных удобрений из почвенной добавки, транспорт их к корням растений и пр. протекают в почвенном растворе, то моделирование десорбции проводили путем помещения навески субстрата в дистиллированную воду. Установлено, что все, заявленные производителем ионы (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , K^+ , SO_4^{2-}), обнаруживаются в равновесном растворе. В первые сутки контакта почвенного субстрата с водой наибольшее количество выделяется ионов аммония (103,33 мг/л), нитрат-ионов (6,90 мг/л) и фосфатов (6,90 мг/л), а ионов калия и сульфатов десорбируется значительно меньше (1,10 и 0,62 мг/л соответственно). Это соответствует потребности растений в этих ионах и их дефициту в окружающей среде.

Катионы Na^+ обнаруживаются в равновесном растворе в концентрации 19,93 мг/л, катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , в следовых количествах, не превышающих жесткость «мягкой» природной воды, а, так называемые, балластные Cl^- ионы не вытесняются и, следовательно, в почвенной добавке отсутствуют. Установлено, что после десорбции минеральных ионов кислотность раствора меняется незначительно ($\pm 0,07$ ед. рН) и соответствует кислотности природной воды и нейтральной почвы (рН~5,5), это свидетельствует о том, что почвенная добавка не содержит H^+ и OH^- ионов, способных поступать в раствор и значительно влиять на кислотность почвы.

Полученные данные свидетельствует о том, что при подготовке почвенной добавки сорбент насыщают нитратами/фосфатами/сульфатами аммония, калия и натрия.

Необходимо отметить, что механизм удержания веществ минеральном сорбенте может быть разный - ионообменное закрепление и необменная сорбция на поверхности и внутри минерального каркаса, что обуславливает закономерности десорбции исследуемых ионов. Так как десорбция минеральных веществ в воду происходит достаточно хорошо, то это свидетельствует о значительном количестве необменно поглощенных веществ в исследуемом ионитном субстрате.

Поскольку почвы имеют различную величину рН (от 2-3 для тундро-глеевых до 11-12 для солончаков), изучено влияние кислотности среды на количество десорбируемых ионов. Установлено, что в кислых растворах (рН 3) увеличивается десорбция ионов калия, а в щелочной среде (рН 10,3) - десорбция сульфат-, фосфат- и нитрат-ионов, что связано с обменом ионами между почвенной добавкой и внешним раствором. При этом рН раствора увеличивается при контакте сорбента с кислыми и нейтральными растворами за счет поглощения H^+ ионов, и уменьшается в случае использования щелочных растворов за счет поглощения OH^- ионов. Таким образом, добавка ионитного субстрата содержит ионообменно закрепленные ионы минеральных удобрений, которые вытесняются в окружающую среду при наличии в ней ионов, способных к обмену. Этими ионами

являются присутствующие в почвенном растворе H^+ и OH^- ионы (при этом корректируется рН почвы на $\pm 0,5$ ед.), а также ионы кальция, магния, карбонаты, гидрокарбонаты, метаболиты растений и др.

Для изучения влияния размера гранул почвенной добавки на количество вытесняемых ионов за сутки, сорбент измельчали в 2 раза. Диаметр исходных гранул исследуемой партии сорбента составляет $\sim 0,25$ см, а после измельчения $\sim 0,1$ см. При измельчении сорбента количество десорбируемых ионов увеличивается, что связано с уменьшением пути иона внутри зерен сорбента к фазовой границе сорбент-раствор. Наиболее это характерно для крупных ионов – сульфатов и фосфатов, что связано с наибольшими стерическими трудностями при движении в фазе клиноптилолита. Следовательно, для пролонгированного действия почвенной добавки не рекомендуется использовать мелкодисперсный продукт.

Для исследования десорбции минеральных ионов во времени навеску сорбента заливали водой и контролировали содержание накапливающихся в растворе ионов каждые сутки. Во второй и последующие дни контакта ионитного субстрата с водой концентрация десорбированных ионов незначительно отличается от количества десорбированных ионов в первый день. Концентрация аммония к четвертому дню возросла на 3 мг/л, нитрат- и сульфат-ионов увеличилась, в среднем, на 1 мг/л. Концентрации калия и фосфат-ионов остались неизменными. Для моделирования выведения продуктов обмена из зоны реакции за счет потребления их растениями или других процессов десорбцию из одной и той же навески ионитной добавки каждый последующий день проводили в новые объемы чистой воды. Установлено, что во вторые и последующие сутки количество вытесненных в раствор ионов аммония, нитратов и фосфатов значительно меньше, чем в первый день, а для калия и сульфатов поступление в раствор во времени меняется мало, что зависит от общего количества и соотношения обменно и необменно закрепленного вещества в сорбенте. Общее количество выделившихся ионов в режиме удаления продуктов десорбции незначительно больше по сравнению с режимом накопления в едином объеме.

Проведено сравнение заявленного производителем содержания удобрений в субстрате ZION и количества ионов, выделенных в воду в течении 4 суток. Количество азота, десорбированного из субстрата, составило 48 % от заявленного производителем, количество десорбированного фосфора – 22%. Количество выделившихся ионов калия и сульфат-ионов значительно меньше 2 %. Следовательно, для полной десорбции минеральных удобрений требуется значительное время, что говорит о возможности использования ионитного субстрата ZION в качестве почвенной добавки пролонгированного действия.

Таким образом, экспериментально установлено, что ионитный субстрат ZION содержит ионы аммония, калия, нитраты, фосфаты и сульфаты, которые могут выделяются во внешний раствор, поэтому ZION можно рекомендовать как почвенную добавку, длительно эффективную в определенных условиях: при использовании крупнозернистого сорбента, в режиме с удалением (потреблением) выделившихся ионов и при наличии в контактирующем растворе ионов, способных к обмену; добавка ионитного субстрата может корректировать рН почвы при незначительных изменениях кислотности. Однако, следует отметить, что поглощение растениями питательных веществ определяется комплексом разнородных факторов, связанных с природой растений, свойствами почвы и состоянием внешней среды, поэтому при прочих равных условиях (для одних и тех же культур, при одинаковых внешних условиях и уходе) эффект от внесения ионитного субстрата ZION будет наиболее заметен на бедных почвах, в то время, как на плодородных не следует ожидать значимого влияния почвенной добавки на рост и развитие растений.

1. ZION. Ионитный субстрат [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.zion-rus.ru/ob-ionitnykh-substratakh>.

**БИОАКТИВНЫЙ НАНОКОМПОЗИТНЫЙ Si,Fe,Zn,B-ГЛИЦЕРОЛАТНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ
ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ И ЛЕЧЕНИЯ ЗАБОЛЕВАНИЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ
ЖИВОТНЫХ**

Шадрина Е.В.¹, Ларионов Л.П.², Добринская М.Н.², Изможерова Н.В.², Евстигнеева Н.П.³, Кохан М.М.³, Пермикин В.В.¹, Стариков Н.М.⁴, Хонина Т.Г.^{1,5}

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский государственный медицинский университет, Екатеринбург, Россия

³Уральский научно-исследовательский институт дерматовенерологии и иммунопатологии, Екатеринбург, Россия

⁴Уральский федеральный аграрный научно-исследовательский центр УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁵Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия

shadrina@ios.uran.ru

Ранее в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН золь-гель методом был получен ряд фармакологически активных элемент-глицеролатных гидрогелей, в том числе, наноконструктивных, на основе биосовместимых прекурсоров – глицеролатов кремния, цинка и бора [1–3]. Установлены общие закономерности и выявлены особенности золь-гель процесса для каждого типа прекурсоров.

Кремний, цинк и бор, входящие в состав синтезированных гелей в биологически активной и доступной форме, а именно, в виде глицеролатов, придают им ряд полезных фармакологических свойств: кремний обеспечивает репаративную, регенерирующую, интракутанную/интрамукозальную активность, цинк – иммуностимулирующую и умеренную антибактериальную, бор – антисептическую. Все полученные гели могут быть использованы как самостоятельные лекарственные средства для местного и наружного применения, так и в качестве основ фармацевтических композиций, обеспечивающих эффективную доставку лекарственных добавок к патологическому очагу.

С целью расширения арсенала лекарственных средств, обладающих ранозаживляющей, гемостатической и антимикробной активностью, нами был синтезирован золь-гель методом при 70°C новый Si,Fe,Zn,B-глицеролатный гидрогель (Si,Fe,Zn,B-гель) с использованием четырех биосовместимых прекурсоров – глицеролатов кремния $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4$, моноглицеролат цинка $\text{ZnC}_3\text{H}_6\text{O}_3$, бисглицеролатов бора $\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2$ и моноглицеролат железа (III) $\text{FeC}_3\text{H}_5\text{O}_3$. Следует отметить, что индивидуальный моноглицеролат железа (III) как потенциальное гемостатическое средство нами был синтезирован и охарактеризован впервые [4]. Полученный гель оптимального состава $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 \cdot 0,25\text{FeC}_3\text{H}_5\text{O}_3 \cdot 0,25\text{ZnC}_3\text{H}_6\text{O}_3 \cdot 0,50\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2 \cdot 6,00\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \cdot 25,00\text{H}_2\text{O}$ охарактеризован комплексом современных физико-химических методов исследования, включая просвечивающую электронную микроскопию, ИК-спектроскопию, атомно-эмиссионную спектрометрию и др. Методом исчерпывающей холодной экстракции абсолютным этанолом были выделены и охарактеризованы твердая (дисперсная) фаза и жидкая (дисперсионная) среда геля; также изучены гидролитические превращения прекурсоров в водно-глицериновой среде в условиях гелеобразования (70°C).

Исследуемый гель представляет собой сложную многокомпонентную дисперсную систему, состоящую из пространственного полимерного каркаса (дисперсной фазы) и жидкой водно-глицериновой дисперсионной среды. Полимерный каркас Si,Fe,Zn,B-геля образуется в результате неполного гидролиза прекурсоров – $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4$ и $\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2$ – в водно-глицериновой среде и их последующей (со)конденсации. Моноглицеролат железа (III) $\text{FeC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ и моноглицеролат цинка $\text{ZnC}_3\text{H}_6\text{O}_3$ более устойчивы к гидролизу и в условиях гелеобразования подвергаются гидролизу незначительно, с образованием соответствующих (окси)гидроксидов, которые наряду с исходными прекурсорами содержатся в ячейках кремнийборсодержащей полимерной сетки в наноразмерном состоянии в виде отдельных фаз. Дисперсионная среда Si,Fe,Zn,B-геля представляет собой водно-глицериновый раствор глицеролатов кремния и бора, а также низкомолекулярных продуктов их гидролитических превращений; при этом глицерин, являясь комплексообразователем-стабилизатором, препятствует процессам полного гидролиза прекурсоров. Особенностью жидкой среды Si,Fe,Zn,B-геля является наличие в ее составе бисглицероборатов цинка $\text{Zn}[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2]_2$, что

обеспечивает высокую антимикробную активность геля; бисглицероборатов железа (III) $\text{Fe}[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2]_3$ в её составе не обнаружено.

Исследования на лабораторных животных проводили в соответствии с Директивой Европейского парламента и Совета Европейского Союза 2010/63/ЕС от 22 сентября 2010 г. «О защите животных, используемых для научных целей» и согласно [5].

Изучение острой и субхронической токсичности показало, что Si,Fe,Zn,B-гель нетоксичен и безопасен в применении.

Для исследования гемостатической активности использовали общепринятую модель резаной раны печени белых беспородных мышей (*in vivo*). Показано, что Si,Fe,Zn,B-гель обладает выраженной гемостатической активностью, сопоставимой с положительным контролем – коммерческим гемостатическим препаратом Капрамин.

Микробиологические испытания показали, что Si,Fe,Zn,B-гель обладает высокой антибактериальной активностью по отношению к штаммам *E. coli*, *S. aureus* и *S. pyogenes* (положительный контроль 0,1%-я гентамициновая мазь, 2%-й крем Фуцидин и 3%-я тетрациклиновая мазь, соответственно); кроме того, исследуемый гель проявил высокую фунгицидную активность по отношению к *C. albicans* (положительный контроль 2%-й крем Офломикол).

Клинические испытания, проведенные на сельскохозяйственных животных (высокопродуктивных коровах) в учхозах и сельхозпредприятиях Свердловской области, показали, что Si,Fe,Zn,B-гель может быть успешно использован для местного лечения заболеваний молочной железы и копытцев различной этиологии, оказывая при этом ранозаживляющее, регенерирующее, антимикробное и гемостатическое действие.

1. Khonina T.G., Safronov A.P., Shadrina E.V., Ivanenko M.V., Suvorova A.I., Chupakhin O.N. Mechanism of structural networking in hydrogels based on silicon and titanium glycerolates // Journal of Colloid and Interface Science. 2012. 365. 81–89.

2. Khonina T.G., Ivanenko M.V., Chupakhin O.N., Safronov A.P., Bogdanova E.A., Karabanalov M.S., Permikin V.V., Larionov L.P., Drozdova L.I. Silicon-zinc-glycerol hydrogel, a potential immunotropic agent for topical application // Eur. J. Pharm. Sci. 2017. 107. 197–202.

3. Khonina T.G., Kungurov N.V., Zilberberg N.V., Evstigneeva N.P., Kokhan M.M., Polishchuk A.I., Shadrina E.V., Nikitina E.Yu., Permikin V.V., Chupakhin O.N. Structural features and antimicrobial activity of hydrogels obtained by the sol-gel method from silicon, zinc, and boron glycerolates // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. 95. 682–692.

4. Khonina T.G., Nikitina E.Yu., Germov A.Yu., Goloborodsky B.Yu., Mikhalev K.N., Bogdanova E.A., Tishin D.S., Demin A.M., Krasnov V.P., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Individual iron(III) glycerolate: synthesis and characterization // RSC Adv. 2022. 12(7). 4042–4046.

5. Миронов А.Н. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств // Москва: Гриф и К. 2012. 944.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-20164) и правительства Свердловской области.

ПИТАТЕЛЬНЫЙ СУБСТРАТ ДЛЯ РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ СЛАБОДИССОЦИИРУЮЩЕГО АНИОНИТА ТОКЕМ-320

Шаченкова Л.Н., Вонсович Н.В., Езубец А.П., Солдатов В.С.

ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси»,

Минск, Беларусь

biona@ifoch.bas-net.by

Ионообменные питательные субстраты БИОНА были разработаны для специальных целей (выращивание растений в космосе, на арктических станциях, атомных ледоколах и на других объектах, где использование обычных почв невозможно). Ионитные почвы имеют много практически ценных свойств: высокое плодородие, отличные агрохимические характеристики, легкость регенерации и стерилизации, строго определенный и легко контролируемый химический состав [1].

В настоящее время в институте физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси производится гранульный субстрат БИОНА-111[®] на основе сильнокислотного сульфокатионита ТОКЕМ-100 и анионита ЭДЭ-10П [2]. БИОНА-111[®] содержит в оптимальной пропорции полный набор макро- и микроэлементов, необходимый растениям. Все эти элементы химически связаны с ионитами и не могут быть вымыты водой. Они выделяются только по «запросу» растения в обмен на вещества, выделяемые его корневой системой. Растения хорошо растут на чистом

субстрате, не вызывая корневого ожога и это отличает его от всех известных видов удобрений. БИОНА-111[®] широко используется в сельскохозяйственной биотехнологии для получения посадочного материала элитных растений из клеточных и тканевых культур, для адаптации микроклонов растений в условиях *ex vitro*, для интенсификации роста рассады и черенкования сельскохозяйственных культур [2,3].

Питательные субстраты на основе слабоосновных ионитов разрабатывались [4], но детально не изучены. Поэтому в данном сообщении исследуется вопрос о замене традиционного анионита ЭДЭ-10П, содержащего четыре типа разных по силе функциональных групп (четвертичные, третичные, вторичные и первичные аминогруппы) на слабоосновный анионит ТОКЕМ-320 с третичными алифатическими аминогруппами (ООО ПО «ТОКЕМ», г. Кемерово, РФ). Известно, что третичная аминогруппа обладает высоким сродством к нитрату, который является наиболее потребляемым анионом в процессе питания растения и лимитирует биологическую продуктивность субстрата.

Для получения субстрата, необходимо знать ионный состав ионитов в равновесии с раствором, содержащим все основные питательные ионы при оптимальных условиях для роста растений (суммарная концентрация $C \approx 20$ мэкв/л и $pH \approx 6,4$). Навеску анионита обрабатывали в колоночных условиях питательным раствором Жерике, который по ионному составу макроэлементов практически совпадает с равновесным раствором для БИОНА-111[®] (ТУ РБ 100185198.063-2002). На рис. 1 представлены выходные кривые насыщения анионита ТОКЕМ-320 раствором солей калия ($C=20$ мэкв/л и $pH=6,4$). На оси абсцисс отложены значения объемов пропущенного раствора, а на оси ординат – содержание каждого иона в выходящем растворе, выраженное в мэкв/л. Пунктирные линии отражают концентрации входящего в колонку раствора (мэкв/л): $NO_3^- - 16$, $SO_4^{2-} - 3$, $H_2PO_4^- - 1$.

В результате насыщения суммарная реализованная емкость ионита ТОКЕМ-320 по био-анионам составила 4,05 мэкв/г, что составляет 84,0 % от его полной обменной емкости (ПОЕ). В то время как эта величина для анионита ЭДЭ-10П на ~1 мэкв/г меньше и составляет всего 38,6 % от его ПОЕ (таблица). Содержание аниона NO_3^- , лимитирующего биологическую продуктивность субстрата, в анионите ТОКЕМ-320 в два раза больше чем в ЭДЭ-10П.

Солевым методом [3] получен субстрат на основе слабоосновного анионита ТОКЕМ-320 и сульфокатионита ТОКЕМ-100 и протестирован в биологическом эксперименте по выращиванию салата листового сорта Афицион (*Lactuca sativa L.*) на чистом субстрате. Все фазы развития тест-растения проходили нормально. Полученная биомасса по физиологическим и химическим показателям соответствовала биологическим нормам и была сопоставима с биомассой, полученной на контрольном субстрате БИОНА-111[®].

Для установления ресурса нового субстрата проведен биологический эксперимент по выращиванию райграса пастбищного (*Lolium perenne L.*) в условиях ограниченного питания. Семена высаживали в вазоны объемом 250 см³, заполненные инертным песком с добавлением 1% (масс.) субстрата. Было поставлено три повторности. Полив осуществлялся дистиллированной водой. В ходе эксперимента было снято 4 вегетации растений. Одна вегетация в среднем составила 30 суток с момента появления всходов и последующих срезов растений. В качестве контрольного стандарта использовали субстрат ЭДЭ-10П+ТОКЕМ-100. Результаты экспериментов показали, что общий урожай, полученный за четыре вегетации на смесях с добавкой субстрата на основе ТОКЕМ-320, в 1,6 раза больше, полученного на контрольном образце. На рис.2 представлены средние массы сырой надземной части растений после каждой вегетации. Содержание воды в сырой биомассе, полученной на новом субстрате после первой, второй, третьей и четвертой вегетации, составило, соответственно: 88, 84, 75 и 82 %. Этот показатель на контрольном образце на 3-8 % ниже.

Таким образом, замена традиционного анионита ЭДЭ-10П на анионит ТОКЕМ-320 приводит к значительному улучшению продуктивности (ресурса) ионообменного субстрата.

Таблица 1. Ионный состав анионообменных компонентов субстратов

Анионит	ПОЕ, мэкв/г	Содержание анионов, мэкв/г				Эквивалентные доли		
		NO_3^-	SO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$	Σ	NO_3^-	SO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$
ЭДЭ-10П	8,00	1,28	1,49	0,32	3,09	0,41	0,48	0,10
ТОКЕМ-320	4,82	2,86	0,89	0,30	4,05	0,71	0,22	0,07

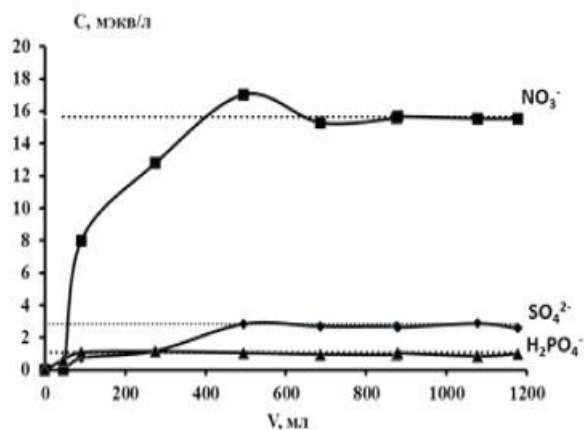


Рисунок 1. Зависимость концентрации анионов на выходе из колонки (С, мэкв/л) от количества пропущенного раствора насыщения (V, мл). Пунктирные линии – концентрации анионов в растворе на входе в колонку

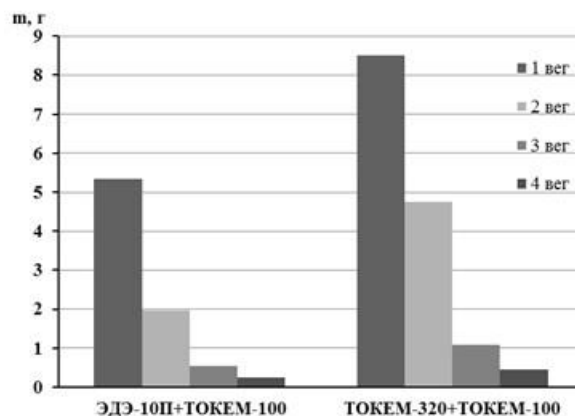


Рисунок 2. Средняя биомасса сырой надземной части растений четырех вегетаций (m, г), полученная на субстратах ТОКЕМ-320+ТОКЕМ-100 и ЭДЭ-10П+ТОКЕМ-100

1. Красинская Т.А., Кухарчик Н.В. Основные характеристики субстратов, применяемых в сельском хозяйстве//Плодоводство. 2011. Т.23. С.402-419.
2. <https://ifoch.by/research/biona/>
3. Колбанова Е.В. Клональное микроразмножение смородины черной сорта Дабрадзья// Плодоводство. 2016. Т.28, №1. С.162-169.
4. Солдатов В.С., Перышкина Н.Г., Хорошко Р.П. Ионитные почвы. Минск: Наука и техника, 1978. 270с.

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННОГО ГРИБНОГО СУБСТРАТА В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Шелоник М.А.

ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси», Минск, Беларусь
shelonik.maria006@gmail.com

В сельском хозяйстве вместе с ростом производства продукции, до сих пор остается проблема переработки образующихся отходов, и грибоводство не является исключением. Отработанный грибной субстрат является главным отходом, представляющий собой смесь лигноцеллюлозного комплекса и остаточного мицелия грибов, образующихся после сбора урожая. Помимо этих компонентов в состав также входят белки, минеральные вещества, углеводы, вода и другие соединения [3].

Использование отработанного грибного субстрата имеет огромный потенциал в широком спектре применений, особенно в сельском хозяйстве. Это позволит сократить объемы образующихся отходов и получить продукты, которые можно повторно применять, тем сохраняя экологию окружающей среды [2,3].

Высокое содержание питательных веществ, отсутствие яиц гельминтов, семян сорняков, патогенных бактерий и их спор позволяет применять отработанный грибной субстрат в качестве биоудобрения или минеральных добавок. Отработанный субстрат богат такими элементами как кальций, азот, фосфор, калий, белок [3,5]. Учеными были проведены эксперименты, в ходе которых установили, что в почве, обработанной отработанным грибным компостом, наблюдалась высокая урожайность культурных растений, например, помидоров, огурцов [5], салата, лук порей [3] и другие растения по сравнению с не обработанной почвой. Популярным становится и использование отработанного субстрата в практике вермикомпостирования и вермикультивирования, для получения биогумуса, чьи полезные свойства и экологичность не уступают известному навозу. Вермикомпостирование — это биоразложение органических веществ (чаще отходов) с использованием дождевых червей, которое известно людям ещё с прошлого века. Известно, что отработанный субстрат, подверженный разложению *Lumbricus Rubellus*, стал не только питательным кормом для самих червей, но и позволил получить биогумус с высоким содержанием таких

макроэлементов как азот, фосфор и калий [4].

Другим применением отработанного компоста является животноводство. Объясняется это тем, что грибной компост на 50-60% состоит из лигноцеллюлозной биомассы (пшеница, рисовая солома и т.д.), которая является традиционным кормом для сельскохозяйственных животных, особенно для жвачных. Однако из-за высокого содержания кремнезема в соломе, ухудшается перевариваемость таких кормов, и соответственно его ограничение в использовании [2]. Благодаря особенностям физиологии жвачных животных, которые способны переваривать лигноцеллюлозное сырье, и высокому содержанию питательных веществ, отработанный субстрат можно использовать в качестве кормовой добавки [2,3]. Исследователями было обнаружено, что отработанный субстрат, полученный из различных видов грибов содержит необходимые питательные вещества, аналогичные коммерческим биодобавкам для животных, которые богаты полисахаридами, витаминами, макроэлементами, таким как железо, кальций, цинк, магний и др. Было установлено, что субстрат после урожая плодовых тел вешенки (*P. ostreatus*), скормленный молодняку крупного рогатого скота, обогащал их рацион питательными веществами, улучшал перевариваемость грубых кормов, а также способствовал улучшению таких показателей крови, как концентрация гемоглобина и эритроцитов [1].

Рациональное использование отработанного субстрата в сельском хозяйстве ограничено в виду недостаточных знаний и недостаточном развитии самого грибоводства, и соответственно производимых после него отходов. Поэтому детальное изучение данного вопроса позволит сократить объемы образующихся отходов и улучшить производительность сельскохозяйственного сектора.

1. Пучкова Т.А. и др. Использование отработанного соломенного субстрата после культивирования гриба вешенки обыкновенной в кормлении молодняку крупного рогатого скота // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя біялагічных навук. 2016. - № 4. - С. 42–47.

2. Drake D., et al. Feeding rice straw to cattle // UCANR Publications, University of California. 2002. №1. P. 1-18.

3. Hanafi F. and etc. Environmentally sustainable applications of agro-based spent mushroom substrate // Journal of Material cycles and Waste Management. 2018. Vol. 20, №8. P. 1383–1396.

4. Nik Nor Izyan N.A. and etc. Potential of spent mushroom substrate in vermicomposting // Vermitechnology I. Dynamic Soil, Dynamic Plant 3. 2009. Vol. 3, № 2. P. 87-90.

5. Zhang R. and etc. Use of spent mushroom substrate as growing media for tomato and cucumber seedlings // Pedosphere. 2012. Vol. 22, №3. P. 333-342.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕМОГЛОБИНА И ЭРИТРОЦИТОВ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА В УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ КРАСНЫМ СВЕТОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО И АЗИДА НАТРИЯ

Шигапова Л.А., Лысенко Ю.А., Артюхов В.Г.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

luda.shigapova92@mail.ru

В рамках рассмотрения вопросов, касающихся выяснения механизмов физико-химических процессов, лежащих в основе метода фотодинамической терапии онкозаболеваний, в качестве одного из ключевых агентов рассматривается синглетный молекулярный кислород. Его мощным генератором является тиазиновый краситель-сенситизатор — метиленовый голубой (МГ) [1], а эффективным тушителем — азид натрия (NaN_3) [2]. Одним из путей доставки сенситизатора в организм является внутривенное введение. Помимо этого, повреждение сосудистых компонентов опухоли, инициируемое процессом фотодинамического воздействия, относят к факторам, способствующим ее резорбции.

В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование изменений концентрации эритроцитов и спектральных характеристик гемоглобина крови человека в условиях фотосенситизированного окисления в присутствии азид натрия.

В качестве объектов исследования использовались эритроцитарные клетки крови человека (10^7 кл./мл), суспендированные в растворе NaCl (0,15 моль/л), и растворы выделенного из них оксигемоглобина (10^{-5} моль/л). Определение концентрации клеток в образцах осуществляли при помощи камеры Горяева. Регистрацию электронных спектров поглощения исследуемых растворов проводили на спектрофотометре UV-2401 PC, Shimadzu. Для фотомодификации образцов в присутствии МГ (10^{-5} моль/л) в качестве источника излучения использовали прибор «УЛОКС»

(665 ± 15 нм; 5 мВт/см²).

Нами исследованы изменения концентрации эритроцитов в суспензии в условиях темновой инкубации образцов в течение 5—30 мин в присутствии метиленового голубого (10^{-5} моль/л), азида натрия (10^{-2} моль/л) и их смеси. Темновая инкубация в течение 5 мин образцов в смеси с МГ, а также при сочетанном использовании МГ и NaN₃ сопровождалась статистически значимым понижением концентрации клеток по сравнению с уровнем контрольного образца (нативная суспензия клеток без модификаторов) на $12,4 \pm 4,9$ и $9,2 \pm 1,8$ % соответственно. При дальнейшем увеличении времени инкубации с вышеописанными соединениями не наблюдалось статистически значимых изменений регистрируемого показателя по сравнению со значениями концентрации эритроцитов в образцах, инкубированных в течение 5 мин. Однако добавление к суспензии эритроцитов азида натрия (без МГ) приводило к бóльшей степени гемолиза образцов: через 5 мин инкубации с данным агентом происходило снижение концентрации клеток на $23,4 \pm 4,2$ % и к 30 минутам инкубации достигало величины $27,5 \pm 4,4$ %.

Таким образом, нами показано, что МГ (10^{-5} моль/л), азид натрия (10^{-2} моль/л) и их комбинация в темновых условиях могут оказывать модифицирующее действие на часть эритроцитарных клеток, вызывая их лизис. При этом нами выявлена бóльшая степень воздействия азида натрия в индивидуальной форме, чем при его использовании в смеси с МГ. То есть при сочетанном воздействии вышеназванных агентов их гемолизирующий эффект оказался сходным с таковым, полученным при индивидуальном использовании МГ.

Далее нами были исследованы изменения концентрации эритроцитов в суспензии после облучения образцов красным светом в дозе $1,5$ Дж/см² в присутствии метиленового голубого, азида натрия и их смеси. Облучение красным светом в присутствии МГ способствовало еще большему снижению концентрации эритроцитов в суспензии по сравнению со значениями, зарегистрированными при темновой инкубации с красителем (концентрация клеток снижалась на $42,2 \pm 1,3$ % по отношению к уровню контрольного образца). Аналогичные эксперименты были проведены при фотомодификации изучаемого объекта в присутствии азида натрия. В данном случае нами выявлено частичное фотопротекторное действие этого агента по отношению к изменению уровня концентрации эритроцитов в суспензии в условиях фотодинамического воздействия в присутствии МГ: степень гемолиза образцов, облученных в присутствии МГ и азида натрия, была на $6,1$ % ниже, чем при облучении клеточной суспензии в присутствии МГ.

Нами были зарегистрированы спектральные характеристики растворов нативного оксигемоглобина, полученных после лизиса суспензии эритроцитов крови человека. Результаты проведенных экспериментов позволили установить, что оксигемоглобин характеризуется максимумами поглощения в видимой области спектра при длинах волн 412 , 542 и 577 нм, что соответствует литературным данным.

Далее нами были исследованы изменения спектров поглощения растворов гемоглобина в области полосы Сорэ после облучения суспензии эритроцитов красным светом в дозе $1,5$ Дж/см² в присутствии модификаторов (метиленовый голубой, азид натрия, их смесь) и последующего лизиса клеток.

После темновой инкубации образцов в присутствии МГ в течение 5 минут наблюдалось повышение оптической плотности раствора в максимуме полосы Сорэ на $10,8$ %. При облучении в дозе $1,5$ Дж/см² смеси эритроцитов с МГ наблюдался гипсохромный сдвиг максимума в полосе Сорэ до 410 нм, сопровождающийся повышением абсорбции раствора гемоглобина в рассматриваемой области спектра на $49,6$ % по отношению к значению контрольной величины. Добавление к смеси эритроциты — МГ при облучении азида натрия способствовало батохромному сдвигу полосы Сорэ на 3 нм (с 412 до 415 нм) и увеличению оптической плотности в максимуме полосы поглощения на $21,7$ %.

Таким образом, нами показано, что МГ (10^{-5} моль/л), азид натрия (10^{-2} моль/л) и их комбинация в темновых условиях могут оказывать модифицирующее действие на часть эритроцитов крови человека, суспендированных в изотоническом растворе хлорида натрия. Установлено, что азид натрия оказывает частичное протекторное действие по отношению к процессу лизиса эритроцитарных клеток в условиях облучения образцов красным светом (665 ± 15 нм) в дозе $1,5$ Дж/см² в присутствии

метиленового голубого. Выявлено, что темновая инкубация и облучение красным светом в дозе $1,5 \text{ Дж/см}^2$ суспензии эритроцитов в присутствии метиленового голубого сопровождаются гипсохромным сдвигом максимума поглощения гемоглобина в области полосы Soret и повышением оптической плотности образцов, а фотомодификация смеси эритроциты — МГ с азидом натрия способствует батохромному сдвигу максимума поглощения растворов гемоглобина.

Подобные разнонаправленные изменения физико-химических характеристик исследуемых систем в присутствии NaN_3 могут быть связаны, в частности, не только с его способностью тушить синглетный кислород, но и с возможными взаимодействиями (в темновых условиях и при облучении) аниона азиды и его радикальных производных с катионами МГ и железа гема, компонентами клеточных мембран.

1. Taldaev A., Terekhov R., Nikitin I., Melnik E., Kuzina V., Klochko M., Reshetov I., Shiryaev A., Loschenov V., Ramenskaya G. Methylene blue in anticancer photodynamic therapy: systematic review of preclinical studies // *Front. Pharmacol.* 2023. Vol. 14. doi: 10.3389/fphar.2023.1264961.

2. Bancirova M. Sodium azide as a specific quencher of singlet oxygen during chemiluminescent detection by luminol and Cypridina luciferin analogues // *Luminescence*. 2011. Vol. 26. № 6. P. 685—688.

**СПОНСОРЫ
СИМПОЗИУМА**



ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МИКРОНИЗИРОВАННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, МОДИФИКАТОРОВ

- Инъекционные смолы и расширяющиеся пены для гидроизоляции, укрепления фундаментов и стабилизации грунтов.
- Абразивостойкие защитные покрытия высокого класса (напольные покрытия, облицовка резервуаров, труб и т.д.)
- Мастики для гидроизоляции кровель и подземных сооружений, жидкие теплоизоляционные покрытия с высоким ожоговым порогом соприкосновения с горячей поверхностью.
- Противокоррозионные, химстойкие покрытия по металлу и железобетону.
- Антибактериальные покрытия, биоциды, стимуляторы роста.
- Связующие для камня, клеи, герметики, составы для изготовления матриц и форм.
- Полиуретановые герметики.
- Анкерные составы.
- Гидрофобизаторы.
- Микронизированные наполнители, преполимеры, другие специальные материалы.



Санкт-Петербург, ул. Народная, 33/1,
ТК Штрих-Код, 3 этаж



Ленинградская обл., Тосненский р-н,
пгт. Рябово, ул. Дорожная, 3



www.gkn.su



info@gkn.su



+7 (800) 200 85 42





MP Biomedicals – международная компания со штаб-квартирой в США (г. Санта-Ана, штат Калифорния), является признанным лидером в области производства широкого спектра химических реактивов для разных направлений исследований.

Компания стремится предоставлять ученым и исследователям инновационные и высокопроизводительные инструменты в сочетании с превосходным обслуживанием, чтобы помочь им в их поисках открытий и, таким образом, воплотить мечту о лучшей жизни в реальность.

Компания ООО «МПБА диагностика» является дочерним предприятием MP Biomedicals и предлагает более 50 000 наименований реактивов для проведения исследований в области биохимии, иммунологии, биотехнологии, а также лабораторное оборудование и сопутствующую продукцию.

Наша продукция

БИОХИМИЯ:

- Антибиотики
- Буферные растворы
- Соли, кислоты и основания
- Ферменты, их субстраты и ингибиторы
- Аминокислоты, пептиды, белки
- ПАВ, детергенты

АДСОРБЕНТЫ:

- Оксид алюминия
- Силикагель

ХИМИКАТЫ:

- Органика
- Неорганика
- Кислоты и основания
- Растворители

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ:

- Гомогенизаторы FastPrep-24 5G и FastPrep-96
- Прибор для выделения нуклеиновых кислот MPure-32

109147, Россия
Москва, Марксистская ул, дом № 3,
строение 2, офис 2.1.20/2
Tel.: +7 495 604 1344
www.mpbio.com



ПИГМЕНТ

ХОЛДИНГ

«Пигмент» является родоначальником лакокрасочной индустрии России – это старейшее предприятие по промышленному производству красок, первые заводы появились еще в начале 19 века.

Более 185 лет компания создает и выпускает краски, лаки, эмали, полимерные смолы и другие лакокрасочные изделия различного назначения.

«Пигмент-холдинг» занимает одно из ведущих мест среди крупнейших производителей защитных антикоррозионных покрытий для промышленности.

www.pigment.ru



NP COUNTER

РОССИЙСКИЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЧИСЛЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

NP COUNTER (ООО «НП ВИЖН», Россия) измеряет численную концентрацию наночастиц в жидких средах прямым методом. В основе его работы лежит принцип ультрамикроскопии, позволяющий визуализировать наночастицы, диспергированные в жидкости. Процесс измерения занимает несколько минут, не требует дорогостоящих расходных материалов и имеет высокую точность и воспроизводимость результатов.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ:

- СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ○
- КОЛЛОИДНОЕ ЗОЛОТО И СЕРЕБРО ○
- КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ
(ВОДЫ, ТОПЛИВ, МАСЕЛ) ○
- ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФИЛЬТРОВ ○
- ДЕГРАДАЦИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ○
 - КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ○
 - МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ○
- ЭКЗОСОМЫ (ВНЕКЛЕТОЧНЫЕ ВЕЗИКУЛЫ) ○
 - НАНОАЛМАЗЫ ○
 - КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА ○
- БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ ЧЕЛОВЕКА ○
 - МИКРОПЛАСТИК ○
 - УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ○

ЦЕМЕНТ **и его применение**

Журнал «ЦЕМЕНТ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ» - ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОТРАСЛЕВОЕ РУССКОЯЗЫЧНОЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ИЗДАНИЕ (ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД В ПЕЧАТНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ВЕРСИЯХ, РАСПРОСТРАНЯЕТСЯ НА ТЕРРИТОРИИ РОССИИ, В СТРАНАХ СНГ И ЗА РУБЕЖОМ), ИМЕЕТ КВАРТИЛЬ К2. ВОЗМОЖНО ОФОРМЛЕНИЕ ПОДПИСКИ НА ЕЖЕНЕДЕЛЬНУЮ НОВОСТНУЮ РАССЫЛКУ СВЕЖЕЙ ИНФОРМАЦИИ.

Журнал тесно сотрудничает с цементными холдингами и заводами, производителями оборудования, изготовителями бетонов, сухих строительных смесей и другими пользователями цемента, научными и проектными институтами, высшими учебными заведениями. Полностью освещает все вопросы, касающиеся изучения синтеза алюмосиликатных материалов и возможности их использования в производстве цемента, вяжущих материалов, связующих, тампонажных смесей, бетонов со специальными защитными свойствами, и других материалов для дорожного строительства, производства конструкционных материалов, нефтедобычи и др.

Журнал «ЦЕМЕНТ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ» входит в перечень рецензируемых изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук/доктора наук по специальностям:

2.1.5 Строительные материалы и изделия;

2.5.21 Машины, агрегаты и технологические процессы;

2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Журнал работает для промышленности уже 123 года, сохраняя свою актуальность и поддерживая диалог с читателями, постоянно расширяет свои связи с производителями материалов и производственного, аналитического и испытательного оборудования, сотрудничает с крупнейшими мировыми научными и техническими центрами.

Журнал проводит одну из крупнейших в мире международных конференций по цементу – ПЕТРОЦЕМ, традиционно собирая в Санкт-Петербурге профессионалов цементной отрасли, сотрудников ведущих машиностроительных и проектных компаний, сервисных и сбытовых структур, аналитиков и представителей научного сообщества России и мира. К конференции дополнительно выпускается специальная англоязычная версия журнала.

Сайт журнала «ЦЕМЕНТ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ» www.jcement.ru – это информационный портал, который отражает самые свежие новости отрасли, позволяет ознакомиться с опубликованными результатами исследований, технологиями производства и применения материалов, статистическими данными промышленности.

Редакция журнала приглашает к сотрудничеству специалистов в качестве читателей, авторов и рецензентов

**АВТОРСКИЙ
УКАЗАТЕЛЬ**

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

В

Blotskaya E.A.195

С

Charykov N.A.195

Г

Gerasimova L.V.195

К

Keskinov V.A.195

Kulenova N.A.195

Kuznetsov V.V.195

М

Musaev Kh.B.200

Р

Parmonov A.B.200

Р

Ruzimuradov O.N.200

С

Sultonov K.N.200

А

Абдулагатов А.И.48, 137

Абдулагатов И.М.48, 137

Абдурахманов М.Г.93

Абиев Р.Ш.39, 163

Абукаев А.Ф.99

Агафонов А.В.21, 118

Александрова Г.П.175

Алексеев А.А.94

Алексеев В.А.60

Алексеев Р.С.95

Алексеева О.В.118

Алексеев С.Г.96

Алешкевич Н.А.107

Аликин М.Б.128

Аликина Ю.А.40, 49, 94

Алиханов Н.М-Р.93

Алмаев Б.Ф.176

Алферов В.А.72

Аникеев С.Г.115

Анохина П.В.130

Антонец А.А.98

Антонец К.С.148

Антропова Т.В.48, 128, 150, 169

Анфимова И.Н.48, 135, 150, 169

Артамонова О.В.87

Артемьев Г.Д.67

Артюхов В.Г.60, 85, 197, 228

Артюшин С.В.177

Арутюнян А.В.158

Ахьямова А.Ф.99

Ахметова А.И.41

Б

Бабешкин К.А.133

Бабынин Э.В.66

Багров И.В.86

Бадеева Е.К.66

Бадмаева С.В.161

Базунова М.В.176, 191, 201, 217

Балабанов С.В.99

Балабанова Е.А.99

Баньковская И.Б.12, 178

Барайшук С.М.115

Баранин С.В.207

Бастриков Р.М.100, 144

Бахметьев В.В.81

Башлыкова Л.А.42

Беззубов С.И.123

Беззубова Е.А.143

Безносик Т.В.74

Белов Д.А.44

Беловежец Л.А.175

Белоусова О.Л.102, 163

Бельчинская Л.И.220

Беляева К.А.46

Беспрозванных Н.В.53

Билида Е.Ю.133

Блинов А.В.12, 177

Блинова М.А.26, 102

Богомолова Е.В.24

Бойко А.А.179, 205

Бондарев А.Г.156

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Бондарь Е.....	104
Борзова Д.В.	147
Борисенкова А.А.....	45, 63, 158
Борисова Н.Е.	88
Брагина Н.А.....	78
Бразовская Е.Ю.....	46, 49, 109
Бубнов Ю.Н.....	207
Быкова Е.Н.	105
Быстревский И.Д.	111

В

Вавринчук К.С.	199
Вакуленко М.В.....	12, 177
Валова М.С.....	160
Вальков В.И.....	115
Варьян И.А.	47
Васенева И.Н.....	199
Васькевич В.В.	107
Вахрушев Н.Е.....	181
Ветчинников М.П.	182, 188
Вилачева Ю.Ю.....	84
Вишневская Т.А.....	185
Владимирова Е.В.	49
Власенко А.Б.	183
Власов Д.Ю.	112
Возняковский А.А.	22, 105
Возняковский А.П.	22, 105
Волкова Е.Н.....	213
Волобуева А.С.....	185
Волошина А.Д.....	68
Волчкова Е.В.....	151
Волынкин В.А.	69
Вонсович Н.В.....	225
Ворошилкина К.М.....	98
Вострикова В.Д.....	109
Вохидова Н.Р.....	118
Вошиков В.И.....	24, 34
Вылегжанина М.Э.....	32
Вьялкин А.А.....	211

Г

Гаврилова Д.А.	149
Гаврилова М.А.....	149
Гаджимурадов С.Г.....	48
Гайшун В.Е.....	107, 110, 126, 153, 155
Галиаскарова М.Р.	144
Галушко А.С.....	57
Гатина Э.Н.....	111
Гафурова М.Н.	137
Гвозденко А.А.....	12, 177

Гирсова М.А.....	48, 150
Глазунова В.А.	64
Глебова И.Б.	24, 34, 112, 143
Голик А.Б.....	12, 177
Головина А.А.	212
Головина Г.Ф.....	48
Головчан А.В.....	115
Голубев Н.В.....	182
Голубева Н.К.....	113
Голубева О.Ю.....	40, 46, 49, 94
Гончарова С.С.	60, 85
Горбачев С.А.....	114
Гофман И.В.	105
Гречишников Н.В.	206
Гриншпан Д.Д.....	74, 120
Гришина Е.П.	21
Губанова Н.Н.....	57
Гулина Л.Б.....	51
Гурбанович А.В.	115
Гусева А.С.	204
Гутник И.В.	72
Гюлахмедов Р.Р.....	93

Д

Дабижа О.Н.	52
Давыдова Г.А.	82, 151, 162
Данилин Л.М.....	62
Данилова-Третьяк С.М.....	31
Данилович Д.П.....	128, 135
Деенкова А.Ю.	203
Демидов В.Н.....	24, 112, 170
Демин А.М.....	160
Дмитриева Е.	104
Добринская М.Н.	96, 224
Додина Е.П.	116
Долгин А.С.	99, 185
Долженко В.Д.....	76
Долматов В.Ю.....	26, 60, 102
Дресвянников А.Ф.....	193
Дробышевская Н.Е.	179, 205
Дубовицкая В.И.	213
Дубров Е.Н.	117
Дякин П.В.....	186

Е

Евдокимов Ю.М.....	187
Евдокимова А.В.	118
Евдокимова Е.Н.	119
Евсеева Л.Е.....	31
Евстигнеева Н.П.....	224

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Евстропьев С.К.	86, 149
Езубец А.П.	225
Епимахов В.Н.	60
Еременко И.Л.	30, 80, 134
Ермакова А.В.	42
Еропкин М.Ю.	45
Ершов Д.С.	53
Естрапов А.А.	44
Ефимов Н.Н.	133

Ж

Жданова К.А.	78
Жижель П.Е.	120
Жиренкина Н.В.	100, 121, 144
Журавлев И.А.	77

З

Завгородний А.С.	123
Зайцева Н.В.	165
Залесский В.Г.	165
Замятин А.В.	160
Зверева М.В.	54
Звонарев А.Н.	61
Звягина Д.В.	158
Здравков А.В.	179, 205
Зеленина Е.В.	56
Зеленихин П.В.	140
Зинина Э.М.	182, 188
Зиятдинова М.З.	182, 188
Змитриченко Ю.Г.	149, 150
Зуев В.В.	114
Зуев Ю.Ф.	60
Зыкова П.Д.	81

И

Ибраимова С.	104
Иванин С.Н.	69
Иванов А.Г.	117
Иванов Д.А.	99
Иванова А.Г.	24, 57, 143
Игнатьева А.В.	193
Изможерова Н.В.	96, 224
Ильичева А.А.	181
Илюхин А.Б.	133
Исаев А.Б.	136
Исаева У.	104

К

Кадиев М.В.	189
Калеева В.В.	191
Калле П.	123
Каманина О.А.	147
Караваева А.В.	86
Карманов А.П.	42, 58, 124
Карпова Е.А.	54
Карпова С.Г.	116, 167
Карпюк П.В.	156
Карташов В.В.	121
Касьяненко Н.А.	24, 26, 170
Кашфразьева Л.И.	193
Кижняев В.Н.	66
Кимленко И.М.	74, 126
Клементьев С.В.	139
Клюшев Ф.К.	128
Кнотько А.В.	82, 141
Кобелев А.В.	139
Коваленко А.С.	130, 213
Коваленко Д.Л.	107, 153, 155
Ковальчук Н.А.	131
Кожухарь В.Ю.	76
Козинская Л.К.	219
Коловертнов Д.В.	12, 178
Комогорцева М.В.	52
Кондратенко Ю.А.	28, 34
Кондратьев М.С.	60, 85
Коновалов А.А.	181
Коновалова Н.И.	45
Конон М.Ю.	128, 135
Коптелова Л.А.	131
Коржик М.В.	156
Королева К.В.	197
Коротеев П.С.	133
Корпусова Е.И.	203
Косенок Я.А.	110, 126
Кост О.А.	41
Котова К.С.	87
Кохан М.М.	224
Кочева Л.С.	42, 58, 124
Кочина Т.А.	28, 34, 60, 113, 119, 148
Кошенскова К.А.	134
Красильникова Л.Н.	60
Красин И.А.	57
Краснов К.А.	112
Крехова Ф.М.	35
Кудряшова Ю.С.	163
Кузнецов А.С.	76
Кузнецов С.А.	29
Кузьмин В.Г.	110

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Кузьмина Л.Г.	123
Куриленко Л.Н.	48, 53, 150
Курьяков В.Н.	196
Кучаева С.К.	53
Кучина В.А.	63

Л

Лавлинская М.С.	60, 77, 85
Лаврова Д.Г.	61
Лаврова М.К.	135
Лаппо Д.Д.	72
Ларионов Л.П.	96, 224
Лебедев А.С.	110
Лебедев И.	104
Лебедева О.Е.	211
Легкий Ф.В.	199
Лёзов Д.В.	148
Лезова О.С.	57
Лелекова Д.Е.	156
Ливанцов М.В.	207
Ливанцова Л.И.	207
Луговицкая Т.Н.	62, 172
Луканина Ю.К.	158
Луценко И.А.	30, 80, 134
Лушников С.Г.	165
Лыга Р.И.	64
Лысенко Ю.А.	197, 228
Лютотова Ж.Б.	45, 63, 158

М

Магомедова А.Г.	136
Максумова А.М.	137
Мальцева Н.А.	64
Мальцева Н.В.	185
Манин Ю.А.	110
Мануковская В.Е.	220
Маркин В.С.	167
Маркова М.А.	45, 63, 158
Маркова У.О.	35
Мартаков И.С.	199
Махмутова Л.И.	66
Машковцев М.А.	100, 144
Мезенцева Л.П.	131
Мелесова М.А.	35
Мельников А.П.	99
Мельничук Н.А.	88
Меркушева С.С.	117
Мечинский В.А.	156
Мешковский И.К.	86
Мещева Д.А.	35

Мещеряков А.В.	187
Милаева Е.Р.	88, 98
Миндубаев А.З.	66, 139
Минзанова С.Т.	66, 139
Минин А.С.	160
Мирхамитова Д.Х.	219
Митюк В.И.	115
Михайлина Н.А.	206
Михайлов В.И.	199
Михаленко И.И.	181
Михальчук В.М.	64
Мостовая О.А.	66, 68, 171
Музаффаров Ж.М.	166
Мухтубаев А.Б.	86
Мыльникова А.Ю.	112
Мякин С.В.	163, 169
Мясников И.Ю.	67

Н

Набутова К.В.	201
Назаров А.А.	88, 98
Назарова А.А.	140
Наквасина М.А.	203
Намятова К.В.	76
Нгуен Ван Чи.	34
Нгуен Тиен Вонг.	107
Нгуен Туан Ань.	107
Неверовская А.Ю.	22
Неизвестная С.В.	109
Нижников А.А.	148
Низов Е.Р.	35
Никитина М.Г.	204
Никитюк Ю.В.	153, 155
Николаев А.М.	130, 143, 213
Николаева К.В.	31
Николаева О.Ф.	64
Новиков А.П.	67
Новиков М.М.	162
Новикова О.П.	207

О

Одинаева А.Т.	141
Озерова А.И.	182
Ольхов А.А.	79, 116, 167
Омаров Ш.О.	46
Орлова М.И.	112
Оруджев Ф.Ф.	136, 145, 189
Осипов А.В.	131
Оськин П.В.	72

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

П	С
Падалко А.Г.206	Савельев Г.К. 148
Падня П.Л.68, 140, 171	Савицкая Т.А. 72, 74, 120, 126
Панова Г.Г.26, 57, 213	Саратовский А.С. 135, 149, 150
Папезук М.В.69	Сафонов А.В. 67
Парих К.А.40	Селезнева Л.Д. 209
Пастон С.В.24	Селимов Д.А. 145
Пахомова Т.Б.24	Семенова В.В. 151
Пенькова О.И.206	Семенова Е.А. 128, 135
Пермикин В.В.224	Семешкина Д.Д. 76
Петров К.А.68	Семченко А.В. 110, 153, 155
Петрова Е.В.193	Сенчик К.Ю. 150
Пивинский Ю.Е.186	Сергеева Н.М. 210
Подденежный Е.Н.179, 205	Сигаев В.Н. 182, 188
Подзорова Л.И.181, 206	Сидоренко А.Ю. 46
Подзорова М.В.71, 158	Сидский В.В. 153, 155
Подсосонная А.Д.142	Синельщикова О.Ю. 53
Полежаева В.Д.76	Синявина Н.Г. 213
Полетаев К.А.34, 143	Ситников П.А. 199
Поливода Д.О.100, 121, 144	Славчева Г.С. 87
Понаморева О.Н.72	Смальченко Д.Е. 211
Попов А.А.47, 79, 209	Смешко А.В. 60
Попова Е.В.41	Смолин Н.Ю. 212
Попугаев А.В.158	Смылова В.Г. 156
Прищенко А.А.207	Снятков И.В. 56
Проскурин В.А.162	Собин Ф.В. 76
Просмыцкая Ю.С.72	Собина А.Н. 76
Прохоров В.Ю.187	Соколов Г.С. 34
Пугачёва С.А.188	Солдатов В.С. 225
Пулина Н.А.76	Сорокин А.В. 60, 77, 85
Пыров М.С.206	Соромотин В.Н. 147
<hr/>	
Р	Т
Рабданова А.А.145	Тагильцева Н.О. 128
Раскоша О.В.42, 124	Тананаев И.Г. 215
Рау Д.В.82, 151, 162	Тарасова Н.А. 100
Рачкова Н.Г.58	Терегулов Т.Б. 217
Редько Ю.А.85	Теренин В.И. 95
Рогожников Д.А.62	Терентьев В.В. 61
Рожков С.С.31	
Рожкова Н.Н.31	
Романенко М.Н.148	
Руденко Д.В.26	
Рузимурадов О.Н.166	
Рулев И.И.99	
Русских Д.В.187	
Рыбочкин П.В.147	
Рыжков В.М.110	

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Тертышная Ю.В.	71, 78, 116, 158
Тимошкин А.Ю.	123
Титков В.В.	218
Титова А.В.	45, 63, 158
Тихомирова В.Е.	41
Тишин Д.С.	96, 160
Ткаченко Т.М.	115
Толстой В.П.	51
Томина Е.В.	220
Торлопов М.А.	199
Трегубова А.О.	222
Тюбаева П.М.	47, 79
Тюленкова О.И.	110
Тюрнина З.Г.	99
Тюрнина Н.Г.	99
Тюшняков М.И.	144

У

Уварова М.А.	80
Уймин М.А.	160
Улашова С.З.	219
Ульянова Н.Ю.	49
Устабаев П.Ш.	81
Ухинова М.В.	161

Ф

Фадеева И.В.	82, 151, 162
Файзуллин Д.А.	60
Фараджев Ш.П.	93
Федоренко Н.Ю.	102, 142, 163
Федорова Е.А.	82
Федосимова А.	104
Фоменко Ю.А.	84, 143
Фролова В.М.	160

Х

Халаман В.В.	34
Халимонюк Т.В.	46
Халипов А.В.	165
Хамидов А.М.	166
Хамидов М.А.	137
Хамова Т.В.	26, 102, 213
Хан О.И.	167
Ханхасаева С.Ц.	161
Хижняков Р.Р.	63
Химич Н.Н.	179, 205
Хитева Т.В.	54
Ходосова Н.А.	220

Холявка М.Г.	60, 85
Хомутинникова Л.Л.	86
Хомяков Ю.В.	213
Хонина Т.Г.	33, 61, 96, 160, 224
Хохлова О.Н.	222

Ц

Цветкова И.Н.	24
Цыганкова Н.Г.	120
Цыганова Т.А.	169

Ч

Чабак И.Е.	64
Черобыло С.А.	162
Черемисина О.А.	185
Чупахин О.Н.	33
Чураков А.В.	123
Чуркина А.В.	56
Чурсанова Е.Н.	203

Ш

Шадрина Е.В.	61, 224
Шамова О.В.	49
Шапошникова Л.М.	58
Шаройко В.В.	24
Шатица М.П.	170
Шаченкова Л.Н.	225
Шведова М.А.	87
Шелоник М.А.	227
Шестых В.А.	203
Шибабиев И.Э.	68, 171
Шибаета В.Д.	118
Шигапова Л.А.	228
Шилова О.А.	26, 34, 52, 57, 60, 110, 112, 130, 143, 153, 155, 213
Шиловских Э.Э.	51
Шиманская А.Н.	142
Шипенок К.М.	172
Шиповская А.Б.	172
Шишкина А.С.	86
Шишов А.Ю.	35
Шонгалова А.	104
Шуайбов А.О.	145
Шурпик Д.Н.	66
Шутков И.А.	88

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Щ	Я
Щавелева Е.Н.72	Яковлев Р.Ю. 26
	Яковлева А.А. 130
	Яковский Д.С. 151
	Яминский И.В. 41
	Яхина Г.С. 201

**Сборник тезисов докладов
Третьего международного симпозиума
«Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства»**

Оригинал-макет подготовлен ИХС РАН
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Компьютерная верстка и оформление: Федоренко Н.Ю., Белоусова О.Л.

Подписано в печать 05.06.2024 г.
Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 29,5. Тираж 250 экз.
Заказ № 6359.

Отпечатано с готового оригинал-макета заказчика
в ООО «Издательство “ЛЕМА”»
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д.28
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74
e-mail: izd_lemma@mail.ru
<http://www.lemaprint.ru>

