

МАТЕРИАЛЫ

XXII Международной научно-практической
конференции студентов и молодых ученых

**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ**

ТОМ 1

ХХТ-2021

17–20 мая 2021 года, г. Томск

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

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Том 1

Материалы
XXII Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 125-летию со дня основания
Томского политехнического университета

17–20 мая 2021 г.

Томск 2021

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

Химия и химическая технология в XXI веке : материалы
Х46 XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2021 г.). В 2 томах. Том 1 / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – 386 с.

ISBN 978-5-4387-0995-4 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-0994-7

В сборнике представлены материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. В материалах сборника обсуждаются современные проблемы химии и химической технологии. Большое внимание уделено исследованиям в области промышленного оборудования химических технологий. Значительная часть докладов посвящена синтезу новых материалов. Рассмотрены современные подходы для моделирования процессов подготовки и переработки углеводородного сырья, применяемые как в образовательных процессах, так и при проектировании промышленных объектов. Приведены материалы, описывающие разработки молодых ученых для борьбы с коронавирусом SARS-CoV-2.

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0

Оргкомитет
конференции:

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

ISBN 978-5-4387-0995-4 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-0994-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	19
Development of a generic drug	19
<i>Bohumil Kratochvil</i>	
Проблемы неорганической химии XX и XXI века (научное наследие Александра Петровича Ильина)	19
<i>А.А. Громов, А.В. Мостовщиков</i>	
ОТКРЫТАЯ ЛЕКЦИЯ.....	22
Спектроскопия ядерного магнитного резонанса в структурных исследованиях биомакромолекул на примере природных углеводов	22
<i>Ф.В. Тоукач</i>	
СЕКЦИЯ 1 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....	24
Transparent MgAl ₂ O ₄ Spinel Fabricated Utilizing a Spark Plasma Sintering Furnace and LiF	24
<i>F. Marais, D. Whitefield, I. Sigalas, J.H. Potgieter</i>	
Аддитивные методы получения мультиматериалов	24
<i>А.Ю. Наливайко, А.А. Громов</i>	
Исследование и сравнение свойств ионообменных смол TOKEM 803 АК, BioRad AG 1-x8 и Purolite CGA 200x8	26
<i>В.Г. Аббязова, А.В. Борзова, А.Ю. Енизеркина, Р.Г. Абдуллоев, Е.В. Черноокая</i>	
Подготовка препарата ²²⁸ Th к длительному и безопасному хранению	27
<i>Р.Г. Абдуллоев, И.Л. Буткалюк, П.С. Буткалюк, Ю.В. Муравьева</i>	
Фотохимическое осаждение сульфидов индия из водных растворов	28
<i>А.Т. Азизова</i>	
Влияние природы органического реагента на удельную поверхность ферритов, синтезированных золь-гель методом с автогорением	29
<i>Г.Р. Азимова</i>	
Особенности получения технической керамики на основе анортита и цельзиана для производства трассеров	31
<i>И.М. Акимов</i>	
Изучение влияния наноалмазов на транспортные свойства системы LiClO ₄ -C	32
<i>Д.В. Алексеев</i>	
Исследование модельных топливосодержащих материалов АЭС «Фукусима-Дайичи» под воздействием разрушающих факторов	33
<i>Е.А. Безднякова, О.В. Мурасова, С.С. Погляд, О.С. Дмитриева, В.А. Сивкова, А.Р. Замалтдинова, Д.М. Яндаев, А.А. Колобова, В.А. Болдаков, М.И. Хамдеев</i>	
Плазменная утилизация угольного шлака	34
<i>Ж. Болатова, А.В. Филимоненко</i>	
Исследование возможности выделения и очистки ⁹⁹ Mo с использованием сорбента Purolite MTS9500	36
<i>А.В. Борзова, В.Г. Аббязова, А.Ю. Енизеркина, Р.Г. Абдуллоев, Е.В. Черноокая</i>	

Получение нанопластин и нанопризм серебра восстановлением полиолами его солей с модифицированной карбоновой кислотой	37
<i>Т.А. Борисенко, А.М. Воробьев</i>	
Боросиликатная эмаль с высокими показателями химической стойкости покрытия и растекаемости фритты	38
<i>В.Ю. Боровой</i>	
Фотопотенциал в оксиде Ag(I), анодно сформированном на сплавах системы Ag–Zn	39
<i>М.Ю. Бочарникова, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский</i>	
Анализ зависимости выхода осадка оксида кремния от водородного показателя раствора при обработке гексафторсиликата аммония раствором аммиака	41
<i>Д.В. Брянкин, А.А. Смороков</i>	
Исследование свойств алюмоциркониевой керамики	42
<i>Д.А. Быстрицкая, О.Ю. Задорожная, М.Д. Малиновская</i>	
Спекание и свойства низкотемпературной керамики на основе $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с эвтектической добавкой в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	43
<i>Д.И. Вершинин, И.Н. Хусаинов, Ю.А. Пономарева</i>	
Производство периклазоуглеродистых бетонов для футеровки сталеразливочных ковшей	44
<i>А.М. Волгутов, А.Р. Хафизова</i>	
Сорбционное концентрирование ионов Pb (II) на химически модифицированном бемите в присутствии катионов кальция	46
<i>Е.А. Ворончихина</i>	
Особенности микроструктуры координационного сульфидного соединения ZnIn	47
<i>М.А. Дауренбек</i>	
Регулирование морфологических параметров и оптических характеристик допированных хромом наночастиц гидроксиапатита путем направленного изменения процессов их формирования	48
<i>Н.Д. Демидова, А.В. Садецкая, Е.А. Сюзкалова, Н.П. Бобрышева, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская</i>	
Люминесцентные комплексы меди (I) на основе арсиновых лигандов	49
<i>Я.В. Демьянов</i>	
Определение содержания редкоземельных элементов в золошлаковых отходах	50
<i>М.А. Дзик</i>	
Получение перовскитоподобной добавки для цементных систем	52
<i>М.О. Дударева, В.А. Полянский</i>	
Активация гидратированной цементной суспензии в вертикальной бисерной мельнице	53
<i>Е.С. Егоров</i>	
Изучение условий получения и свойств сложных оксидных соединений на основе ферритов переходных элементов	54
<i>М.А. Егорова</i>	
Изучение свойств цемента с различными минеральными добавками в присутствии гиперпластификатора	56
<i>Д.С. Жаворонков</i>	
Влияние высаливателей на экстракционные свойства урана и плутония	57
<i>Н.А. Журавлев, И.В. Распутин, В.А. Карелин</i>	
Электроэрозионное диспергирование порошков железа	58
<i>А.С. Зотов</i>	
Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов лантанидов (III) с 1-(1Н-бензимидазол-1ил-метил)-1Н-бензотриазолом	59
<i>Е.А. Иванова, К.С. Смирнова</i>	

Исследование смачиваемости поверхности твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ металлическим In 61 <i>Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин, М.С. Плеханов</i>	61
Выделение галлия и германия из углеродсодержащих отходов алюминиевого производства 62 <i>Я.В. Казанцев</i>	62
Керамические силикатные материалы для регенерации костной ткани 63 <i>М.Р. Каймонов</i>	63
Получение нанокомпозитов CuO/CeO_2 методом растворного горения и их каталитическая активность для низкотемпературного окисления CO 64 <i>Т.Ш. Кам</i>	64
Установление взаимосвязи между морфологией наночастиц оксида кобальта и электрохимическими свойствами анодных материалов для металл-ионных аккумуляторов на их основе 65 <i>М.А. Каменский, А.И. Выприцкая, Л.А. Восканян</i>	65
Получение соединения $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ твердофазным синтезом и выращивание его кристалла 67 <i>М.Р. Кастюк</i>	67
Термодинамика процесса формирования карбонатных комплексов лантаноидов 68 <i>Р.Р. Кашурин</i>	68
Улучшение качества плавленного глинозема термообработкой в смеси с фторидом алюминия 70 <i>А.Д. Киселёв, Л.Н. Малютин</i>	70
Влияние толщины газоплотного слоя на кислородную проницаемость микротрубчатых мембран на основе нестехиометрических оксидов 71 <i>И.В. Ковалев, А.М. Воробьев</i>	71
Изучение изменения фазового состава имитаторов обломков ядерного топлива АЭС «Фукусима-Дайити» в условиях, определяющих ускоренное старение 72 <i>А.А. Колобова, С.В. Томилин, Д.М. Яндаев, М.Г. Дмитриев, Е.А. Безднякова, С.С. Погляд, О.С. Дмитриева</i>	72
Взаимосвязь морфологических и структурных параметров и фотолюминесцентных и фотокаталитических свойств наночастиц Tb-SnO_2 73 <i>Д.С. Колоколов, А.С. Фомкина, Н.П. Бобрышева, М.А. Вознесенский, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская</i>	73
Микротвердость двухфазных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ с различным содержанием SiO_2 74 <i>М.Ю. Конон</i>	74
Спектральные характеристики цинкборатного стекла, легированного кобальтом 76 <i>И.М. Кроль, И.Г. Сергун</i>	76
Влияние пластификаторов на свойства портландцемента 77 <i>А.В. Кузнецов, Е.А. Дмитриева</i>	77
Влияние аминокислот на фазовый состав карбоната кальция в желчи 78 <i>С.С. Леончук</i>	78
Влияние УНТ на фазовый состав композитов на основе ZrO_2 , спеченных разными методами 79 <i>Цзин Ли, А.А. Леонов</i>	79
Исследование влияния условий спекания на электропроводность твердых электролитов в системе $\text{Li}_{7-x-3y} \text{Al}_y \text{La}_3 \text{Zr}_{2-x} \text{Ta}_x \text{O}_{12}$ 81 <i>Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина</i>	81
Кислоторастворимый тампонажный раствор 82 <i>Л.А. Магадова, З.А. Шидгинов, А.А. Стефанцев, А.А. Филатов</i>	82
Исследование структуры и термической стабильности серебро-замещенного гидроксиапатита, полученного методом механохимического синтеза 84 <i>С.В. Макарова, Д.Д. Исаяев</i>	84

Применение аквагидроксаминатных комплексов в процессах синтеза МОХ-топлива	85
<i>М.С. Малышев, В.А. Карелин</i>	
Влияние добавок на свойства плавленного глинозема	86
<i>Л.Н. Малютин, А.Д. Киселев</i>	
Исследование взаимодействия иридия с тетрафторброматами щелочных металлов	87
<i>А.М. Маматова</i>	
Взаимосвязь морфологических параметров и функциональных свойств допированных европием наночастицах бемита	88
<i>А.А. Маркарян, Д.С. Колоколов, И.Е. Колесников, М.Г. Осмоловский, Н.П. Бобрышева, М.А. Вознесенский, О.М. Осмоловская</i>	
Физико-химические основы ресурсосберегающей технологии получения аморфного диоксида кремния из техногенного сырья	89
<i>И.С. Медянкина</i>	
Природа фотохромных превращений в растворах дисульфида (S ₂ COEt) ₂ и комплекса Ni(S ₂ COEt) ₂	90
<i>А.В. Михайлис</i>	
Исследование возможности применения микродобавок тиосульфата натрия при кристаллизации коксохимического сульфата аммония с целью улучшения качества товарного продукта	92
<i>Н.В. Моисеенко</i>	
Изготовление и исследование модельных образцов топливосодержащих материалов АЭС «Фукусима-Дайити»	93
<i>О.В. Мурасова, Е.А. Безднякова, С.С. Погляд, О.С. Дмитриева, В.А. Ефимов, М.Г. Дмитриев, К.О. Копанева, Д.М. Яндаев</i>	
Аналитическое описание и расчет удельной электропроводности расплавов смесей LiF + NaF	94
<i>А.С. Никитина</i>	
Керамический материал на основе легированного гидроксиапатита	96
<i>О.О. Николаева, Н.М. Балтабаева, Н.А. Романенкова, О.Г. Семакова</i>	
Наночастицы диоксида олова различной морфологии как перспективные катализаторы процессов фотодеградации органических красителей	97
<i>В.Д. Никонова, Д.С. Колоколов, М.Г. Осмоловский, Н.П. Бобрышева, М.А. Вознесенский, О.М. Осмоловская</i>	
Влияние барийсодержащей добавки на физико-механические свойства цемента	98
<i>Н.В. Новиков</i>	
Влияние соотношения Ag/Cu на особенности химического взаимодействия стеклообразующей системы Ag ₂ Se–Cu ₂ Se–Sb ₂ Se ₃ –GeSe ₂	99
<i>С.Д. Павлюк</i>	
Синтез цеолитсодержащих материалов и исследование их свойств	101
<i>М.О. Патз</i>	
Оценка термической совместимости германофосфата лития с титанатом лития	102
<i>С.В. Першина</i>	
Использование подложек различной морфологии для исследования структуры сверхтонких плёнок оксидов металлов	103
<i>Д.Е. Петухова</i>	
Люминесцентные гетеролептические комплексы меди(I) на основе хиральных фенантролинов	104
<i>М.Ю. Петюк, А.М. Агафонцев</i>	
Получение термодинамических характеристик сорбции иттербия и неодима на анионите Purolite A847	106
<i>М.А. Пономарева, Ю.А. Машукова, А.В. Ситко</i>	
Исследование рентгеноструктурных характеристик микро- и нанопорошков алюминия после СВЧ-воздействия	107
<i>Ю.С. Приходько, Д.Г. Токмакова, А.В. Мостовщиков, М.С. Сыртанов, И.В. Лаптев</i>	

Исследование взаимодействия серебра, иридия и родия с тетрафторброматом калия	108
<i>А.А. Путинцева</i>	
Исследование взаимодействия тетрафторбромата калия с благородными металлами	109
<i>К.А. Путинцева</i>	
Флокулянты в технологии осветления отработавшего ядерного топлива	111
<i>И.В. Распутин, Н.А. Журавлев, В.А. Карелин</i>	
Влияние состава смеси ферросиликоалюминия с маршалитом на выход β -SiAlON при азотировании в режиме горения	112
<i>А.А. Регер, К.А. Болгару</i>	
Нанесение вольфрамовых покрытий на молибденовую подложку	113
<i>И.И. Рудых</i>	
Проблема определения фосфат-ионов	115
<i>А.Ю. Рыбаченко</i>	
Влияние модифицирующих добавок на стеклообразование и кристаллизацию стекол стронцийалюмосиликатной системы	116
<i>И.А. Северенков, Е.В. Устюгова, Т.В. Зайчук</i>	
Модифицирование составов гипсовых формовочных смесей	117
<i>В.В. Северенкова, А.А. Анашкина, Д.В. Харитонов</i>	
Влияние размера пор стеклокомпозита на эффективность поглощения электромагнитного излучения крайневысокой частоты	118
<i>В.И. Семенова</i>	
Экстракционное извлечение уранилнитрата трибутилфосфатом в присутствии высаливателей	120
<i>З.С. Сидорова, В.А. Карелин</i>	
Использование минеральных сорбентов для очистки водных растворов от ионов тяжёлых металлов	121
<i>Н.С. Синько, Д.В. Мартемьянов</i>	
Очистка сточных вод от катионов металлов с применением материала на основе отходов птицепроизводства	122
<i>А.В. Ситко, Ю.А. Машукова, М.А. Пономарева</i>	
Повышение водостойкости пористого стеклокомпозита, полученного на основе жидкостекольной композиции	124
<i>К.В. Скирдин</i>	
Разработка и реализация нового подхода к получению и применению наночастиц гидроксиапатита с модифицированной поверхностью	125
<i>Е.А. Сяккалова, Н.Д. Демидова, А.В. Садецкая, М.Г. Осмоловский, Н.П. Бобрышева, М.А. Вознесенский, О.М. Осмоловская</i>	
Модифицирование алюмооксидного носителя для синтеза PMo(V) -катализаторов на основе ГПК структуры Кеггина	126
<i>В.В. Тимошкина, Н.В. Точилин, С.В. Юдинцев, Н.А. Виноградов, С.П. Веревкин, Ал.А. Пимерзин</i>	
Близкие к стехиометрическим кристаллы LiNbO_3 : В как перспективные материалы электронной техники	128
<i>Р.А. Титов, Н.В. Сидоров</i>	
Исследование влияния электронного облучения на дисперсные металлы методом дифференциального термического анализа	129
<i>Д.Г. Токмакова, Ю.С. Приходько, А.В. Мостовщиков, И.С. Егоров, И.В. Лаптев</i>	
Стойкость камня на основе сульфожелезистого клинкера в растворах сульфата и хлорида натрия	130
<i>Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко</i>	
Влияние состава расширяющегося цемента на стойкость камня при сульфатной агрессии	131
<i>Тхет Наинг Мьинт, Тхет Паинг Аунг</i>	

Исследование влияния вакуумирования шликера на основе кварцевого стекла на свойства изделий из кварцевой керамики	133
<i>М.С. Тычинская, А.А. Анашкина, Д.В. Харитонов</i>	
Особенности кристаллизации первично аморфной пленки Ag ₂ Se, полученной лазерной абляцией	134
<i>Т.Р. Фазлетдинов</i>	
Осаждение золота в виде фольги	135
<i>П.А. Хныкин</i>	
Фотолюминесценция ионов европия в сложных фторидных иттрий-алюминиевых матрицах	137
<i>А.П. Худяков</i>	
Извлечение редкоземельных металлов экстракционным методом в процессе переработки апатитового концентрата	138
<i>О.В. Черемисина, А.Т. Федоров</i>	
Удаление йода из технологического раствора в процессе получения радионуклида Мо-99	139
<i>Е.В. Черноокая, В.Г. Абязова, А.В. Борзова, А.Ю. Енизеркина, В.А. Сивкова, Р.Г. Абдуллоев</i>	
Пористые композитные гранулы на основе гидроксиапатита, волластонита и желатина для заполнения костных дефектов	140
<i>Е.С. Чиканова, А.П. Солоненко, А.Е. Шевченко, Г.Г. Дзюба</i>	
Анализ взаимодействия рутения с тетрафторброматом калия	142
<i>А.М. Шакимова</i>	
Получение металлического лития с помощью электролизера в инертной атмосфере	143
<i>П.В. Шишков</i>	
Сравнение свойств медь- и церий-модифицированного гидроксиапатита	144
<i>А.А. Шнайдемиллер</i>	
Анализ зависимости выхода осадка оксида кремния от pH среды	146
<i>М.Е. Шушпанова</i>	
Синтез гидроксокарбоната аммония-алюминия на основе гидратированного оксида алюминия	147
<i>К.А. Яковлев</i>	
Исследование кристаллизации гидрокарбонатов магния	148
<i>Е.А. Ярулина, В.С. Логунова, Л.В. Тарасова</i>	
СЕКЦИЯ 2 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....	150
Ингибиторы ферментов системы репарации ДНК в качестве противоопухолевых агентов	150
<i>К.П. Волчо, О.И. Лаврик, Н.Ф. Салахутдинов</i>	
Медицинская химия снотворных средств	150
<i>В.И. Павловский</i>	
Углеводные базы данных	151
<i>Ф.В. Тоукач</i>	
Мишень-ориентированный поиск ингибиторов вируса SARS-CoV-2	153
<i>О.И. Яровая, Д.Н. Щербаков, Н.Ф. Салахутдинов</i>	
Phytochemical screening and study of the physico-chemical properties of two Algerian plants	155
<i>Dr Adjal Fatima, Dhahoua Karima, Ait Bouabdallah Imane</i>	
Электрохимические методы генерации иодониевых илидов	155
<i>А.И. Александрова, Н.С. Антонкин, Ю.А. Власенко</i>	
Превращения тяжелой высоковязкой нефти в присутствии породообразующих соединений карбонатных отложений	156
<i>А.Х. Алиев, Е.Г. Мoiseeva</i>	

Синтез азотсодержащих производных ламбертиановой кислоты и 18-нор-15,16-эпокси-8(17),13(16),14-лабдатриена 157 <i>В.И. Антипова, Ю.В. Харитонов</i>	157
Орто-функционализация 2-фенилбензимидазолов с использованием иодониевых солей 159 <i>Н.С. Антонкин, Ю.А. Власенко</i>	159
Перспективы применения полисахаридов в качестве матрицы регуляторов роста растений 160 <i>И.Н. Ануарбекова, Е.С. Сычева, Д.Б. Маркина</i>	160
Квантово-химическое исследование структуры продуктов пара-толуолсульфохлорирования β-аминопропиоамидоксимов 161 <i>Г.П. Байтурсынова, Э.М. Ергалиева, Л.А. Каюкова, А.В. Вологжанина</i>	161
Новый метод синтеза NH-лактамов на основе трехкомпонентной реакции Кастаньоли-Кушмана 3-арилглутаконовых ангидридов 163 <i>О.Ю. Бакулина, А.А. Пешков, Д.В. Дарьин</i>	163
Комплексообразующие свойства гидроксированных производных 2-стильбазола по отношению к ионам железа (II) 163 <i>О.И. Балакирева, Г.А. Атаныязова</i>	163
Комплексы металлов подгруппы меди с C3-симметричными 2-пиридил- и 5-пиримидилфосфинами: синтез и люминесцентные свойства 165 <i>А.Ю. Баранов</i>	165
Синтез и изучение противовирусных свойств производных бициклических монотерпеноидов 166 <i>Д.В. Баранова, О.И. Яровая, А.С. Соколова, Е.Д. Мордвинова, Д.Н. Щербаков, Н.Ф. Салахутдинов</i>	166
Синтез 3,4-дизамещенных сульфолонов 167 <i>В.Н. Богачев, С.А. Ржевский, М.С. Нечаев, М.А. Топчий, А.Ф. Асаченко</i>	167
Синтез и свойства пропионитрилевых производных бис(дикарболлидных) комплексов кобальта и железа 168 <i>Е.В. Богданова, М.Ю. Стогний, И.Б. Сиваев, В.И. Брегадзе</i>	168
Пиразол-карбоновые кислоты с четырьмя карбоксильными группами, полученные различными способами 170 <i>Н.П. Бурлуцкий</i>	170
Донорно-акцепторные комплексы алкилтрифторборатов и азогетероциклов как прекурсоры радикалов 171 <i>Ю.А. Власенко, Н.С. Антонкин, А.А. Иванов</i>	171
Реакции ипсо-замещения в борилированных иминолах и амидинах 172 <i>В.В. Воинова, А.П. Жданов, К.Ю. Жижин</i>	172
Лактамометилирование фенолов: исследование направления протекания реакции 173 <i>С.В. Воробьев</i>	173
Синтез новых азид-содержащих 6-оксовердазильных радикалов 175 <i>С.С. Германов, Д.Е. Воткина</i>	175
Синтез 2-азидо-2H-азиринов и их CuAAC реакции 176 <i>А.А. Голубев</i>	176
Ингибиторы нейтрофильной эластазы из реакции Уги. Дизайн, синтез и оценка активности 178 <i>П.Р. Голубев</i>	178
Синтез макроциклических соединений на основе изопимаровой кислоты 178 <i>М.А. Громова, Ю.В. Харитонов</i>	178
Исследование свойств пиридилсульфонатов в Pd-катализируемых реакциях C–C сочетания 180 <i>К.Д. Ерин, А.Н. Санжиев, Е.А. Краснокутская</i>	180

Синтез, характеристика и исследование биологической активности смешаннолигандных комплексов Mn (II) с 1 <i>H</i> -тетразол-5-уксусной кислотой и производными полипиридинов	182
<i>Е.А. Ермакова, Ю.А. Еремина</i>	
Люминесцентные платина- и цинк содержащие комплексы на основе 1,3,4- и 1,2,4-оксадиазольных лигандов	183
<i>М.В. Жмыхова, А.В. Рожков</i>	
One-pot синтез аминспиртов адамантанового ряда	184
<i>М.С. Заборская, Е.А. Ивлева</i>	
[2+2+2] циклоприсоединение инамидов и цианамидов: региоспецифичный синтез 2,4,6-триаминопиримидинов	186
<i>В.В. Зверева</i>	
Новые полигетероатомные терпенсодержащие лиганды для селективной экстракции палладия	187
<i>Д.В. Зубричева, А.В. Ткачев, В.Д. Тихова</i>	
Превращение 5,7-диметил-3-бромметил-1-гидрокси-2-оксаадамантана в серной кислоте	189
<i>Е.А. Ивлева, Е.В. Петрова</i>	
Арилирование Р-нуклеофилов иодониевыми солями в присутствии воды	190
<i>К.М. Изосимова</i>	
Гидрирование антрацена и фенантрена в присутствии ультрадисперсного порошка железа, полученного совмещением электролиза с высоковольтным разрядом	192
<i>С.В. Ким</i>	
Новые реакции аллобетулина и его производных	193
<i>К.М-Ж. Кимбаев</i>	
Получение, исследование физико-химических свойств и возможностей практического применения глубокоэвтектических растворителей на основе ДТПА и ЭДТА	194
<i>Е.С. Ковальская, С.С. Иванова, А.В. Люляев</i>	
Исследование каталитической активности материала MOF-5 на PET в непрерывном процессе	196
<i>Д.А. Коголев, О.В. Семёнов</i>	
Диастереоселективное [3+2]-циклоприсоединение <i>N,N</i> -циклических азометиниминов к β-нитрозамещенным бензофуранам и хроменам	197
<i>К.С. Корженко, Д.А. Ращепкина, В.А. Осянин, Д.В. Осипов</i>	
Синтез гидроксипатита кальция методом гомогенного осаждения в присутствии пектина	198
<i>А.С. Крамаренко</i>	
Синтез и исследование каталитической активности биспидиновых лигандов с хиральными терпеновыми заместителями в реакциях халкона с Et ₂ Zn	200
<i>Т.А. Криницына</i>	
Синтез новых <i>O</i> -ацилосимов на основе гетероциклической системы 11 <i>H</i> -индено[1,2- <i>b</i>]хиноксалин-11-она	201
<i>А.А. Кузнецов, А.Р. Коврижина, А.И. Хлебников</i>	
Новые полифункциональные лантанид-содержащие силесквиоксаны: синтез, структура и свойства	202
<i>А.Н. Кулакова, А.Н. Биляченко, В.Н. Хрусталёв, Е.С. Шубина</i>	
Лабораторный способ получения алкалоида анабазина	203
<i>Б.Е. Кыдыралы, А.Р. Жасымбекова, О.А. Нуркенов, А.С. Мажитов</i>	
Хиральные октаэдрические комплексы кобальта (III) в качестве неклассических органокатализаторов	204
<i>В.А. Ларионов, Т.Ф. Савельева, В.И. Малеев, Ю.Н. Белоконь</i>	
Превращение бензола в фенол в плазме барьерного разряда	205
<i>А.В. Лещик, А.Н. Очередько</i>	
Получение и исследование физико-химических свойств глубокоэвтектических смесей. Получение гетероарилдиазониевых солей и их производных в глубокоэвтектических смесях	207
<i>А.В. Люляев, С.С. Иванова, Е.С. Ковальская</i>	

Синтез N-(4-(цитизино)бензилиден)изоникотиногидразида	208
<i>А.С. Мажитов, А.Р. Жасымбекова, О.А. Нуркенов, Д.С. Тлеухор</i>	
Синтез новых полицианосодержащих производных бипиридина	209
<i>Н.С. Майоров, М.А. Шишликова</i>	
Синтез, структура и цитотоксичность арен-рутениевых комплексов с производными имидазола	210
<i>В.В. Матвеевская, А.С. Потапов</i>	
Разработка ретро-синтетической схемы замещенных гетероциклических иодониевых солей и ее реализация	212
<i>М.А. Медведев, К.А. Никифорова</i>	
Соединения поливалентного иода в биомиметических процессах	213
<i>И.А. Миронова, А.С. Шагиева, Е.В. Подрезова</i>	
Механоактивация органического сырья с целью перевода гуминовых веществ в раствор	214
<i>Н.К. Михайлов, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева</i>	
Новые биологически активные производные адамантана, содержащие в своей структуре монотерпеновые фрагменты	215
<i>Е.С. Можайцев, Д.В. Корчагина, Н.И. Бормотов, О.И. Яровая, К.П. Волчо, О.А. Серова, А.П. Агафонов, Р.А. Максюттов, Л.Н. Шишкина, Н.Ф. Салахутдинов</i>	
Пиридинил и хинолинил производные азинов: синтез и сенсорная способность к катионам металлов	217
<i>Т.Н. Мошкина, А.Е. Копотилова</i>	
Поймай их, если сможешь: реакции окислительной функционализации, протекающие через образование сульфонил радикалов	218
<i>О.М. Мулина, М.М. Доронин, В.Д. Паршин</i>	
Ингибиторы Trp1 на основе производных адамантана, содержащих монотерпеноидный и гетероциклический фрагменты	219
<i>А.А. Мункуев, А.Л. Захаренко, Е.В. Суслов, А.А. Чепанова, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов, О.И. Лаврик</i>	
Современные ингибиторы коррозии для смазочных материалов на основе 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола	221
<i>А.В. Налетова, Д.В. Давыдов</i>	
Радикальное тиолирование неактивированных C–H связей, инициируемое видимым излучением	222
<i>Л.И. Панферова, М.О. Зубков, В.А. Кокорекин, В.В. Левин, А.Д. Дильман</i>	
3-Азидо-2-(1-метилбензимидазолил)тиено[2,3- <i>b</i>]пиридины: удобные предшественники для построения конденсированных гетероциклов	223
<i>Н.М. Паршаков, В.К. Василин, Е.А. Канищева, Т.А. Строганова, Г.Д. Крапивин</i>	
Синтез новых комплексов палладия на основе 3-амино-1,2,4-триазолов и их каталитическая активность в реакции Сузуки-Мияуры	225
<i>Д.В. Пасюков, А.Ю. Черненко, К.Е. Шепеленко, В.В. Кутырев</i>	
Синтез сульфонамидов дегидроабиетанового ряда с фрагментами гидразидов α -аминокислот	226
<i>Д.В. Петухов</i>	
Сравнительный анализ активности катализаторов в процессе синтеза эфиров молочной кислоты	228
<i>Е.Я. Полетыкина, А.Л. Зиновьев</i>	
Влияние гетероциклических каркасных соединений с монотерпеновыми заместителями на физическую выносливость подопытных животных	229
<i>К.Ю. Пономарев, А.А. Котлярова, Е.А. Морозова, Д.В. Корчагина, Е.В. Суслов, А.В. Павлова, Т.Г. Толстикова, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов</i>	
Изоборнилхалконы в синтезе новых диарилпиразолинов	230
<i>С.А. Попова, Е.В. Павлова, И.Ю. Чукичева</i>	
Синтез и антиокислительные свойства производных тиазола с фрагментами экранированного фенола	231
<i>О.В. Примерова, А.С. Ступникова</i>	

Синтез производных имидазолидин-2,4,5-трионов, содержащих адамантановый и монотерпеновые фрагменты <i>Д.А. Растрепяева</i>	232
Деароматизация 3-нитробензофуранов под действием азометин-илидов в синтезе спирооксиндолов <i>Д.А. Ращепкина, Д.В. Осипов, В.А. Осянин</i>	234
Теломеризация изопрена с метанолом катализируемая N-гетероциклическими карбеновыми комплексами палладия (II) <i>С.А. Ржевский, М.А. Топчий, М.С. Нечаев, А.Ф. Асаченко</i>	235
Синтез галогенпроизводных перфтораренов <i>А.В. Рожков</i>	237
Разработка общего и масштабируемого синтеза сложных бензопиранов в условиях автоматизированного проточного синтеза <i>Е.В. Романенко, П.С. Постников, М.Е. Трусова</i>	238
α,ω -Диены в синтезе бориранов, катализируемом Cr_2TiCl_2 <i>Р.Р. Салахутдинов, Л.И. Хусаинова</i>	239
Синтез (пиррол-2-ил)винилсульфонов на платформе 2-(ацилэтинил)пирролов <i>И.В. Салий, М.Д. Гоцко, Л.Н. Собенина</i>	241
Синтез и исследование физико-химических свойств 1-оксипиридиндиазоний камфорасульфонов <i>А.Н. Санжиев, К.Д. Ерин, А.Ж. Касанова</i>	242
Новый способ синтеза трис(трифторацетата)иода и его использование в органическом синтезе <i>В.А. Сафронов</i>	243
Олигомеризация олефинов C_5 на мезопористых алюмосиликатах ASM <i>Д.В. Серебрянников, Г.М. Баширова, М.Р. Аглиуллин</i>	244
Исследование и разработка термостабильных гелей для гидравлического разрыва пласта на основе вязкоупругих поверхностно-активных веществ <i>М.А. Силин, Л.А. Магадова, Д.Н. Малкин, П.К. Крисанова, А.А. Филатов</i>	246
Каталитические системы Ni/NHC как альтернатива палладиевым катализаторам в реакциях СН-арилрования α -арилкетонов <i>С.Б. Солиев, К.Е. Шепеленко, О.А. Старовойтова, А.В. Астахов</i>	247
Радикальные реакции для асимметрического синтеза α -аминокислот <i>Н.В. Столетова, А.Д. Мощенков, А.Ф. Смольяков, З.Т. Гугкаева, Т.Ф. Савельева, Д. Катаев, В.И. Малеев, В.А. Ларионов</i>	249
Полусинтетическое получение тритикона A/B на основе экстракта фитопатогенного гриба <i>Pyrenophora tritici-repentis</i> <i>М.П. Стукалова, А.Н. Федоров, Л.М. Попова</i>	250
Изучение реакционной способности молекулы хинина <i>А.М. Толеш, А.Р. Жасымбекова, О.А. Нуркенов, А.С. Мажитов</i>	251
Катализируемое палладием арилирование фенолов без использования растворителей <i>М.А. Топчий, С.А. Ржевский, В.Н. Богачев, М.С. Нечаев, А.Ф. Асаченко, М.С. Нечаев</i>	252
Плазмон-иницируемые реакции С–С гомосочетания иодониевых солей <i>А.Е. Тулупов, Н.С. Антонкин, Ю.А. Власенко, А.А. Иванов</i>	254
Микросиликум – катализатор для процесса гидрогенизации антрацена <i>С. Тянах, А. Тусипхан, А.А. Амангелди, М.А. Кильбай</i>	255
Синтез пинопиридинов в условиях металлокомплексного катализа <i>Ю.П. Устименко, А.М. Агафонцев</i>	256
Синтез и свойства 2-тиозамещённых 2-ен-4-иналей <i>В.Г. Федосеева, Е.А. Верочкина, Н.В. Вчисло</i>	258

Изучение реакции переэтерификации 7-нитро-2-оксо-5-фенил-2,3-дигидро-1Н-бензо[e][1,4]дiazепин-3-ил ацетата	259
<i>Г.А. Фролов, К.А. Леонов, О.В. Иванова</i>	
Синтез, гидролиз и противовирусная активность алкалоидоподобных аннелированных пирано[4,3- <i>b</i>]пирролов	260
<i>Е.Е. Храмцова</i>	
Хиральный комплекс Со (III) с фрагментом третичной аминогруппы в качестве катализатора	261
<i>О.В. Хромова, Т.Ф. Савельева, В.А. Ларионов, Ю.Н. Белоконь, В.И. Малеев</i>	
Исследование реакционной способности замещенных мочевины в реакции с бензилом	263
<i>Е.В. Худякова, А.С. Головцова, В.В. Штрыкова</i>	
Синтез азотсодержащих гетероциклических соединений из бициклических кетонов	264
<i>В.В. Чернышов, О.И. Яровая, С.С. Борисевич, С.З. Вацадзе, С.Н. Трухан, Ю.В. Гатилов, О.Н. Мартьянов, Н.Ф. Салахутдинов</i>	
Золото-катализируемое [4+2] циклоприсоединение енинамидов и цианамидов. Синтез 2,6-диаминопиридинов	265
<i>Н.В. Щербаков</i>	
Электрическое выделение биоактивных ионов из биомиметических полимеров	266
<i>М.А. Щуркина, М.А. Михайлова, Г.А. Илларионов, О.А. Кучур, Д.С. Колчанов, С.М. Морозова, В.В. Криштон</i>	
СЕКЦИЯ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	268
БНЗТ – современный метод борьбы с раком	268
<i>А.Р. Цыганкова</i>	
Кремнеземы, модифицированные различными полиаминами, для сорбционного концентрирования и определения синтетических пищевых красителей тартразина (E102) и кармуазина (E122)	269
<i>К.А. Аленичева, В.А. Турченко</i>	
Сорбционно-атомно-эмиссионное определение редкоземельных элементов с использованием биосорбентов в лигнитах и золе	270
<i>А.В. Антипина, О.В. Буйко</i>	
Сравнительное исследование методов аналитического контроля производства 6-аминокапроновой кислоты	272
<i>М.М. Аринушкина</i>	
Определение некоторых производных хинона методом вольтамперометрии	273
<i>Н.В. Асеева</i>	
Применение потенциметрической мультисенсорной системы для диагностики рака мочевого пузыря	274
<i>Р.Б. Белугина</i>	
Вольтамперометрическое определение циперметрина на графитовом электроде, модифицированном мезопористым углеродом	275
<i>В. Богословский</i>	
Определение токов обмена на границе Al / хлоралюминатная ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий хлорид	276
<i>А.В. Бороздин, В.А. Эльтерман, П.Ю. Шевелин</i>	
Нефелоксетический эффект в кристаллических дигалогенидах европия EuL_2 (L = Cl, Br, I)	277
<i>К.С. Василюк, С.М. Якупова, Д.Р. Газеева</i>	
Твердофазно-спектрофотометрическое определение синтетического пищевого красителя E110 с использованием полиметакрилатной матрицы	279
<i>Ю.М. Водова, Д.Э. Усатова</i>	

Кинетика плазмон-иницируемого гомолиза связи C–ON в алкоксиаминах 280 <i>Д.Е. Воткина, П.В. Петунин, О.А. Гусельникова</i>	280
Изучение сорбционного концентрирования палладия, платины и родия на карбонизированном мезопористом сорбенте 281 <i>А.Е. Высотина</i>	281
Электрохимические исследования ингибиторов коррозии в кислотных составах 282 <i>А.Н. Галкина, В.Д. Власова, К.А. Потешкина</i>	282
Сравнительный анализ липидного состава эпикуттикулярного слоя личинок азиатской саранчи (<i>Locusta migratoria</i>) и итальянского пруса (<i>Calliptamus italicus</i>) методом ГХ/МС 284 <i>М.Д. Ганина, М.А. Тихонова</i>	284
Определение гидроксильных радикалов методом импедансной спектроскопии в биологических объектах 285 <i>А.В. Гераскевич</i>	285
Окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа на Ag, Au, Pd и Pd-Au катализаторах: влияние модификации носителя 286 <i>Д.Ю. Герман, Е.Н. Колобова, Е.Г. Пакриева, S.A.C. Carabineiro, A. Villa, L. Prati</i>	286
Электрополимеризованные покрытия на основе Азура Б из водноорганических сред и их применение для регистрации биоспецифических взаимодействий 288 <i>А.И. Гойда</i>	288
Сравнительный анализ золото- и серебросодержащих катализаторов жидкофазного окисления бетулина на алюминиевых носителях 289 <i>А.Р. Григорьева, Е.Н. Колобова, S.A.C. Carabineiro, P. Mäki-Arvela, D.Yu. Murzin</i>	289
Определение антиоксидантной активности лекарственных настоек методом CUPRAC с использованием Cu (II)-неокупроин, иммобилизованной в полиметакрилатную матрицу 290 <i>А.А. Дамзина</i>	290
Изучение возможности спектрофотометрического определения селена (IV) 292 <i>М.Ю. Егоренко</i>	292
Определение состава металлургического шлака комплексными методами 293 <i>А.В. Егошина</i>	293
Определение лантана (III) с арсеназо III после осаждения алкилбензолсульфоокислотой из кислых сред 294 <i>С.А. Заболотных</i>	294
Термодинамические свойства хлорида Sm ₃ Cl ₇ при 298,15 К. Сообщение 1: Гальванические элементы и термодинамические характеристики ЭДС-образующих реакций 295 <i>Н.С. Зайцев, Ю.В. Бендре</i>	295
Анализ мочи и кала крыс методом ВЭЖХ/УФ в доклинических испытаниях инновационного анти тромботического препарата 297 <i>О.В. Иванова, К.А. Леонов</i>	297
Исследование методом DFT нелинейно-оптических характеристик донорно-акцепторных хромофоров на основе полифторированных триарилпиразолинов 298 <i>Р.А. Ищенко</i>	298
Флуориметрическая методика для мониторинга состояния шахт 299 <i>Р.С. Казачек</i>	299
Исследование электрохимических свойств дротаверина гидрохлорида для разработки методики его количественного определения 300 <i>Ю.Н. Калашникова</i>	300
Оценка полноты СВЧ-минерализации пищевых продуктов для определения свинца и кадмия 302 <i>В.В. Ким</i>	302

Исследование распределения макро- и микроэлементов между растительным сырьем, водным и этанольным экстрактами лабазника вязолистного (<i>Filipendula ulmaria</i>)	303
<i>Ю.Г. Кладова</i>	
Изучение физико-химических закономерностей мельдония на органо-модифицированном графитовом электроде	305
<i>В.П. Крюковский</i>	
Хромато-масс-спектрометрическое исследование состава примесей в изоляционном масле	306
<i>В.М. Куклина, С.В. Нехорошев, М.Н. Лютикова, М.Г. Кульков</i>	
Вольтамперометрическое определение нитрит-ионов и S-нитрозотиолов в биологических жидкостях	307
<i>Л.Н. Лоскутова, В.А. Попова</i>	
Оценка ингибирующей способности стабилизаторов глини	308
<i>Л.А. Магадова, Д.Н. Малкин, С.А. Бородин, П.К. Крисанова</i>	
Антиоксидантная активности синтетических консервантов (Е320 и Е321), используемых в косметике	309
<i>А.К. Маношкина, Ю.О. Шишко, Д.А. Гражданников</i>	
Селективная экстракция редкоземельных элементов (РЗЭ) из технологических растворов с использованием сорбентов импрегнированного типа	311
<i>В.Ю. Михеева</i>	
Оценка оптимальных условий определения антиоксидантной активности растений флоры Сибири методом вольтамперометрии	312
<i>Е.И. Михневич</i>	
Определение содержания тетрациклина в молоке методом капиллярного электрофореза	313
<i>А.В. Моисеева</i>	
Подбор условий для получения раствора гипохлорита натрия с концентрацией 1 г/л	315
<i>А.С. Новиков</i>	
Новый высокочувствительный вольтамперометрический метод определения бетулина	316
<i>Нурпейис Енлик</i>	
Особенности постобработки химическим травлением пористых конструкций, изготовленных с помощью аддитивных технологий из титанового сплава Ti_6Al_4V	317
<i>А.А. Павельева, Д. Храпов, М.П. Козадаева</i>	
Влияние природы неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидом, на сорбционное концентрирование и определение трифенилметановых пищевых красителей	318
<i>А.Р. Панкова</i>	
Применение <i>Lactobacillus</i> в качестве индикатора безопасности систем направленной доставки лекарств	320
<i>С.Е. Патласова</i>	
Создание экспресс – анализатора синтетических пищевых красителей в продуктах питания и медикаментах для лабораторного и домашнего анализа	321
<i>Я.А. Песенкова</i>	
Электрохимические ДНК-сенсоры для определения доксорубина на основе суспензий углеродной черни и Азура А	322
<i>К.А. Пластинина, А.Н. Маланина</i>	
Исследование сохраняемости 2-амино-4,6-динитрофенола в биологическом материале при хранении в различных температурных режимах	323
<i>Н.Г. Погосян</i>	
Синтез квантовых точек CdSe в обратных микроэмульсиях АОТ	324
<i>А.И. Рыбакова, Н.В. Саутина, Р.Р. Шамилов, Ю.Г. Галяметдинов</i>	
Определение карбофурана в природных объектах методом вольтамперометрии	325
<i>А.Н. Соломоненко, А.В. Саломатова</i>	

Оптимизация условий микроволновой экстракции флавоноидов из растительных экстрактов	327
<i>В.А. Степченко</i>	
Радиохимические исследования смешанного нитридного уран-плутониевого облученного ядерного топлива	328
<i>Д.Е. Тихонова, В.Н. Момотов, Е.А. Ерин, А.Ю. Волков, В.Н. Куприянов</i>	
Кремнезем, модифицированный полиаминами, для сорбционного извлечения палладия (II)	329
<i>В.А. Турченко</i>	
Исследование электрохимических свойств индометацина для разработки методики его количественного определения	330
<i>А.А. Филоненко</i>	
Изучение сорбционных характеристик модифицированного хитозана по отношению к хлоридному комплексу палладия (2+)	331
<i>А.А. Шакирова</i>	
Применимость уравнений Ленгмюра и Френдлиха для описания процесса сорбции соединений ионов тяжелых металлов модифицированным серосодержащим полимером цеолитом	333
<i>Л.В. Шалунц, В.С. Асламова</i>	
Количественное определение парацетамола в лекарственных средствах	334
<i>К.С. Шачнева, Н.В. Баранова</i>	
Исследование антиокислительной способности жирорастворимой формы витамина С	335
<i>Ю.О. Шишко, А.К. Маношкина, Д.А. Гражданников</i>	
Флотационное кондиционирование золотосеребряной сульфидно-углеродистой руды месторождения Бакырчик	336
<i>А.Д. Юсупова, Ж.Т. Умирбекова</i>	
Новые вольтамперометрические подходы к определению флаванонов	338
<i>Э.Н. Якупова</i>	
ПОДСЕКЦИЯ 3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ.....	340
Хроматографический и масс-спектрометрический анализ в доклинических и клинических испытаниях инновационного лекарственного средства для лечения болезни Паркинсона	340
<i>К.А. Леонов, В.В. Быков, Д.А. Вишенкова, В.И. Павловский</i>	
Исследование электрофизиологических свойств урсоловой кислоты, выделенной из водяники черной, методом локальной фиксации мембранного потенциала клетки Пуркинье в срезах мозжечка	341
<i>Е.А. Безверхняя</i>	
Сравнительная оценка цитотоксичности производных вердазильных радикалов разными колориметрическими тестами	342
<i>Е.С. Бердинская, Д.А. Очирова, Т.В. Рожникова</i>	
Разработка метода введения метки иода-123 в молекулу DARPIn(HE) ₃ -Ec1 прямым способом	344
<i>В.В. Боденко</i>	
Определение антирадикальной активности гуминовых кислот торфа по отношению к гидроксил-радикалу	345
<i>К.А. Братишко, М.В. Зыкова, А.А. Уфандеев</i>	
Исследование влияния L-рамнопиранозил-6-алкил-D-галактуронана на метаболизм желчных кислот	346
<i>Е.Е. Буйко, О.А. Кайдаш, К.И. Ровкина</i>	
Разработка биопрепарата для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ	347
<i>А.С. Бурлаченко</i>	

Микроэлементный состав лишайников рода <i>Cladoniaceae</i> , произрастающих на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры	349
<i>К.А. Бурмистрова, С.В. Нехорошев</i>	
Подбор оптимальных условий экстракции для фотометрического определения флавоноидов в плодах ежевики сизой <i>Rubus caesius L.</i> , произрастающей на территории Калининградской области	350
<i>А.В. Головин</i>	
Влияние рН экстракции на эффективность выделения и иммуностропную активность полисахаридного комплекса соссуреи фролова (<i>Saussurea Frolovii Ledeb.</i>)	351
<i>Е.И. Гулина, Ю.В. Шабанова, Н.В. Гуркин</i>	
Получение каллусной культуры <i>Alfrediacernua</i> методом <i>in vitro</i>	352
<i>А.А. Гуренкова, А.П. Чернова</i>	
Коллоидно-химические характеристики модельных косметических эмульсий на основе смесей ПАВ	353
<i>М.А. Гусева, Е.Ю. Савченко, И.Ю. Ким, Е.В. Толмачева</i>	
Лиофилизат икры <i>Strongylocentrotus Droebachiensis</i> – богатый источник биологически активных веществ ..	355
<i>Н.М. Кажеева, А.С. Гладчук</i>	
Разработка бионеорганической активной композиции для стимуляции ранозаживления	356
<i>А.Ю. Козлов, А.В. Барчуков</i>	
Использование сорбционных технологий для повышения биодоступности биологически активных веществ растительного происхождения	358
<i>Ю.С. Козубенко, Е.О. Виткова</i>	
Возможности применения элетрической импедансной томографии в фармации и биотехнологии	359
<i>Е.С. Королюк</i>	
Особенности антиоксидантных свойств азотсодержащих препаратов различного фармакологического действия	360
<i>В.Е. Маркова, А.А. Потапенко</i>	
Сравнительный анализ и разработка нового гемостатического перевязочного средства	361
<i>Р.А. Недосекин, Д.А. Черникова</i>	
Периодические закономерности распределения химических элементов в биологических объектах	362
<i>А.В. Обухова</i>	
Оценка перспективности изучения соединений до исследования	364
<i>О.И. Острикова</i>	
Применение комбинации электрофореза и гелевой подложки, как средство интенсификации процесса формирования нативной структуры зуба человека из мезенхимных клеток эмбриональной карциномы	365
<i>С.А. Порхоменко</i>	
Волюмометрический метод в исследовании антиоксидантных свойств флавоноидов	366
<i>А.А. Потапенко, В.Е. Маркова</i>	
Изучение жизнеспособности культуры <i>Escherichia coli</i> в присутствии солей лития	367
<i>Д.С. Пухнярская, А.П. Чернова</i>	
Твердофазное концентрирование сесквитерпеновых лактонов (гроссгемина и цинаропикрина) из экстрактов василька шероховатого в стандартизации лекарственного растительного сырья	369
<i>К.И. Ровкина, В.Э. Мамедова</i>	
Влияние температуры на скорость реакции кислотного гидролиза салицина	370
<i>А.Б. Сабутова</i>	
Исследование влияния солей лития на жизнеспособность бактерий рода <i>Lactobacillus</i>	371
<i>А.И. Савенкова, А.П. Чернова</i>	
Влияние модификации поверхности полимерных скэффолдов на их адгезивное свойство	372
<i>Е.А. Хан</i>	

Исследование влияния условий на аналитический сигнал гепарина в методе капиллярного электрофореза	374
<i>А.А. Хлыновская</i>	
Особенности инвазии SARS-CoV-2 в клетки эпителиальной ткани	375
<i>А.С. Цыганкова</i>	
Синтез азометиновых производных 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамидов с фурановыми заместителями	377
<i>А.С. Чиряпкин</i>	
Изучение влияния водорастворимых полисахаридов <i>Saussurea frolovii</i> Ledeb. на поляризацию перитонеальных макрофагов мышей	378
<i>Ю.В. Шабанова, Е.И. Гулина, Н.В. Гуркин</i>	
Минеральный состав листьев осины обыкновенной, произрастающей на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры	379
<i>О.С. Шевченко, С.В. Нехорошев</i>	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	381

Пленарные доклады

DEVELOPMENT OF A GENERIC DRUG

Bohumil Kratochvil

*Department of solid state chemistry
University of chemistry and technology Prague
Czech Republic*

The generic drug is the medicinal product that contains the same active substance and has the same or similar dosage form as the original (reference) product. The bioequivalence studies must demonstrate that the generic drug behaves in the same way or similarly in vivo conditions as the original. The generic drug is allowed for sale after the expiration of the patent protection of the original. Generics drugs accounted more than 70 percent of all prescriptions filled in the global market.

Compared to the development of the original drug the development of a generic product is a shorter and cheaper process, but the generic is not an easy copy of the original. Generic development includes a number of steps and takes 3–5 years, while the costs amount to tens of millions of USD. These steps are as follows: selecting the original drug for

copying, avoiding a patent collision with original, a preformulation, a formulation, bioequivalence studies, scale up production, stability testing, registration procedure, manufacturing and market launch. From a chemical point of view, a preformulation and a formulation are the most interesting steps. In the preformulation step, the generic company complements the literature search with its own experimental knowledge about the original (the reverse engineering). In the formulation step the chemical and physical form of the active substance, as well as its purity, excipients, dosage form, manufacturing process, and packaging material are finalized. Subsequent obligations of the generic manufacturer after market launch is the pharmacovigilance reporting of any adverse effects in healthcare practice and clinical trials.

ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ XX И XXI ВЕКА (НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ АЛЕКСАНДРА ПЕТРОВИЧА ИЛЬИНА)

А.А. Громов, А.В. Мостовщиков

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 4, a.gromov@misis.ru*

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

Профессор, доктор физико-математических наук Александр Петрович Ильин (01.07.1949–17.11.2020) является ярким представителем Томской научной школы неорганической и физической химии конца XX и начала XXI века. Окончив в 1971 году Томский Госуниверситет, он отдал почти 50 лет науке Томского Политехнического. Глобальные проблемы неорганической химии, которым Александр Петрович по-

святил свою жизнь, во многом остались и до сих пор нерешенными. Это поиск дешевых методов получения водорода из воды и исследование механизма связывания атмосферного азота. Одной из последних работ Александра Петровича стало исследование механизма низкоэнергетических ядерных превращений [1], которые идут параллельно высокоэнергетическим. Не хватило ему жизни на все, как это часто бывает в науке.



Александр Петрович Ильин (в центре) в своем рабочем кабинете с однокашниками – выпускниками химфака ТГУ 1971 года. Томск. 2019 год

Среди множества научных идей и задач, сформулированных им, следует выделить 2 наиболее крупных:

1. Исследование природы, энергетики и механизма структурообразования металлических наночастиц [2].

2. Исследование закономерностей связывания атмосферного азота и нитридообразования при горении металлов в воздухе [3].

Его работы по нанопорошкам явились пионерными для наночастиц, полученных электровзрывом, продолжая цикл советских и российских исследований нано-(ультрадисперсных) металлов, начатый еще монографией И.Д. Морозова с соавт. в далеком 1977 году [4].

Многие годы потратил наш Учитель в поисках наиболее интересных методов реализации энергии поверхности, сопоставимой с теплотой плавления металла, которая запасается в нанопорошках при их получении неравновесными методами. Более пятисот работ опубликовано им и его учениками по технологическому применению нанометаллов. Здесь и высокоэнергетические материалы, и СВС, и керамика, и композитные составы, и металлоплакирующие

добавки в масла и топлива, и алюмоводородная энергетика, очистка бытовых вод и даже процессы эволюции литосферы.

Идеи А.П. Ильина в области нитридообразования до сих пор, во многом, не осмыслены, несмотря на десяток защит кандидатских и докторских диссертаций по этой теме. Что является лимитирующим фактором в этом процессе: ингибирование активности молекулы кислорода или чисто концентрационные диффузионные параметры – предстоит, вероятно, выяснить будущим поколениям исследователей. До сих пор науке не покорился «упрямый» молекулярный азот, о чем так мечтал Александр Петрович, исследуя бесчисленные факторы влияния на процесс нитридообразования при горении в воздухе: альтернативы промышленному методу получения аммиака по Габеру-Бошу так и не предложено.

Профессор Ильин войдет в историю Томского политехнического как продолжатель традиций великих химиков – Н.М. Кижнера, Л.П. Кулева, Д.А. Франк-Каменецкого, Г.А. Стромберга, П.Г. Усова и многих других. Почти полное собрание печатных работ Александра Петровича

Ильина на английском и русском языках представлено на ресурсе «Google scholar» https://scholar.google.com/citations?hl=ru&user=Igb16vIAAAAJ&view_op=list_works.

«Так нашел ли свою истину величайший химик из Томского Политехнического» – спросит читатель? Возможно, и, нет, но искал!

Список литературы

1. Krivit S.B. and Jay H.L. *Nuclear energy encyclopedia: science, technology, and applications*. Vol. 5. John Wiley & Sons, 2011.
2. Ильин А.П. *Диагностика нанопорошков и наноматериалов*. – Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2008.
3. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. *Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва*, 1990. – Т. 26. – №2. – С. 71–72.
4. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. *Ультрадисперсные металлические среды*. – М.: Атомиздат, 1977.

Открытая лекция

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ БИОМАКРОМОЛЕКУЛ НА ПРИМЕРЕ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОВ

Ф.В. Тоукач

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 47, netbox@toukach.ru

Спектроскопия ЯМР является одним из наиболее часто используемых аналитических методов в химии природных соединений. Опыт Всероссийских молодежных школ-конференций по биохимии и биофизике, показал, что несмотря на востребованность информации по применению спектроскопии ЯМР для исследования молекулярной структуры, слушатели имеют недостаточно информации по этому вопросу и не могут самостоятельно интерпретировать данные ЯМР в структурном аспекте. Предлагаемая лекция направлена на восполнение этого пробела и является частью цикла лекций, посвященных установлению строения природных полимерных соединений, обладающих регулярной структурой и построенных из остатков (моносахаридов, аминокислот, полиолов и др.). Она включает в себя информацию по существующим методам, активное использование которых стало возможным в 21-м веке, благодаря развитию приборной базы и компьютерных технологий обработки экспериментальных данных.

Современные методы спектроскопии ЯМР рассмотрены в применении к установлению строения бактериального гликополимера, как характерного примера сложной природной структуры. Дается обзор по наиболее востребованным экспериментам одномерного и двумерного ЯМР [1] (COSY, TOCSY, ROESY, HSQC, HMBC и др. на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P), не требующим экстраординарной квалификации оператора и доступным химикам и биологам в рамках работ Центров коллективного пользования физико-химическими приборами. Внимание уделяется не столько вопросам взаимодействия с ЯМР-сер-

висом, сколько интерпретации спектров в аспекте первичной структуры и визуализации процесса отнесения сигналов. Отдельно описаны компьютерные инструменты, разработанные на платформе гликоинформатики Carbohydrate Structure Database [2], упрощающие и частично автоматизирующие анализ экспериментальных данных (ЯМР, хроматография) сложных биомакромолекул.

В качестве молекулярного объекта выбраны гликополимеры прокариот, так как они демонстрируют наибольшее структурное разнообразие, более структурно-гетерогенны, чем белки и нуклеиновые кислоты, значимы для понимания межклеточного взаимодействия, иммунного ответа и других молекулярных механизмов живой природы. В то же время, из-за структурной жесткости углеводных остатков пространственная структура, а следовательно и биологическая активность гликополимеров в составе клеток, значительно определяется первичной структурой, т.е. структурные данные можно использовать в молекулярно-биологических изысканиях без дополнительного моделирования.

Возможности спектроскопии ЯМР рассматриваются как на примере простого модельного объекта (сахарозы), так и на примере реального проведенного исследования: полного установления строения разветвленного тетрасахаридного повторяющегося звена бактериального О-антигена, определяющего иммуноспецифичность штамма *Edwardsiella tarda* 1153 [3]. За время лекции строение этого полимера устанавливается «с нуля» с применением нескольких различных спектров ЯМР. Оно включает:

- моносahаридный состав,
- стереоконфигурацию всех хиральных центров, включая аномерные и абсолютные конфигурации остатков,
- позиции образования связей,
- топологию повторяющегося звена,
- последовательность соединения остатков,
- модификации моносahаридов,
- природу и стехиометрию боковых цепей.

Список литературы

1. Claridge T.D.W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. – Boston: Elsevier, 2016. – 552 с.
2. Toukach Ph.V., Egorova K.S. // *Nucl. Acid Res.*, 2016. – Vol. 44. – №D1. – P. D1229–D1236.
3. Katzenellenbogen E., Kocharova N.A., Toukach F.V., Górska S., Bogulska M., Gamian A., Knirel Y.A. // *Carbohydr. Res.*, 2009. – Vol. 344. – №13. – P. 1724–1728.

Образовательный цикл по установлению строения природных углеводов и популяризации информационных технологий, облегчающих эту работу, создан при поддержке РФФ, грант 18-14-00098П. С иллюстративными материалами можно ознакомиться на странице лекции в Интернет: <http://toukach.ru/rus/nmrglyco.htm>.

Секция 1

Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов

TRANSPARENT $MgAl_2O_4$ SPINEL FABRICATED UTILIZING A SPARK PLASMA SINTERING FURNACE AND LiF

F. Marais¹, D. Whitefield¹, I. Sigalas¹, J.H. Potgieter^{1,2}

¹*School of Chemical and Metallurgical Engineering
University of the Witwatersrand
P.O. Wits, 2050, South Africa*

²*Department of Natural Science
Manchester Metropolitan University
Chester Street, Manchester, M1 5GD, UK*

Abstract

$MgAl_2O_4$ spinel has an average theoretical transmission of $\approx 87\%$ within the visible spectrum. Its high theoretical transparency, combined with its superior mechanical properties, as compared to silica-glass, makes it an attractive replacement for the use as the strike-face of armoured windows and the fused-silica windows used in spacecraft. To achieve high transmittance, the porosity of the sintered ceramic must be $< 0.01\%$. LiF is commonly added as a sintering aid, as it has been observed to improve the oxide reaction between MgO and Al_2O_3 , enhance the densification of $MgAl_2O_4$, and lessen the extent of carbon contamination. Equal molar amounts of Al_2O_3 and MgO were mixed with 1 wt.% LiF. Samples were sintered using a spark

plasma sintering furnace for 3 hours at $1600^\circ C$ and 40 MPa. Prior to reaching $1600^\circ C$, the powder was held for 1 hour at $1200^\circ C$ and 10 MPa. The powders were characterized with a PSA, SEM, XRD, and EDS. The sintered samples were also characterized with an SEM, XRD, and EDS as well as a spectrophotometer. The density, hardness, fracture toughness, and biaxial flexural strength of the sintered ceramic was also measured. The sintered samples had a relatively high transmission for a single stage sintering process of $\approx 72\%$. However, the mechanical properties were relatively poor. The hardness was 1245 ± 36 Hv, the fracture toughness was $1.56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2} \pm 0.26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ and the flexural strength was 145 MPa. Of particular concern was the low Weibull modulus of only 3.91.

АДДИТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МУЛЬТИМАТЕРИАЛОВ

А.Ю. Наливайко, А.А. Громов

*Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр. 4, nalivaiko@misis.ru*

Аддитивное производство (3D печать) основано на трех революционных идеях получения объектов сложной геометрии: универсальность, практичность и эффективность. Уже на сегодняшний день 3D печать оказала существенное влияние на многие производственные и потребительские отрасли [1]. Например, компания «Nike» серьезно изменила представление кли-

ентов о футбольной обуви, когда представила напечатанные на 3D принтере бутсы, которые весят всего 159 граммов и анатомически адаптируются к ноге владельца. Очередным прорывом в аддитивном производстве стал двигатель для одномоторного самолета «Cessna Denali», производителем которого является «General Electric Aviation» – новая конструкция двигателя, изго-

товленная с использованием методов 3D печати, состоит всего лишь из 12 деталей. Для сравнения прошлая конструкция насчитывала 855 конструктивных элементов. Медицинская отрасль также получила положительный эффект от развития технологий аддитивного производства: 3D печать уже сейчас активно используется для синтеза зубных и костных имплантатов.

Однако, несмотря на очевидную эффективность и практичность аддитивного производства, трудно предсказать, как этот процесс будет развиваться в ближайшие годы. Гибридное аддитивное производство и аддитивное производство многослойных мультиматериалов (ММ-АМ, multi-materials additive manufacturing) дают ответ на этот вопрос, соединяя технические решения процессов 3D печати с идеями производства многокомпонентных материалов.

ММ-АМ основано на объединении нескольких типов исходных материалов в процессе производства изделия с целью ускорения общей производительности синтеза и достижения заданных свойств. Независимо от того, идет ли речь о полимерах, металлах или керамике – использование разных типов материалов имеет общие ограничения для процесса создания изделия: в первую очередь, этим ограничением является «соединение» разных типов материалов и формирование переходных слоев между ними [2]. Технологический процесс получения мультиматериалов также может иметь ограничения, к которым, как правило, относятся: точность изготовления; необходимость постобработки изделий; невозможность использования различных комбинаций материалов в одной и той же рабочей среде и т.д.

Несмотря на указанные ограничения, ММ-АМ обладает большим потенциалом в производственной сфере. Основные направления

развития ММ-АМ разделены на три основные категории: 3D печать композиционных материалов (исходное сырье: полимеры, металлы и керамика, методы: selective laser melting, SLM), 3D печать градиентных материалов (исходное сырье: металлы и керамика; методы: cold spray method, CSM и direct metal deposition, DMD) и 3D печать градиентных материалов с совмещением нескольких методов синтеза. Последнее направление больше всего соотносится с идеологией ММ-АМ и концепцией 3D печати «все-го-из-всего». Однако это направление имеет дополнительные трудности при реализации, к которым относятся ограничения систем проектирования и моделирования материалов [3].

Хотя указанные недостатки в некоторой степени ограничили быстрое развитие ММ-АМ в современном производстве, его потенциал поддерживают исследования и разработки. Ежегодно во всем мире все больше исследовательских грантов направляется на исследования в области аддитивного производства мультиматериалов [2]. Уже появились полимерные 3D принтеры, позволяющие изготавливать объекты из мультиматериалов без дополнительных изменений самого технологического процесса печати [4]. С каждым годом увеличивается количество публикаций по 3D печати композиционных материалов, многие DMD-принтеры уже сегодня позволяют изготавливать градиентные структуры двух- и более компонентных изделий по умолчанию [5]. Научные исследования продолжают развитие ММ-АМ в соответствии с разрабатываемыми материалами и процессами.

Настоящее исследование выполнено в рамках реализации проектов РНФ № 19-79-30025 и ГЗ № 075-00268-20-02 (идентификатор: 0718-2020-0040).

Список литературы

1. Rafiee M., Farahani R.D., Therriault D. *Multi-Material 3D and 4D Printing: A Survey*, *Advanced Science* (2020), 7 (12), 1902307, DOI: 10.1002/advs.201902307.
2. Tibbits S. *4D printing: Multi-material shape change*, *Architectural Design* (2014), 84 (1), 116–121, DOI: 10.1002/ad.1710.
3. Gao W., Zhang Y., Ramanujan D. et al. *The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering*, *CAD Computer Aided Design* (2015), 69, 65–89, DOI: 10.1016/j.cad.2015.04.001.
4. Chi Y., Gu G., Yu H. et al. *Laser surface alloying on aluminum and its alloys: A review*, *Optics and Lasers in Engineering* (2018), 100, 23–37, DOI: 10.1016/j.optlaseng.2017.07.006.
5. Loh G.H., Pei E., Harrison D. et al. *An overview of functionally graded additive manufacturing*, *Additive Manufacturing* (2018), 23, 34–44, DOI: 10.1016/j.addma.2018.06.023.

ИССЛЕДОВАНИЕ И СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ТОКЕМ 803 АК, BIORAD AG 1-X8 И PUROLITE CGA 200X8

В.Г. Аббязова¹, А.В. Борзова¹, А.Ю. Енизеркина¹, Р.Г. Абдуллов^{1,2}, Е.В. Чернокожая^{1,2}

¹АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
433510, Россия, г. Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9, niia@niia.ru

²Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ»

433511, Россия, Ульяновская обл., г. Димитровград, ул. Куйбышева, д. 294, diti@mephi.ru

Анионообменные смолы торговых марок ТОКЕМ (803 АК), BioRad (AG 1-X8) и Purolite (CGA 200X8) являются аналогами по основным параметрам. В процессе ионообменного аффинажа Мо-99 используется смола в OH^- – форме [1]. Однако, эта форма является неустойчивой при длительном хранении, поэтому удобнее переводить смолу в требуемую форму непосредственно перед использованием. Один из параметров, который необходимо контролировать при переводе смолы – остаточное содержание хлорид-иона. Цель работы – сравнение процесса перевода ионообменных смол ТОКЕМ 803 АК, BioRad AG 1-X8 и Purolite CGA 200X8 из Cl^- -формы в OH^- -форму, и исследование их сорбционной способности по отношению к Мо-99.

В ходе работы сравнивались параметры процесса перевода ионообменных смол из Cl^- -формы в OH^- -форму. Перевод исследуемых анионообменных смол проводился в равных условиях (равные объемы пропускаемых растворов NaOH, одинаковая скорость пропускания раствора NaOH через слой сорбента). Определены количества исходного и остаточного содержания хлорид-иона после перевода каждой смолы из Cl^- -формы в OH^- -форму. Количественное определение хлорид-иона проводили арген-

тометрическим титрованием по методу Мора. Определены динамическая обменная емкость (ДОЕ) и полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) исследуемых сорбентов в OH^- -форме в отношении Мо-99. Определение ДОЕ и ПДОЕ ионообменных смол проводили из раствора аммиака с концентрацией 2 моль/л, концентрация Мо в растворе – 4 мг/мл.

Исследование сорбционной способности ионообменных смол в отношении Мо-99 проводили из раствора аммиака с концентрацией 2 моль/л и объемом 100 мл, концентрация Мо в растворе составляла 0,1 мг/мл. Полученные данные представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

В ходе исследований установлено, что после перевода анионообменных смол торговых марок Purolite CGA 200X8, ТОКЕМ (803 АК) и BioRad (AG 1-X8) остаточное содержание хлорид-иона различно для каждой смолы. Однако, данный фактор не оказывает существенного влияния на выделение Мо-99. Из полученных данных (таблица 1 и рисунок 1) следует, что исследуемые анионообменные смолы обладают одинаково высокой сорбционной способностью по отношению к Мо-99 и имеют близкие значения динамической обменной емкости и полной динамической обменной емкости.

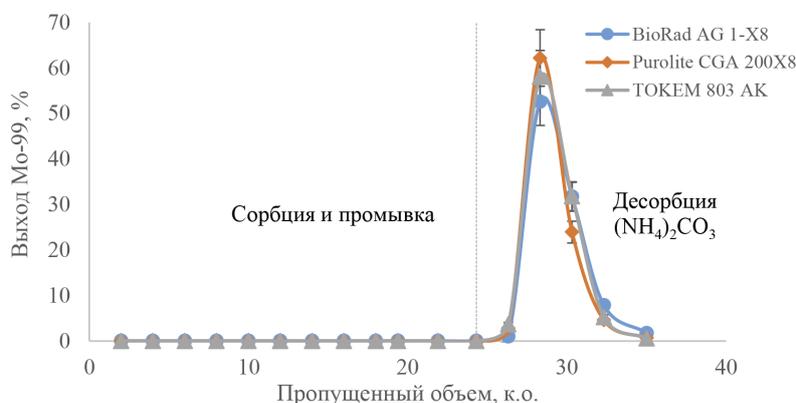


Рис. 1. Выходные кривые радионуклида Мо-99 на ионообменных смолах ТОКЕМ 803 АК, BioRad AG 1-X8 и Purolite CGA 200X8

Таблица 1. Экспериментальные данные по определению динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) исследуемых сорбентов

	ТОКЕМ 803 АК	BioRad AG 1-X8	Purolite CGA 200X8
ДОЕ, мг Мо/1 см ³ сорбента	46	48	52
ПДОЕ, мг Мо/1 см ³ сорбента	102	88	84

Список литературы

1. Muenze R. et al. *The fission-based ⁹⁹Mo production process ROMOL-99 and its application to PINSTECH Islamabad // Science and Technology of Nuclear Installations, 2013. – Vol. 2013.*

ПОДГОТОВКА ПРЕПАРАТА ²²⁸Th К ДЛИТЕЛЬНОМУ И БЕЗОПАСНОМУ ХРАНЕНИЮ

Р.Г. Абдуллов¹, И.Л. Буткалюк¹, П.С. Буткалюк¹, Ю.В. Муравьева²

¹АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
433510, Россия, г. Димитровград Ульяновская область, Западное шоссе, д. 9, niar@niar.ru

²Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ»
433511, Россия, Ульяновская обл., г. Димитровград, ул. Куйбышева, д. 294

В АО «ГНЦ НИИАР» проводятся работы по облучению ²²⁶Ra с целью получения радионуклидов ²²⁷Ac, ²²⁸Th и ²²⁹Th, являющихся мате-

ринскими изотопами для короткоживущих альфа-излучателей медицинского назначения.

Наиболее ценным компонентом в облученных радиевых мишенях является ²²⁹Th, из ко-

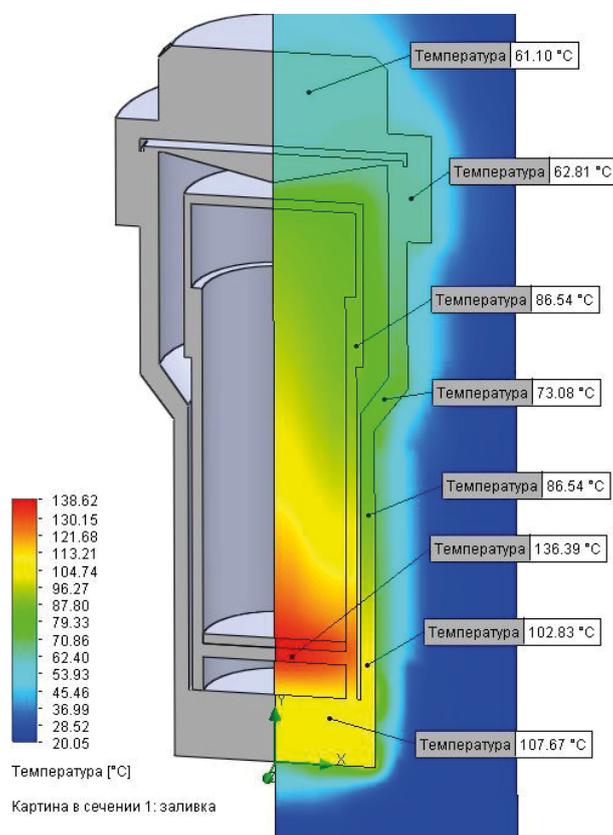


Рис. 1. Результаты расчета температуры контейнера

торого генерируют ^{225}Ac . Серьезной проблемой на пути к созданию производства $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}$ из облученного радия, является тот факт, что ^{229}Th образуется в смеси с ^{228}Th . При этом активность ^{228}Th на несколько порядков превышает активность ^{229}Th . Это приводит к разогреву препарата и выделению в атмосферу газообразного ^{220}Rn , что предъявляет особые требования к безопасности хранения и использования данного препарата.

В данной работе предложена методика подготовки смеси изотопов $^{228}\text{Th} + ^{229}\text{Th}$ к длительному безопасному хранению. За основу методики был взята способность тория образовывать нерастворимый оксалат при действии щавелевой кислоты на азотнокислые растворы тория. Для снижения потерь при работе с микроколичествами тория было решено проводить его соосаж-

дение с оксалатом свинца. При необходимости такая смесь легко растворяется в азотной кислоте с концентрацией более 7 моль/л, а сам способ хорошо согласуется со способом получения ^{225}Ac из смеси изотопов тория $^{228,229}\text{Th}$, предложенным ранее в [1]. Показано, что оксалат-ионы не мешают сорбции тория на сильноосновном анионите BioRad AG-1x8 из азотной кислоты, а при необходимости их можно удалить из раствора нагреванием.

Описана конструкция патронного фильтра для отделения осадка $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2/\text{PbC}_2\text{O}_4$, которая одновременно служит внутренней оболочкой для длительного безопасного хранения смеси изотопов $^{228}\text{Th} + ^{229}\text{Th}$. Для данной конструкции проведен теплофизический расчет с использованием блока Flow Simulation пакета Solid Works (SW/FS) для загрузки 40 Ки ^{228}Th (рисунок 1).

Список литературы

1. Корнилов А.С., Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Кузнецов Р.А. Способ выделения препарата актиния ^{225}Ac из смеси ^{228}Th и ^{229}Th Патент РФ №2575881 от 20.02.2016.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ИНДИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.Т. Азизова

Научный руководитель – к.х.н, доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, ata4@tpu.ru

Сульфиды индия – полупроводники, которые имеют ширину запрещенной зоны около 1,9 эВ. В системе In–S установлены следующие сульфиды: InS , In_2S , In_2S_3 , In_3S_5 , In_3S_4 , In_6S_7 . Устойчивыми являются InS , In_2S , In_2S_3 . Сульфиды индия нашли применение в микроэлектронике, солнечной энергетике, фотоэлектрической промышленности как материалы, обладающие рядом уникальных свойств. В частности, сульфиды индия используются в качестве основного материала при осаждении сложных полупроводников.

InS получают разными методами: распылением раствора тиомочевинного комплекса соли индия (III) с последующим пиролизом на нагретой подложке, сульфидизацией слоя металла в атмосфере сероводорода (H_2S). Однако данные методы синтеза имеют ряд существенных недостатков, к которым можно отнести необхо-

димость использования высоких температур (температура плавления In_2S_3 равна 1363 К) и вакуума, сложность подбора условий и контроля процесса осаждения, многостадийный характер процесса в ряде случаев.

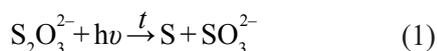
Значительный интерес представляет метод фотохимического осаждения, так как является очень дешёвым методом, который можно легко масштабировать для промышленного производства. Это более выгодно, чем традиционные методы осаждения в растворе благодаря своей применимости для использования любых подложек, с хорошим контролем над природой осаждения.

Целью данной работы является исследование фотолиза водных растворов, содержащих ионы индия и тиосульфат-ионы.

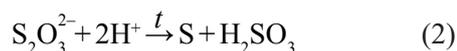
Осаждение осуществляется из водного раствора, содержащего $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Образование InS основано на возбуждении ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

при УФ-облучении, которое высвобождает атомы серы и электроны. Они взаимодействуют с ионами металлического индия с образованием соединения InS. Фотохимически сформированный сульфид индия осаждается при равномерном перемешивании. Для проведения фотолиза используется кварцевая лампа ДРТ-125 с излучением от 230 до 410 нм. Облучались растворы, содержащие нитрат индия и тиосульфат натрия – $(\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O})$ с концентрацией 0,001 моль/л и $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ с концентрацией 0,1 моль/л.

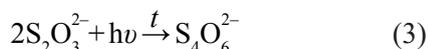
Фотохимическое образование InS происходит по следующим реакциям: ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ поглощают ультрафиолетовое излучение и освобождают S согласно уравнению:



Предполагается, что самопроизвольное выделение S в кислой среде происходит по уравнению:



Также предполагается, что ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ возбуждаются при поглощении ультрафиолетового излучения с образованием различных серосодержащих продуктов:



Список литературы

1. А.В. Новоселова. *Физикохимические свойства полупроводниковых веществ* / А.В. Новоселова. – М.: Наука, 1979. – 339 с.
2. Fiechter S. *Phys. StatusSolidiB* / Fiechter S, 2008. – Vol. 245. – №9. – P. 1761.
3. N.M. Gasanly. *SolidStateCommun* / N.M. Gasanly, A. Aydinli, 1997. – Vol. 797. – №1. – P. 101.

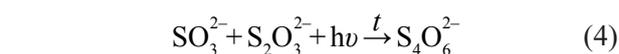
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРРИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С АВТОГОРЕНИЕМ

Г.Р. Азимова

Научный руководитель – к.х.н., зав. лаб. С.М. Зульфугарова

Институт катализа и неорганической химии Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 113, ezimova2015@gmail.com

Среди способов получения ферритов широко используется золь-гель метод, основное преимущество которого является высокая гомогенизация исходных компонентов с получением



образованные таким образом атомы серы и гидратированные электроны взаимодействуют с ионами индия, присутствующими в растворе, с образованием InS в соответствии с уравнением:



Спектрофотометрия с ультрафиолетовым излучением является эффективным методом контроля синтеза соединений. Растворы, содержащие $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, в течение часа облучались лампами с различным излучением, а именно 207 нм, 222 нм, 254 нм, 282 нм. Через каждые 5 минут были сняты пробы растворов и проанализированы на спектрофотометре. Спектрофотометрический анализ растворов, содержащих $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, показал, что для проведения фотолиза наиболее эффективный результат дает лампа с излучением 254 нм

Облучаемый раствор тиосульфата натрия и нитрата индия (III) имеет слабокислую среду, рН примерно равен 5–6. В результате облучения наблюдалось изменение цвета раствора на мутно-желтый и появления запаха серы. Образование осадка наблюдается после ~30 минут УФ-облучения. Также было замечено, что фотохимические реакции протекают с выделением тепла.

золя и превращением его в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующим старением, высушиванием и термообработкой. Разновидностью золь-гель метода, в котором

процесс сушки и термообработки происходит в одну стадию, является золь-гель с автогорением, когда в систему вводятся органические амины, кислоты или аминокислоты, которые одновременно выполняют функции комплексообразователя и «топлива» для осуществления автогорения [1–2]. Эти вещества обладают разными значениями теплоты сгорания, что должно влиять на характер горения и удельную поверхность образующегося порошка. В литературе есть отдельные работы, в которых рассматривается этот вопрос [3], но подробных исследований недостаточно. В данной работе синтезированы ферриты кобальта, меди, никеля и марганца по золь-гель технологии с горением с использованием лимонной кислоты, глицина и карбамида в качестве «топлива» и определены их значения удельной поверхности. В качестве прекурсоров для синтеза ферритов были использованы соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Водные растворы рассчитанных количеств солей и органического реагента перемешивали на магнитной мешалке с подогревом 1 час, далее перемешивание продолжали при комнатной температуре до образования геля, который затем нагревали в сушильном шкафу, при температуре 175–200 °C происходило возгорание с образованием порошка.

Одновременно был применен и так называемый «сухой» метод, т.е. соли металлов и органические реагенты смешивали, не переводя их в

раствор, а путем растирания в ступке. Кристаллизационная вода в составе солей металлов при этом способствовала мокрому помолу и получению однородной массы, далее осуществляли нагрев в сушильном шкафу с возгоранием.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на автоматическом дифрактометре «D 2Phazer» фирмы Bruker. Измерение удельной поверхности образцов определяли низкотемпературной адсорбцией азота по методу БЭТ на приборе SORBI-MS (ЗАО «МЕТА», Россия) (табл. 1).

Как видно из таблицы, природа органического реагента заметно влияет на удельную поверхность синтезированных ферритов. Наибольшей удельной поверхностью обладают ферриты, полученные золь-гель методом при горении с карбамидом, наименьшей – с глицином. Сравнивая методы синтеза, мы наблюдаем разную картину. Ферриты, полученные «сухим» методом с лимонной кислотой, обладают несколько более высоким значением удельной поверхности. Образцы, полученные «сухим» методом с карбамидом, наоборот, обладают менее развитой поверхностью, чем полученные золь-гель методом. Для образцов, полученных горением с глицином, нет однозначной зависимости от метода синтеза. Установленные зависимости могут иметь большое значение в катализе при синтезе и использовании ферритов в различных окислительных реакциях.

Таблица 1. Удельная поверхность ферритов, синтезированных золь-гель (з.г.) и «сухим» (с.м.) методами с автогорением с использованием различных органических реагентов

Феррит	Удельная поверхность, м ² /г					
	Лимонная кислота		Глицин		Карбамид	
	з.г.	с.м.	з.г.	с.м.	з.г.	с.м.
CuFe_2O_4	18	23	4	6,7	45	15
CoFe_2O_4	12	36,5	11,7	4,8	35	7,6
NiFe_2O_4	6,2	9,3	7,8	7,1	54,3	15,8
MnFe_2O_4	36,5	48,5	15	18,5	33	8,7

Список литературы

1. Бушкова В.С. // Журнал нано- та електронної фізики. – *Journal of nano- and electronic physics*, 2015. – Vol. 7. – №1. – pp. 0103.
2. Liu B.L., Fu Y.P., Wang M.L. // *J Nanosci. Nanotechnol*, 2009. – Vol. 9(2). – pp. 1491–1495.
3. Freitas N.L., Coutinho J.P., Silva M.C., Lira H.L., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. // *Materials Science Forum*, 2010. – Vol. 660–661. – pp. 943–947. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.943.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АНОРТИТА И ЦЕЛЬЗИАНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТРАССЕРОВ

И.М. Акимов

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.А. Митина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ita8@tpu.ru*

Введение. Важную роль в тяжелосредней сепарации алмазов играет использование ферросилицевой взвеси заданной плотности. Для её контроля применяют трассеры – материалы с хорошо различимой окраской и определённой фиксированной плотностью. По поведению трассеров в ферросилицевой взвеси можно косвенно оценить её плотность [1]. Одним из технологических решений по изготовлению трассеров является использование эпоксидных и полиэфирных смол с введением в их состав красителя и весового наполнителя в виде свинца [2]. У данного решения есть ряд недостатков, основными из которых являются низкая износостойкость материала, а также технологические сложности приготовления изделия.

Для керамической технологии задача получения материалов со строго заданной плотностью является нетривиальной. В качестве материала для трассеров с низкой плотностью потенциально подходит анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с плотностью $2,73 \text{ г/см}^3$. Однако получение плотноспеченной анортитовой керамики является сложной технологической задачей [3]. Одним из способов ее решения является получение композиционных материалов с утяжеляющей фазой в виде цельзиана $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, плотность которого составляет $3,26 \text{ г/см}^3$.

Цель работы. Получение анортитоцельзиановых керамических материалов черного цвета со средней плотностью $2,70 \text{ г/см}^3$.

Методика проведения работы. В качестве исходных материалов использовались Кировоградский каолин, технический мел, карбонат бария марки ЧДА. Глина НК-5 вводилась вместо

части каолина для снижения температуры спекания (таблица 1).

Была выбрана двухстадийная технология получения материала. На первой стадии при температуре 1300°C из смесей исходных материалов был получен спек, который затем был измельчен до величины площади удельной поверхности $9000\text{--}9500 \text{ см}^2/\text{г}$. На основе измельченного спека готовились смеси, содержащие $7,5\%$ по массе пигмента (шифр П), а также $7,5\%$ пигмента и $2,5\%$ оксида бора (шифр ПБ). Использовался черный пигмент, в состав которого входят оксиды железа, кобальта и хрома. Сформованные образцы обжигались при температурах $1300, 1350, 1400^\circ\text{C}$. Для обожженных образцов определялись водопоглощение, средняя плотность, прочность на изгиб и износостойкость. Износостойкость косвенно определялась по потерям массы образцов при перемешивании их в течение 10 часов в фарфоровом барабане в суспензии из карбида кремния.

Результаты. По результатам исследования были получены керамические материалы с необходимой плотностью (таблица 2). При введении стеклообразующей добавки (B_2O_3) в состав материалов (серия ПБ) износостойкость их увеличивается в связи с образованием более гладкой поверхности образцов [4] с меньшим количеством открытых пор. Снижение прочностных характеристик материалов серии ПБ по сравнению с материалами серии П связано с изменением характера разрушения материалов: образцы с борными добавками в основном разрушаются по границе раздела стеклофаза-кристаллическая фаза, а не по межкристаллической границе.

Таблица 1. Компонентные составы исследуемых шихт

Шифр	Содержание компонента, % мас			
	Каолин	Технический мел	Карбонат бария	Глина НК-5
An100	72,06	27,94	0	10
An95	71,1	26,19	2,72	10
An90	70,16	24,48	5,36	10
An80	68,35	21,20	10,45	10

Таблица 2. Механико-прочностные характеристики

Состав	Температура обжига, °С	Средняя плотность, г/см ³	Прочность на изгиб, МПа	Потери массы образцов, %
An95П	1350	2,74	97,9	3,37
An100П	1350	2,66	97,8	2,75
An95ПБ	1300	2,69	85,2	2,83
An90ПБ	1300	2,70	76,4	1,30

Список литературы

1. Н.И. Коннова // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2013. – №11. – С. 58–63.
2. В.П. Миронов // Горный журнал, 2012. – №2. – С. 49–53.
3. Y. Tian // Science of Sintering, 2013. – Vol. 45. – P. 141–147.
4. О.А. Сергеевич // Труды Кольского научного центра РАН, 2017. – №8. – С. 167–172.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОАЛМАЗОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ LiClO₄-C

Д.В. Алексеев

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

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

Алмаз – это аллотропная модификация углерода, известная человечеству с древних времен. Он имеет широкую запрещенную зону, высокую радиационную стойкость, химически инертен и стабилен при температуре ниже 850 °С. Благодаря этим свойствам алмаз находит применение в различных областях науки и техники. Алмазы с характерными размерами от нескольких до сотен нанометров называют наноалмазами или ультрадисперсными алмазами (НА). В настоящее время НА коммерчески производятся методом детонационного синтеза. Основные области применения детонационных НА – медицина и фармацевтика, поддержка катализаторов, функциональные покрытия, добавки к смазочным материалам и композитам. Для большинства применений наноалмазов важную роль играет внешний поверхностный функциональный слой. В процессе синтеза частицы НА подвергаются химической очистке, в результате чего поверхность покрывается кислородсодержащими и другими функциональными группами [1]. В данной работе мы предлагаем принципиально новую область применения наноалмазов – в качестве дисперсной добавки в твердые композиционные электролиты

Твердый композиционный электролит, как правило, состоит из ионной соли и дисперсной

добавки. В качестве инертной добавки обычно используются различные оксиды, такие как Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, SnO₂ и т.д. [2, 3]. Основные требования, предъявляемые к дисперсным добавкам – высокая площадь удельной поверхности, термическая стабильность и инертность по отношению к ионной соли, на основе которой синтезирован электролит. Наноалмазы удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к дисперсной добавке, и обладают большей удельной поверхностью чем оксиды. Недавно было обнаружено, что НА может быть использован в качестве гетерогенной легирующей добавки для получения нанокомпозитных твердых электролитов AgI-НА [4]. На сегодняшний день, кроме упомянутой статьи, нет информации об использовании такой неоксидной добавки как НА для приготовления композиционных твердых электролитов.

Носителем заряда в электролите являются ионы. В качестве источника подвижных ионов в твердых электролитах обычно используются различные соли, обладающие высокой удельной проводимостью и стабильностью при высоких температурах. В данной работе в качестве ионной соли в твердом композиционном электролите используется перхлорат лития. Данное вещество уже было изучено ранее, и было по-

казано, что оно обладает достаточно высокой удельной проводимостью для твердого вещества ($3,2 \cdot 10^{-6}$ См/см при 200°C). Предполагается, что, согласно перколяционной теории, в композиционном материале, проводимость увеличится на несколько порядков.

Таким образом в данной работе впервые было продемонстрировано использование на-ноалмазов (ФНПЦ «Алтай», г. Бийск, Россия, $S_{\text{уд}} = 320 \pm 20$ м²/г) в качестве неоксидной добав-

ки для получения композиционных твердых электролитов $\text{LiClO}_4 - \text{HA}$. На основе данного электролита был сконструирован твердотельный суперконденсатор и исследованы его характеристики. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния инертной высокодисперсной гетерогенной добавки на транспортные свойства композитов $(1-x) \text{LiClO}_4 - x\text{HA}$. Результаты работы обсуждаются в докладе.

Список литературы

1. Dolmatov V. Yu.; *Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications. Russian Chemical Reviews*, 2001. – V. 70. – pp. 607–626.
2. Mateyshina Yu., Slobodyuk A., Kavun V., Uvarov N. *Conductivity and NMR study of composite solid electrolytes CsNO_3-A ($A = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$). *Solid State Ionics*, 2018. – №324. – P. 196–201.*
3. Loginov A.V., Mateyshina Y.G., Aparnev A.I., Uvarov N.F. *Synthesis of $\text{BaSnO}_3/\text{SnO}_2$ Nanocomposites as Heterogeneous Additive for Composite Solid Electrolytes. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018. – V. 91. – Iss. 10. – pp. 1660–1664.*
4. Mateyshina Y.G., Alekseev D.V., Uvarov N.F. *The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide, *Materials Today: Proceedings*, 2020. – Vol. 25. – P. 373.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ АЭС «ФУКУСИМА-ДАЙИЧИ» ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАЗРУШАЮЩИХ ФАКТОРОВ

Е.А. Безднякова, О.В. Мурасова, С.С. Погляд, О.С. Дмитриева, В.А. Сивкова, А.Р. Замалтдинова, Д.М. Яндаев, А.А. Колобова, В.А. Болдаков, М.И. Хамдеев

АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
433510, Россия, г. Димитровград Ульяновская область, Западное шоссе, д. 9, pryzhevskaya@mail.ru

В результате аварии на АЭС «Фукусима-Дайичи» образовался большой объем топливосодержащего материала (ТСМ), который представляет серьёзную опасность для окружающей среды [1]. Длительный контакт такого вида компаунда с водной средой может привести к процессам деградации, в результате которых происходит разрушение ТСМ, изменяется их плотность, развивается открытая площадь поверхности. На степень деградации оказывают влияние следующие факторы: соотношение металлической фазы к силикатной фазе, время, температура, отношение поверхности ТСМ к объему воды, а также возможное присутствие продуктов радиолиза в виде перекиси водорода, атомарного кислорода, нитрат-ионов. Кроме этого радиолиз может инициировать и катализировать прохождение реакций, которые в иных условиях невозможны. Изменение этих характе-

ристик является важным показателем, который оказывает влияние на скорость растворения образцов ТСМ или образование осадков.

Для определения изменения свойств образцов под воздействием деградирующих факторов были выбраны два основных экспериментальных направления, которые имитируют поведение материала в различных условиях – при длительном контакте с водной средой и хранение в воздушной среде (далее в тексте – «сухое хранение»).

Хранение образцов в воде осуществляли с двумя разными условиями: в одном случае раствор насыщали кислородом, в другом случае – газообразным азотом. Необходимость приготовления воды с растворенным кислородом вызвана изучением влияния коррозионно-активных продуктов радиолиза на исследуемые характеристики материала. Раствор, насыщенный

газообразным азотом, позволяет исключить растворение атмосферного кислорода, а также изучить влияние образовавшейся азотной кислоты на исследуемый материал.

Определение химической устойчивости («мокрое» хранение) проводили по ГОСТ Р 52126-2003 при температуре 90 °С. Повышенная температура водной среды необходима для ускорения процесса деградации материала в рамках приемлемого временного периода. В связи с тем, что растворимость газов в воде при повышении температуры существенно уменьшается, методика подготовки контактных растворов заключалась в полной деаэрации дистиллированной воды при кипячении с обратным холодильником и барботировании в раствор чистого азота/кислорода с принудительным охлаждением до 4 °С.

Для сухого хранения использовали по три образца ТСМ каждого состава. Исследуемые образцы после первичной характеристики помещали в стеклянные, герметично закрытые контейнеры. Хранение образцов осуществляли в печи при температуре 150±1 °С в течение 500, 800 и 1200 часов непрерывно. После завершения цикла хранения контейнеры омывали HNO₃ с концентрацией 1 моль/л для определения выхода элементов из образцов. Температура и присутствие влажного воздуха в свободном объеме контейнера являются влияющими факторами на процесс старения, под действием которых возможно изменение кристаллической структуры в системе Zr–U–O, окисление урана до U₃O₈ и

кристаллизация силикатной стеклофазы. Результатом протекающих процессов может являться изменение плотности ТСМ, появление микротрещин, структурные трансформации и уменьшение механической прочности.

В результате рентгенофазового анализа установлено, что исследуемые образцы после ускоренной деградации демонстрируют постоянство фазового состава – в сравнении с исходными образцами. Кроме того, плотность и пористость исследуемых образцов в обоих случаях остается неизменной для всех составов.

Скорость выщелачивания компонентов для всех образцов с течением времени уменьшается. Заметна разница в скоростях выщелачивания образцов, хранившихся в различных атмосферах – в азотной атмосфере скорость выхода компонентов несколько выше.

По результатам изучения микроструктуры установлено, что такие компоненты как Si, Al, Ca, O, Pu распределены достаточно равномерно по всему образцу, в то время как Cr, Ni, U, Fe образуют вкрапления.

Исследование выполнено за счет средств субсидии Исследовательского института Mitsubishi Research Institute (Япония) №NSU51-18 от 27.11.2019 по реализации проекта «Вывод из эксплуатации и обращение с загрязненной водой (разработка технологий анализа и оценки свойств топливных осколков (разработка технологии оценки старения свойств топливных осколков))»

Список литературы

1. *Jacquemain D. Science and Technology Series. Nuclear Power Reactor Core Melt Accidents. France, 2015. – P. 415. ISBN: 978-2-7598-1835-8.*

ПЛАЗМЕННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ УГОЛЬНОГО ШЛАКА

Ж. Болатова, А.В. Филимоненко

Научный руководитель – к.т.н., доцент А. Я. Пак

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30, zsb3@tpu.ru*

Угольный шлак является отходом процесса сжигания угля на тепловых электростанциях. Утилизация угольного шлака – одна из основных экологических проблем во всем мире. В настоящее время апробируется ряд подходов к

утилизации отходов и управлению процессами их использования. Одним из методов утилизации является плазменная переработка. Различают несколько вариантов плазменной утилизации в зависимости от конструктивных характери-

стик реактора и подхода к генерации плазмы. Плазменный факел может быть сгенерирован дуговым разрядом постоянного или переменного тока, радиочастотным или микроволновым воздействием [1]. Высокие температуры и плотности энергии, достижение которых возможно в плазменных системах, способствуют ускорению химических реакций, сокращают время процесса и тем самым потенциально обеспечивают высокую производительность экспериментальных реакторов. Основным недостатком применения плазмы в решении задачи утилизации шлаков является относительно высокая стоимость процесса, в частности, стоимости электроэнергии и плазменного газа. При этом известен подход к снижению энергоемкости процесса и отказа от расхода инертных газов за счет использования безвакуумного электродугового метода [2].

В данном исследовании были использованы шлаковые отходы после процесса газификации угля класса Д [3]. Шлак измельчался и просеивался в сите с размером ячеек 60 мкм, каждый образец был пронумерован исходя из длительности действующего разряда. Навески угольного шлака 0,5 г (весы ВЛ-124И-С, ГОСМЕТР, Россия, $\pm 0,0001$ г) помещались на дно графитового тигля, где они подвергались воздействию дугового разряда с продолжительностью до 25 с. После обработки дуговым разрядом полу-

ченные образцы взвешивали, и исследовали на рентгенофазовом дифрактометре (XRD 7000s, CuK α -излучение; Shimadzu, Япония).

Анализ полученных рентгеновских дифрактограмм показал (рис. 1), что исходный шлак преимущественно состоит из оксидных фаз кварца (SiO_2) и муллита ($\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$), а также ряда других оксидов металлов и неметаллов, следы которых присутствуют на дифрактограмме. В то время как переработанный в плазме типичный образец содержит графит, кубическую фазу карбида кремния (SiC куб.), гексагональную фазу карбида кремния (SiC гекс.), гексагональную фазу нитрида алюминия (AlN). Такой фазовый состав исходного сырья и продуктов синтеза соответствует известным представлениям о фазовом составе золошлаковых отходов и продуктов их плазменной утилизации. В процессе плазменной утилизации происходит карботермическое восстановление оксидов кремния до карбидов, формирования нитрида алюминия. Полученные материалы требуют разработки методов их очистки от несвязанного углерода для дальнейшего получения отходов сверхтвердой керамики на основе карбида кремния и нитрида алюминия.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ВУЗам (FSWW-0022-2020).

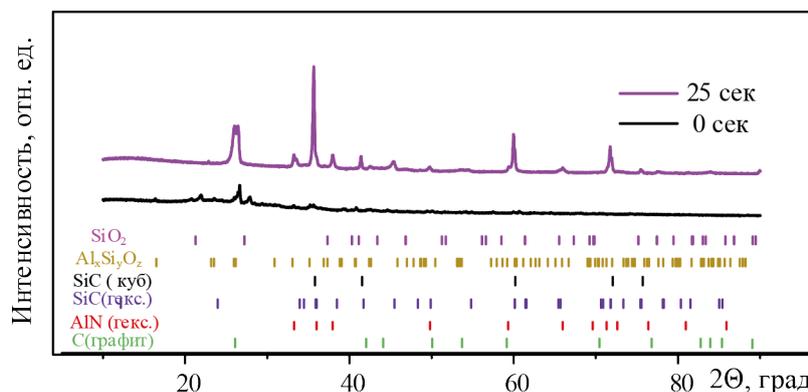


Рис. 1. Типичные рентгеновские дифрактограммы угольного шлака до обработки и после обработки плазмы дугового разряда постоянного тока

Список литературы

1. Tang L., Huang H., Hao H., Zhao K. // *J Electroanal. Chem.* 2013. – Vol. 71. – P. 839–847.
2. Пак А.Я., Губин В.Е., Мамонтов Г.Я. // *Письма в ЖТФ*. 2020. – Т. 46. – № 14. – С. 21–24.
3. Ларионов К.Б., Губин В.Е., Янковский С.А. // «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности» сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции, научное электронное издание, 2014. – С. 280.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ^{99}Mo С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТА PUROLITE MTS9500

А.В. Борзова, В.Г. Аббязова, А.Ю. Енизеркина, Р.Г. Абдуллов, Е.В. Черноокая

АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
433510, Россия, г. Димитровград Ульяновская область, Западное шоссе, д. 9, niiar@niiar.ru.

Сорбент торговой марки Purolite MTS9500 – хелатообразующий сорбент с аминофосфоновой функциональной группой. Такие неорганические ионообменники проявляют высокую селективность к некоторым элементам, их ионообменные свойства часто дополняются достаточно высокой устойчивостью к повышенным температурам и ионизирующему излучению [1]. Цель настоящей работы – исследование возможности выделения и очистки радионуклида ^{99}Mo с использованием сорбента Purolite MTS9500.

Исследования в статических условиях показали, что кинетика процесса сорбции на исследуемом сорбенте замедлена. С увеличением времени контакта фаз с 60 до 420 минут емкость сорбента возрастает с 17 мг до 24 мг ^{99}Mo на 1 см³ сорбента. В ходе исследования влияния концентрации азотной кислоты на сорбцию ^{99}Mo на сорбенте Purolite MTS9500, показало, что при увеличении концентрации азотной кислоты в диапазоне 0,05–2 моль/л коэффициент распределения ^{99}Mo снижается в два раза.

Эксперименты в динамических условиях показали, что с увеличением скорости пропуска-

ния раствора через слой сорбента потери ^{99}Mo в фильтрате увеличиваются. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Проведены исследования поведения примесей I-131, Sr-89, Ru-106 и Eu-152 при выделении ^{99}Mo на колонке с сорбентом Purolite MTS 9500. Сорбция проводилась из раствора состава: 4,73 моль/л $[\text{NO}_3^-]$ + 0,4 моль/л $[\text{H}^+]$ + 0,6 моль/л $[\text{Al}]$ с добавлением индикаторного количества исследуемых радионуклидов. Промывки проводились последовательным пропуском 0,4 моль/л HNO_3 (3 к.о.) и H_2O (1 к.о.). стадию десорбции вели растворам 2 моль/л NH_4OH (10 к.о.). Скорость пропускания раствора через слой сорбента 2 мл/см²·мин. Полученные результаты коэффициентов очистки представлены в таблице 2.

Полученные результаты показали, что сорбент Purolite MTS9500 применим для выделения и очистки радионуклида ^{99}Mo , однако требуются дополнительные исследования с целью определения влияния облучения на сорбционные свойства сорбента.

Таблица 1. Распределение ^{99}Mo в зависимости от скорости пропускания раствора через слой сорбента

	Состав раствора	Объем раствора, к.о.	Скорость пропускания раствора, мл/см ² ·мин.		
			1	2	3
Потери ^{99}Mo на стадии сорбции, %	4,73 моль/л $[\text{NO}_3^-]$ + 0,4 моль/л $[\text{H}^+]$ + 0,6 моль/л $[\text{Al}]$	28	0,28	2,66	5,29
Потери ^{99}Mo на стадии промывки HNO_3 , %	0,4 моль/л HNO_3	3	0,09	0,69	2,21
Потери ^{99}Mo на стадии промывки H_2O , %	H_2O бидистиллированная	1	0,03	0,04	0,08
Суммарно собрано ^{99}Mo на стадии десорбции, %	2 моль/л NH_4OH	10	96,22	94,21	89,70
Остаток на сорбенте ^{99}Mo , %			3,38	2,39	2,72

Таблица 2. Коэффициенты очистки ^{99}Mo от примесей на сорбенте Purolite MTS 9500

	I-131	Sr-89	Ru-106	Eu-152
Коэффициент очистки	4,2	8188,4	14,4	110,2

Список литературы

1. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии, М.: МИР, 1985. – С. 346–356.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПЛАСТИН И НАНОПРИЗМ СЕРЕБРА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ПОЛИОЛАМИ ЕГО СОЛЕЙ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Т.А. Борисенко, А.М. Воробьёв

Научный руководитель – к.х.н., зам. директора по науке А.И. Титков

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

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

Среди различных металлических наночастиц наночастицы серебра широко исследуются, поскольку они демонстрируют необычные оптические, электронные и химические свойства в зависимости от их размера и формы, что открывает множество возможностей для технологических приложений [1–3]. В течение последних двух десятилетий известно о многих методах синтеза для получения наночастиц серебра с индивидуальным размером, формой и возможностью управления размером. В общем, наночастицы серебра могут быть получены различными методами, включая химическое восстановление ионов серебра с или без стабилизирующих агентов, термическое разложение в органических растворителях, а также химическое и фотовосстановление в обратных мицеллах. Метод синтеза, использованный в настоящем исследовании, представляет собой, так называемый полиольный метод, который хорошо подходит для получения наноразмерных металлических или оксидных частиц различных типов.

Таким образом, задачей данной работы является выявление зависимости физико-химических и морфологических характеристик наночастиц серебра от условий их синтеза (температуры восстановления прекурсора, времени восстановления, концентрации соли серебра и стабилизатора, природы полиола, а также влияние количества добавленной щелочи для увеличения восстановительной активности полиолов).

Физико-химические характеристики полученных данных были проанализированы с помощью таких методов, как сканирующая элек-

тронная микроскопия, рентгеновская дифракция и оптическая спектроскопия. В данной работе исследовали процесс восстановления нитрата серебра в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты (2-[2-(2-Метоксиэтокси)этоксид]уксусной кислоты – 2МЭУК) этиленгликолем, пропиленгликолем и триэтиленгликолем с образованием нано- и микропластин серебра [4].

В ходе работы были получены следующие данные: продукт восстановления нитрата серебра в полиолах в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты представляет собой серебряные нано- и микропластины с размерами от 10–15 нм до 0,5–1 мкм. Такие параметры, как температура и время восстановления влияют на средний размер частиц и распределение по размерам. При этом с увеличением количества введенного стабилизатора в процессе синтеза размер частиц и полидисперсность уменьшаются.

В исследованном диапазоне температур 100 °С природа полиола (этиленгликоль, пропиленгликоль, триэтиленгликоль) существенно не влияет на морфологию получаемых наночастиц.

Увеличение количества щелочи существенно ускоряет восстановление за счет увеличения активности полиолов и спиртов. Так при введении гидроксида натрия получены частицы размерами от 5–10 нм до 20–30 нм.

Было исследовано влияние такого дополнительного восстановителя, как гидразин (мольное отношение к серебру 1 : 1). В ходе ряда экспериментов установлено, что в исследованных условиях были получены наночастицы серебра

преимущественно плоской формы с размерами 5–20 нм.

Таким образом показано, что в отличие от немодифицированного ПЭГ в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты (2МЭУК) варьируя условия полиольного синтеза можно

получать при высоких концентрациях прекурсора серебра (до 0,5–1 моль/л) нано- и микропластины размерами от 5–10 нм до 1 мкм. Полученные нано- и микропластины могут применяться в качестве электропроводящих материалов, в том числе токопроводящих паст и чернил [4].

Список литературы

1. *Khelbtsov N.G., Dykman L.A. // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, 2010. – Vol. 111 (1). – P. 1–35.*
2. *Murphy C.J., Jana N.R. // Adv. Mater, 2002. – Vol. 14. – №1. – P. 80–82.*
3. *Yener D.O., Sindel J., Randall C.A., Adair J.H. // Langmuir, 2002. – Vol. 18. – №22. – P. 8692–8699.*
4. *Борисенко Т.А., Титков А.И., Логутенко О.А. // Химия в интересах устойчивого развития, 2020. – №28. – Т. 1. – С. 66–72.*

БОРОСИЛИКАТНАЯ ЭМАЛЬ С ВЫСОКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЯ И РАСТЕКАЕМОСТИ ФРИТТЫ

В.Ю. Боровой

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

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

Химическая устойчивость силикатной эмали позволяет защитить металлические изделия при работе в агрессивной среде, срок службы которых не уступает дорогостоящим легированным сплавам [1–3]. На сегодняшний день промышленность нуждается в химически устойчивом технологическом покрытии, которое оправдывает затраты на его применения. Силикатное эмалевое покрытие обладает рядом достоинств перед аналогичными органическими:

- невоспламеняемость и способность работать при температуре от минус 50 °С до плюс 60 °С;
- увеличение пропускной способности трубопроводов и возможность применения труб меньшего размера;
- предотвращение абразивного износа и отложения на стенках труб различных продуктов полимеризации.

В тоже время современные силикатные покрытия должны обладать комплексом определенных характеристик, некоторые из которых трудно совместимы. В частности, высокая химическая стойкость и высокая растекаемость эмали. С увеличением в составе эмали SiO_2 химическая стойкость повышается, но растекаемость понижается. В зависимости от состава эмали и

соотношения оксидов, компоненты по-разному влияют на свойства покрытия. Например, оксид бора, в одном случае увеличивает стойкость, в другом уменьшает. Такое влияние оксида бора на свойства эмали связано с особенностями его строения.

Цель работы – скорректировать состав силикатной эмали системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, чтобы эмалевое покрытие имело химическую стойкость не менее класса А+ и растекаемость фритты не менее 50 мм.

В качестве исходной фритты исследовали состав, который по содержанию оксидов соответствует одной из марок боросиликатной титановой эмали для белого покрытия наружной поверхности. Боросиликатную эмаль с диоксидом титана широко используют для белого покрытия внутренней и наружной поверхностей металлических изделий. В тоже время существуют технологические сложности получения качественного покрытия с улучшенными характеристиками с использованием эмали данной системы. Порошок сваренной фритты наносили на металлическую подложку при температуре 870 ± 10 °С с выдержкой 5 ± 3 минуты.

Корректировку состава проводили путем изменения соотношения оксидов SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O , которые наиболее сильно влияют на рас-

смаатриваемые свойства. Опробованы пять различных составов, свойства которых показали следующее (табл. 1). Положительное влияние на химическую стойкость и растекаемость оказывает частичная замена Na_2O на K_2O , оксид калия увеличили с 4% до 6 мас. % при сохранении постоянной суммы щелочных оксидов (18%). Увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ с 2 до 4 и дополнительное введение оксида цинка в количестве 4% позволили увеличить растекаемость фритты с 40 до 53 мм с сохранением химической стойкости класса АА. Из рассматриваемых со-

ставов выбран один, который отвечает комплексу заданных свойств: класс химической стойкости АА и растекаемость фритты – 50 мм. Состав включает оксиды, в мас. %: SiO_2 – 43; B_2O_3 – 12; P_2O_5 – 4; TiO_2 – 15; Al_2O_3 – 2; MgO – 2; Na_2O – 12; K_2O – 6; ZnO – 4, F – 4 сверх 100%.

Таким образом, скорректирован состав боросиликатной титановой эмали с получением силикатного покрытия, обладающего заданным набором свойств, а именно совмещающего химическую стойкость и заданную растекаемость фритты.

Таблица 1. Основные свойства эмали в зависимости от соотношения $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$

Показатель	Обозначение состава фритты				
	1	2	3	4	5
$(\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3) \times 10$	21	26	29	31	35
Класс химической стойкости	А	А+	АА	АА	АА
Растекаемость эмали, мм	40	41	47	45	35

Список литературы

1. Рябов А.В., Яценко Е.А., Керимова В.В., Климов Л.В. Стеклоэмалевое однослойное покрытие для антикоррозионной защиты стальных изделий // *Физика и химия стекла*, 2019. – №1. – С. 97–100.
2. Родцевич С.П., Тавгень В.В., Минкевич Т.С. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титансодержащих стекол // *Стекло и керамика*, 2007. – №7. – С. 25–27.
3. Яценко Е.А. Особенности ресурсосберегающей технологии функциональных однослойных композиционных эмалевых покрытий для стали // *Физика и химия стекла*, 2011. – Т. 37. – №1. – С. 54–69.

ФОТОПОТЕНЦИАЛ В ОКСИДЕ Ag(I) , АНОДНО СФОРМИРОВАННОМ НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ag-Zn

М.Ю. Бочарникова, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский
 Научный руководитель – д.х.н., профессор А.В. Введенский

Воронежский государственный университет
 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1, nesterovamarija18@gmail.com

Микрокристаллическое состояние поверхности электрода имеет большое значение при анодном оксидообразовании, особенно на начальных этапах роста оксидной пленки. Использование в качестве электрода сплавов системы Ag-Zn позволяет проследить уровень влияния химического состава и структурного состояния подложки на свойства анодно формирующегося оксида Ag(I) . Так как свойства оксидов определяют саму возможность их практического применения, исследования в данной области являются актуальными. Используются методы измерения фототока и фотопотенциала в соче-

тании с электрохимическими традиционными измерениями.

Этапу оксидообразования предшествовало потенциостатическое селективное растворение (СР) цинка в течение 60 с в деаэрированном 0,01 М HNO_3 + 0,09 М KNO_3 (рН 2,16) при потенциалах термодинамической стабильности серебра ($E_{\text{CP}} = 0,4; 0,5$ и 0,6 В). Это обеспечивает генерацию сверхравновесных вакансий и появление поверхностного слоя, представленного практически чистым, но структурно-разупорядоченным серебром. Концентрация сверхрав-

новесных вакансий повышается с увеличением потенциала СР.

Сплавы системы Ag–Zn (N_{Zn} от 5 до 30 ат. %), подготовленные таким образом, переносили в деаэрированный щелочной раствор 0,1 М КОН (рН 12,89) для потенциостатического образования оксида Ag(I) при $E=0,56$ В. Практически сразу после включения поляризации регистрируется положительный фототок, свидетельствующий о появлении на поверхности оксидной пленки с n-типом проводимости и преобладанием донорных дефектов.

После отключения анодной поляризации в оксиде Ag(I) на Ag–Zn сплавах регистрируется отрицательный фотопотенциал, что указывает на n-тип проводимости оксидной фазы. Амплитуда фотопотенциала с течением времени уменьшается и достигает некоторого квазистационарного уровня, при этом медленный спад E_{ph} продолжается и далее. Уменьшение фотопотенциала со временем выдержки электрода в 0,1 М КОН говорит о том, что происходит химическое растворение оксидной пленки, что надежно доказано в [1]. Тем самым, измерение фотопотенциала

позволяет выявить не только структурные особенности оксида, но и кинетические параметры его коррозионного поведения в деаэрированной щелочной среде.

Значительная часть временной зависимости фотопотенциала линейризуется в координатах $\ln[E_{ph}(t) - E_{ph}^{st}] - t$ [2]. Исходя из этого, определены фотопотенциал в оксиде Ag(I) на момент отключения анодной поляризации и характеристичное время процесса растворения оксидной пленки (рис. 1).

Амплитуда начального фотопотенциала в целом снижается с ростом концентрации цинка (рис. 1а). Зависимость от E_{CP} несистематична, поскольку точной нормировки по толщине растворяющейся оксидной пленки провести невозможно. Повышение величины характеристичного времени по мере увеличения исходной концентрации цинка в сплаве и уровня его обесцинкования косвенно указывает на повышение коррозионной устойчивости в щелочной среде анодно сформированного оксида Ag(I) (рис. 1б).

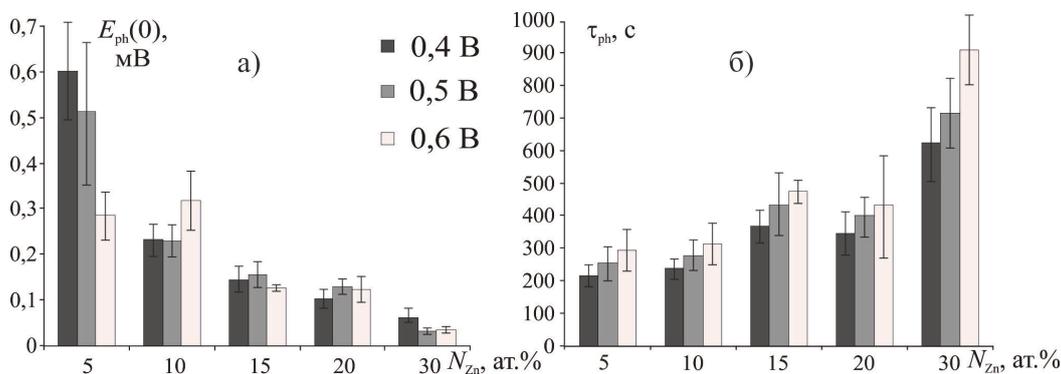


Рис. 1. Начальный фотопотенциал в оксиде Ag(I) (а) и характеристичное время процесса растворения Ag_2O (б)

Список литературы

1. Кудряшов Д.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Защита металлов, 2008. – Т. 44. – №3. – С. 321–329.
2. Кудряшов Д.А. [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2010. – Т. 46. – №1. – С. 1–8.

АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА ОСАДКА ОКСИДА КРЕМНИЯ ОТ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ РАСТВОРА ПРИ ОБРАБОТКЕ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА АММОНИЯ РАСТВОРОМ АММИАКА

Д.В. Брянкин, А.А. Смороков

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

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

Диоксид кремния SiO_2 является сопутствующим соединением во многих рудах. Для его удаления из них необходимо прибегать к использованию высокоэнергетических способов, таких как например сублимация [1]. Отсюда вытекает проблема экономической выгоды в ходе обескремнивания руд, а также дальнейшего использования отделенного диоксида кремния. Данная работа посвящена исследованию жидко-фазного обескремнивания руд в растворе гидрофторида аммония и дальнейшего выделения SiO_2 . Промежуточный кремниевый продукт – раствор гексафторсиликата аммония (ГФСА) из которого путем добавления раствора аммиака осаждался диоксид кремния. Основным методом контроля за осаждением была выбрана рН-метрия [2].

В ходе опытов к 50 мл раствора ГФСА, приготовленным из соотношения 200 грамм на 1250 мл воды, приливались различные объемы раствора аммиака [3]. В результате этого протекала реакция:



Полученную суспензию фильтровали. Осадок тщательно промывали и отправляли сушиться в микроволновую печь, мощностью 700 Вт. Режим сушки был таков: осадок взвешивали до помещения его в печь, прокаливали его в течение 20 секунд и измеряли массопотерю и снова отправляли в печь. Когда масса осадка не изменялась в разряде сотых в течение трех стадий сушку прекращали. В фильтрате измеряли рН, предварительно откалибровав прибор [4]. Таким образом были получены следующие данные (табл. 1).

Полученные данные показывают, что с увеличением водородного показателя раствора возрастает выход осадка (рисунок 1).

Список литературы

1. Борисов В.А. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторсиликата аммония от примесей /

Таким образом можно сделать вывод о том, что наибольшая эффективность по выходу осадка достигается при $\text{pH}=10$. Дальнейшее увеличение водородного показателя среды не приведет к значительному увеличению осадка.

Таблица 1. Сводная таблица данных эксперимента

№	Объем гидроксида аммония $V(\text{NH}_4\text{OH})$, мл	Масса сухого осадка m_{SiO_2} , г	pH
1	0	0	6,71
2	1	0,493	6,82
2	1,5	0,647	6,89
3	2	0,857	7,15
4	2,5	1,052	7,3
5	3	1,496	7,4
6	5	1,930	8,05
7	12	2,340	9,75
8	15	2,345	10,17

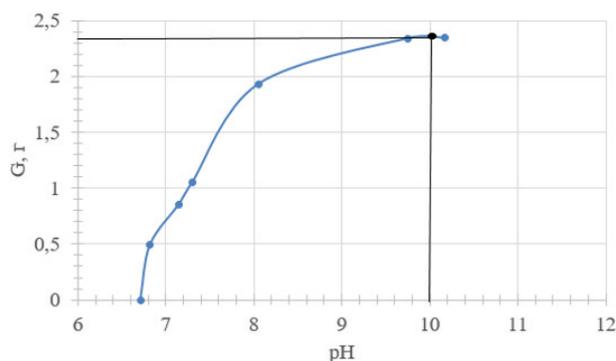


Рис. 1. Зависимость выхода осадка от pH среды

В.А. Борисов, А.Н. Дьяченко, А.С. Кантаев // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ], 2010. – Т. 317.

- №3: Химия. – [С. 73–76].
- В.А. Рогов *Методическое пособие по физической химии. Потенциометрия* / В.А. Рогов, А.Г. Степанов, Г.А. Коваленко // Редакционно-издательский центр НГУ, 2007. – 52 с.
 - ГОСТ 3760-79. *Реактивы. Аммиак водный. Технические условия.* – Москва: Стандартинформ, 2016. – 8 с.
 - Руководство по эксплуатации ИНФА.421522.002 РЭ // ООО НПП «Инфраспек – Аналит». – Новосибирск, 2013. – 69 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Д.А. Быстрицкая, О.Ю. Задорожная, М.Д. Малиновская
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
63405, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rockettheraccoon79@gmail.com

Керамика на основе диоксида циркония, благодаря своим уникальным свойствам, широко используется в технике и медицине. Однако ее высокая стоимость, обратимый полиморфизм и неустойчивость к низкотемпературной деградации приводит к необходимости изучения комбинированных составов. Часто более перспективным оказывается применение диоксида циркония в качестве не основного, а дополнительного компонента. Например, при сочетании в составе оксидов циркония и алюминия получают достаточно твердую и прочную керамику за счет вклада высокотвердого Al_2O_3 [1]. В этом случае алюмооксидная матрица блокирует рекристаллизацию частиц диоксида циркония, что сдерживает зародышеобразование моноклинной фазы ZrO_2 в процессе спекания, а функциональные свойства керамики, содержащей диоксид циркония, определяются наличием тетрагональной фазы ZrO_2 . На основе смешанных алюмоциркониевых составов может быть изготовлена как плотная, так и пористая керамика. В том

числе износостойкая [1] и обладающая сквозной пористостью [2].

Целью данной работы было изучение влияния исходного компонентного состава на состояние структуры и свойства алюмоциркониевой керамики. В качестве исходного сырья для изготовления образцов использовались глинозем Almatis CT 1200 SG (Almatis GmbH), диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием YSZ 5,5 Y (Stanford Materials Corp.), наноразмерный диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием ПЦИ, полученный методом плазмохимического синтеза (Северский химический комбинат, г. Томск).

Содержание ZrO_2 в шихте варьировалось от 0 до 30 мас.%. Образцы в виде параллелепипедов формовались одноосным прессованием с добавлением связки на основе поливинилового спирта. Затем проводился обжиг в воздушной среде до 1000–1640 °С и выдержкой при конечной температуре – два часа.

Добавка диоксида циркония в массу на основе Al_2O_3 способствует усадке и уплотнению

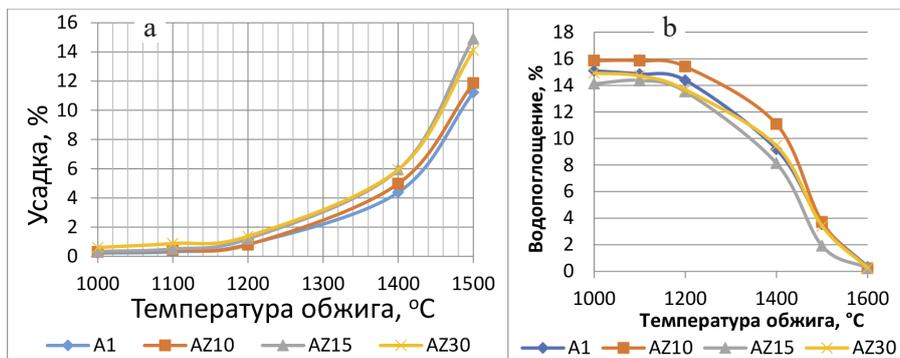


Рис. 1. Влияние компонентного состава на изменение усадки (а) и водопоглощения (б) образцов керамики при термообработке

керамики (рис. 1). при 1600 °С достигается минимальное водопоглощение. Качество материала после обжига позволяет изготовить на основе этого состава керамические фильтры с канальными порами (рис. 2). Такие фильтры могут использоваться для очистки от загрязнений различных объектов, в том числе при высокой температуре.

Изучение процесса уплотнения необходимо для выбора температуры предварительного спекания, обеспечивающей необходимую прочность и пористость для придания формы и упрочнения медицинских изделий.

Список литературы

1. Zadorozhnaya O.Yu., Khabas T.A., O.V. Tiunova, et al. // *Ceramics International*, 2020. 46. 9263–9270.
2. Kamyshnaya K.S., Khabas T.A. // *Ceramics International*, 2021. 47. 1666–1671.

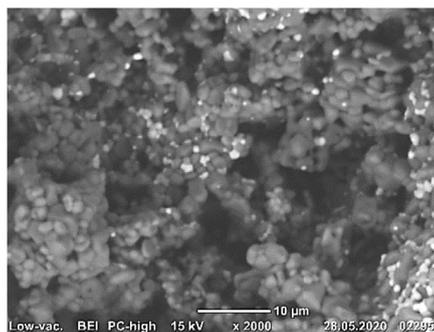


Рис. 2. Скол пористой алюмоциркониевой керамики

СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Д.И. Вершинин, И.Н. Хусаинов, Ю.А. Пономарева
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.А. Макаров

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
 125480, Москва, Россия, D.I.Vershinin@yandex.ru

Активное развитие технологий керамических материалов обусловило скачок в области беспроводных телекоммуникаций ВЧ-диапазона благодаря возможности миниатюризации и снижения стоимости электронных устройств. К одним из наиболее перспективных материалов с высоким уровнем диэлектрических свойств следует относить соединения в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$, в частности $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [1]. Керамика такого состава спекается при температуре 1075 °С, демонстрирует относительную диэлектрическую проницаемость $\epsilon_r=20,6$ и фактор диэлектрической добротности $Q \cdot f=106700$ ГГц (при $f=8,4$ ГГц) [2]. При снижении температуры спекания такой керамики до 961 °С и ниже, производство электронных компонентов на ее основе станет возможно по энергоэффективной технологии низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC) [1, 2].

Таким образом, целью работы было получение керамики на основе $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с температурой спекания ниже 961 °С, а также высоким уровнем диэлектрических свойств – $\epsilon_r=20-50$, $Q \cdot f \geq 1000$ (при $f \geq 1$ МГц). Для снижения тем-

пературы спекания керамики целесообразно использование эвтектических соединений, что позволяет образовать жидкую фазу в ходе спекания при температурах, значительно ниже температуры спекания чистого материала [3].

В качестве исходных материалов для синтеза соединения $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ использовали Li_2CO_3 , ZnO , TiO_2 квалификации «ч» и выше. Порошки смешивали в валковой мельнице в среде ацетона в течение 24 ч. Полученную суспензию высушивали, дезагрегировали. Синтез соединения $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ проводили в свободной засыпке в печи при температуре 900 °С и выдержке 4 часа. В качестве спекающей добавки выбран состав, отвечающий эвтектической точке в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, так как в литературе имеется информация о ее успешном применении [4]. Порошок добавки подготавливали путем расплавления смеси порошков Li_2CO_3 , H_3BO_3 и SiO_2 при 1000 °С с последующей закалкой в проточной воде. Затем измельчали в планетарной мельнице в течение 4 ч, высушивали и дезагрегировали. Далее порошок модификатора в количестве 3,0 мас.% смешивали в валковой мельнице с

порошком $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в течение 8 часов. После сушки, гомогенизации и грануляции, из смеси полусухим прессованием формовали образцы при давлении 100 МПа. Затем прессовки обжигали при температурах 850, 900 и 950 °С с двухчасовой выдержкой. Согласно результатам рентгенофазового анализа, во всех случаях фазовый состав керамики представлен $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и ZnTiO_3 в соотношении ~60:40. Для полученной керамики определяли среднюю плотность $\rho_{\text{ср}}$, открытую пористость Π_o , а также диэлектрические свойства – ϵ_r и $Q \cdot f$. Результаты определения представлены в таблице 1.

Исходя из определения $\rho_{\text{ср}}$ и Π_o следует, что введение эвтектической добавки в количестве 3,0 мас. % позволяет интенсифицировать спекание и получить плотную керамику уже при температуре 850 °С, а наилучшие диэлектрические свойства соответствуют температуре обжига

950 °С и составляют: $\epsilon_r = 23,1$ и $Q \cdot f = 832$ МГц. Достигнутый уровень свойств отвечает поставленным требованиям, а низкая температура спекания позволит производить электронные компоненты на основе полученной керамики по технологии LTCC.

Таблица 1. Свойства полученной керамики

Температура обжига, °С	$\rho_{\text{ср}}$, г/см ³	Π_o , %	ϵ_r	$Q \cdot f$, МГц
850	4,13	1,0	21,1	549
900	4,16	0,8	22,9	612
950	4,14	0,3	23,1	832

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90164.

Список литературы

1. Sayyadi-Shahraki A. et al. A new temperature stable microwave dielectric ceramic with low-sintering temperature in Li_2TiO_3 - $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ system. *Journal of alloys and compounds*, 2014. – Iss. – 597. – P. 161–166.
2. Zhou H., Liu X., Chen X., Fang L., Wang Y. $\text{ZnLi}_{2/3}\text{Ti}_{4/3}\text{O}_4$: A new low loss spinel microwave dielectric ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. – Vol. 32. – Iss. 2. – P. 261–265.
3. Макаров Н.А. Керамика на основе Al_2O_3 и системы Al_2O_3 - ZrO_2 , модифицированная добавками эвтектических составов. Дисс. ...д.т.н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 391 с.
4. Hou M., Chen G., Bao Y., Yang Y., Yuan C. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of LBS glass-added $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics with TiO_2 . *Springer Science+Business Media, LLC*, 2012. – 1723 p.

ПРОИЗВОДСТВО ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ БЕТОНОВ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

А.М. Волгутов, А.Р. Хафизова
 Научный руководитель – ассистент А.Р. Хафизова

Уральский федеральный университет
 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, khafizova.alina@urfu.ru

Введение

За последние годы разработка новых материалов и технологий нацелена на решение главной мировой проблемы – экологической безопасности окружающей среды [1]. В области огнеупорной промышленности к таким материалам относятся периклазоуглеродистые бетоны. Разработка ПУ-бетонов имеет ряд преимуществ перед формованными ПУ-изделиями, как снижение энерго- и трудозатрат, возможность мак-

симально автоматизировать процессы производства и ремонта футеровки тепловых агрегатов.

Цель исследовательской работы – разработка новых низкоцементных ПУ-бетонов на основе плавленного периклаза и ультрадисперсных углеродистых материалов для футеровки сталеразливочных ковшей.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов для разработки ПУ-бетона использовали: плавленный периклаз марки DTMF 90 фр., мм: 3–1, 1–0,5,

0,063 производства ООО «Группа Магнезит»; высокоглиноземистый цемент марки СА-270 производства компании «Almatis», реологическую добавку LITHOPIX P5 («ZSCHIMMER & SCHWARZ», Германия), а также использовали ультрадисперсные углеродистые компоненты в виде древесного угля, углеродистого волокна и терморасширяющегося графита марки EG-250-80 производства ООО «Бина Групп».

Для данной исследовательской работы было подготовлено 3 состава ПУ-бетонов, представленные в таблице 1. Подготовка образцов в виде цилиндров высотой и диаметром 50 мм осуществлялась методом виброразливки в разборные металлические формы в соответствии с ГОСТ Р 52541-2006. Полученные образцы выдерживали в формах в течение 24 часов, распалубливали

и выдерживали во влажной атмосфере в течение ещё 48 часов. После твердения образцы термообрабатывали при T, °C: 110, 600 и 1100 в лабораторных муфельных печах. Для исследования определялось консистенция смеси, открытая пористость, кажущаяся плотность и механическая прочность.

Выводы

В ходе работы исследовано влияние углеродистого компонента шихты на свойства ПУ-бетона. Доказано, что введение т/м углеродистого компонента в количестве 1 масс.% позволяет получить показатели прочности от 26 до 29 МПа для составов с использованием углеродистого волокна и древесного угля соответственно после обжига при T = 1100 °C (рис. 1).

Таблица 1. Составы периклазоуглеродистых огнеупорных бетонов

Компонент	Содержание, масс. %		
	Состав 1	Состав 2	Состав 3
MgO фракции 3–1 мм	33	33	33
MgO фракции 1–0,5 мм	29	29	29
MgO фракции менее 0,063 мм	27	27	27
СА-270	5	5	5
Lithopix P5	5	5	5
Терморасширяющийся графит	1	–	–
Древесный уголь	–	1	–
Углеродистое волокно	–	–	1
Этиленгликоль	0,2	0,5	–
Вода, сверх 100 %	8,3	5,5	6,25

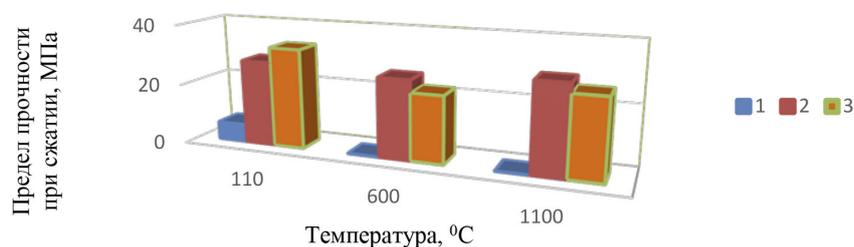


Рис. 1. Изменение предела прочности при сжатии исследованных составов с добавками терморасширяющегося графита (1), древесного угля (2) и углеродистого волокна (3)

Список литературы

1. Хорошавин Л.Б. Магнезиальные бетоны. – М.: Металлургия, 1990. – 167 с.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ РЬ(II) НА ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ БЕМИТЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ

Е.А. Ворончихина

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.П. Чернова

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Источником загрязнения природных и сточных вод являются ионы тяжёлых металлов. К перспективным методам очистки природных объектов от ионов тяжёлых металлов относится сорбционный метод. Данный метод позволяет извлекать металлы в широком диапазоне концентраций и обладает высокой эффективностью. Концентрация свинца в природных и сточных водах мала и его извлечение может происходить в присутствии таких макрокатионов, как кальций, калий, натрий, магний.

Целью данной работы являлось исследование влияния ионов кальция на сорбционное извлечение катионов РЬ(II) из водных растворов на химически модифицированном бемите.

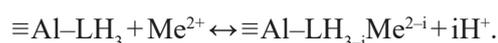
Сорбцию катионов тяжелых металлов на поверхности бемита можно объяснить с позиции теории поверхностного комплексообразования. По литературным данным [1], свинец формирует монодентатный комплекс с атомами кислорода на поверхности сорбента. Образование комплексов объясняется механизмом специфической адсорбции.

Синтез бемита проведён нами методом щелочного гидролиза соли алюминия. При модифицировании поверхности оксигидроксида алюминия использовали нитрил(триметиленфосфовую) кислоту, которая относится к фосфовым комплексонам. Для идентификации исходного и модифицированного бемита использовали методы РФА и ИК – спектроскопии.

Исследование процессов адсорбции катионов Са(II), РЬ(II) проводили в статических условиях в течение 2 часов. Для изучения зависимости степени сорбции указанных катионов металлов от кислотности среды готовили серию растворов с разным значением рН в диапазоне от 3 до 12. Исходная концентрация металлов составила 0,1 ммоль/дм³.

При определении влияния катионов кальция на сорбцию металла – загрязнителя, его концентрация оставалась постоянной (0,1 ммоль/л), а концентрация ионов кальция менялась в диапазоне от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Сорбцию проводили при кислотности среды равной 4. Остаточное содержание ионов определяли фотометрическим методом.

На рис. 1 представлена зависимость степени сорбции катионов Са(II) и РЬ(II) на химически модифицированном бемите от кислотности среды. Из данной зависимости следует, что с увеличением кислотности сорбция катионов металлов увеличивается. Механизм сорбции можно представить уравнением:



Важнейшей электрохимической характеристикой эффективности сорбции является величина рН, соответствующая 50% сорбции (рН₅₀). По полученным данным рН₅₀(РЬ(II))=4,4, для ионов кальция рН₅₀(Са(II))=6,4.

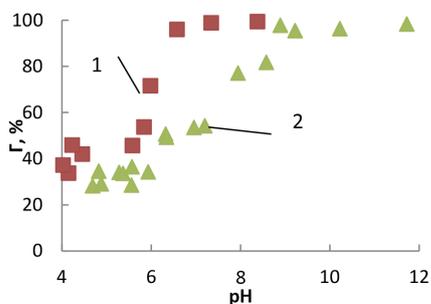


Рис. 1. Кривая зависимости степени сорбции от кислотности среды на НТФ-Бемите. $C_{\text{Me}^{2+}} = 0,1$ ммоль/л, $C_{\text{сорбента}} = 1$ г/дм³. 1 – РЬ(II), 2 – Са(II)

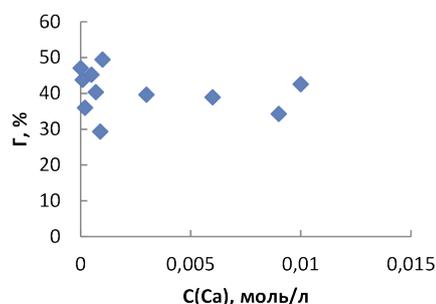


Рис. 2. Влияние кальция на определение катионов РЬ(II) на НТФ-Бемите, при рН = 4, $C(\text{РЬ(II)}) = 0,1$ ммоль/л

Влияние кальция на сорбцию катионов Pb(II) исследовано на примере его адсорбции на модифицированном бемите. Установлено, что десятикратный избыток кальция не мешает извлечению свинца (рис. 2).

Список литературы

1. Путилина В.С., Галицкая И.В. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжёлыми металлами и радиоактивными

Таким образом, в ходе данной работы изучена зависимость степени сорбции катионов Ca(II), Pb(II) от кислотности среды на модифицированном бемите и влияние кальция на сорбционное извлечение катионов Pb(II) из водных растворов.

элементами. Свинец. ГПНТБ СО РАН, 2016. – 123 с.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННОГО СУЛЬФИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ ZnIn

М.А. Дауренбек

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

Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати

Республика Казахстан, 080012, г. Тараз, ул. Сулейменова, 7, mdaurenbek@mail.ru

Синтез смешанного сульфида проводили по наиболее простой и менее затратной методике, разработанной совместно с учёными ТГУ. К 100 см³ 0,1 М раствора нитрата индия добавлялся 0,1 М раствор хлорида цинка объёмом 100 см³. Затем добавлялся 1,75 М раствор тиомочевины объёмом 50 см³. Полученная взвесь кипятилась до твёрдой фазы. По окончании синтеза полученный осадок жёлтого цвета отфильтровывался, промывался несколько раз дистиллированной водой и сушился при комнатной температуре в течение 24 часов.

Для изучения поверхности и элементного состава образцов использовался энергодисперсионный спектрометр Quantax 70, позволяющий проводить рентгеновское картирование, элементный анализ по линии и мультиэлементный анализ в точке [1].

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии, где зафиксирована микроструктура полученного смешанного сульфида ZnIn при различном увеличении.

Определён элементный качественный и количественный состав микроструктуры образца, изображённого на рисунке 1б. Мультиэлементный анализ в точке проводили в разных областях поверхности образца, в круге. Результаты представлены на рисунке 2. В таблице 1 приведены результаты мультиэлементного анализа в точке.

Также был проведён анализ по линии, в результате которого получено распределение элементов соединения на поверхности образца.

Согласно результатам микрорентгеновского анализа образец представляет собой смесь сульфида индия с небольшим содержанием оксида цинка и возможно гидроксида цинка.

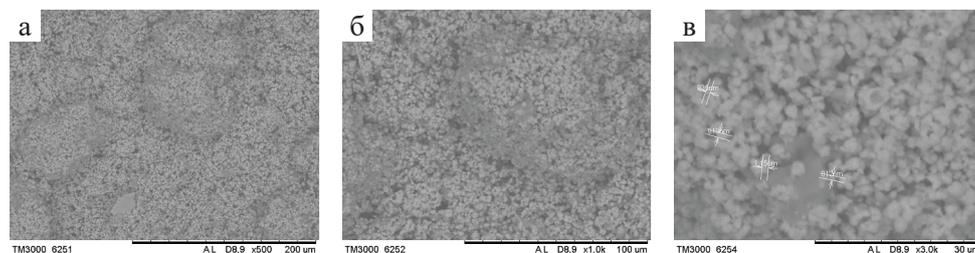


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности образца смешанного сульфида при различном увеличении: а – $\times 500$; б – $\times 1,0$ к; в – $\times 3,0$ к



Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении $\times 1000$: а – в 1-ой точке; б – во 2-ой точке; в – в 3-ей точке

Таблица 1. Результаты количественного элементного анализа образца

№	El AN	Series	Unn C [wt.%]	Norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error [%]
Point №1 / Point №2 / Point №3						
1	O	K-series	9,97 / 12,99 / 14,85	10,96 / 15,56 / 17,42	29,47 / 39,50 / 39,47	1,5 / 3,1 / 3,6
2	In	L-series	41,77 / 39,08 / 30,39	45,88 / 46,82 / 35,65	17,20 / 16,56 / 11,25	1,3 / 1,2 / 0,9
3	S	K-series	33,19 / 26,59 / 34,43	36,46 / 31,85 / 40,38	48,93 / 40,35 / 45,64	1,2 / 1,0 / 1,2
4	Zn	K-series	6,10 / 4,82 / 5,59	6,70 / 5,77 / 6,56	4,41 / 3,58 / 3,63	0,2 / 0,2 / 0,2
Total			91,04 / 83,48 / 85,26	100,00 / 100,00 / 100,00	100,00 / 100,00 / 100,00	

Список литературы

1. Дауренбек М.А., Мажипбаев А.К., Надиров Р.К. // *Химический журнал Казахстана*, 2019. – Т. 66. – №2. – С. 171–183.

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДОПИРОВАННЫХ ХРОМОМ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА ПУТЕМ НАПРАВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Н.Д. Демидова, А.В. Садецкая, Е.А. Сюккалова, Н.П. Бобрышева,
М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.М. Осмоловская

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии

198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, пр. Университетский 26, dmdv.natalie@gmail.com

Актуальной проблемой в косметологии является разработка многофункциональных продуктов, которые сочетают в себе компоненты с различной функциональностью – увлажнение, питание, маскировка. В составе таких продуктов могут содержаться красящие биосовместимые пигменты, благодаря которым можно устранить излишнюю пигментацию и недостатки кожи.

В качестве основы биосовместимых пигментов мы предлагаем использовать гидроксиапатит. Гидроксиапатит (Нар) является основным компонентом костной ткани и стимулятором естественной выработки коллагена. Он биосо-

вместим, не обладает мутагенным действием и биодеградируем.

Для маскировки красных пятен оптимально использовать средства с зеленым оттенком, которые прекрасно нейтрализуют красноту. В случае белых наночастиц гидроксиапатита изменения их цвета можно достичь путем допирования ионами 3d-элементов, введение которых изменяет энергетический спектр наночастиц и, следовательно, их оптические свойства. В качестве допанта может выступать Cr^{3+} , способный окрашивать гидроксиапатит в зеленый цвет.

Для регулирования оттенка и интенсивности зеленых пигментов можно менять размер и форму наночастиц, что, в свою очередь осуществляется путем изменения условий синтеза. Использование перспективного метода гидротермального синтеза позволяет получать допированные наночастицы гидроксиапатита различной морфологии путем изменения температуры и длительности процесса [1, 2]. В данной работе для получения допированных хромом наночастиц гидроксиапатита инициировали различные механизмы формирования наночастиц путем изменения процедуры синтеза.

Все полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, ИК, определена площадь удельной поверхности по методу БЭТ, сняты спектры поглощения, при помощи которых была рассчитана величина ширины запрещенной зоны.

По данным РФА выявлено, что допирование прошло успешно, о чем свидетельствуют изме-

нения параметров кристаллической решетки и отсутствие дополнительных фаз; обнаружено значительное влияние процедуры синтеза на размер кристаллической ячейки гидроксиапатита в продуктах.

По данным ПЭМ, образцы представляют собой вытянутые монокристаллические наночастицы стержнеобразной формы, толщина которых варьируется от 13 до 48 нм и также зависит от процедуры синтеза. Допирование приводит к изменению величины ширины запрещенной зоны от 4,7 эВ (недопированный HAp) до 3,7–3,8 эВ. Кроме того, все полученные образцы имеют зеленый цвет разных оттенков.

Научные исследования проводились на оборудовании Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», РЦ «Нанотехнологии»).

Список литературы

1. Evgeniya A. Syukkalova, Anastasia V. Sadetskaya, Natalya D. Demidova, Mikhail G. Osmolowsky, Mikhail A. Voznesenskiy, Olga M. Osmolovskaya // *Ceramics International*, 2020. – P. 1–13.
2. Anastasia V. Sadetskaya, Natalia P. Bobrysheva, Mikhail G. Osmolowsky, Olga M. Osmolovskaya, Mikhail A. Voznesenskiy // *Materials Characterization*, Volume 173, March 2021, 110911.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (I) НА ОСНОВЕ АРСИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Я.В. Демьянов

Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. А.В. Артемьев

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, demyanov@niic.nsc.ru*

На протяжении последнего десятилетия интенсивно разрабатываются методы синтеза соединений, обладающих люминесцентными свойствами. Такие материалы чрезвычайно востребованы как основа OLED устройств, люминесцентных сенсоров, и биологических меток. Особый интерес в этом отношении представляют комплексы меди(I), которые выгодно отличаются коммерческой доступностью, огромным структурным разнообразием и низкой токсичностью. Важной особенностью этого класса люминофоров является сравнительно легкая «настройка» эмиссионных свойств, достигаемая за счет рационального дизайна лигандного окружения [1–4].

В настоящей работе нами синтезировано и исследовано семейство комплексов Cu(I) на основе арсиновых лигандов – трифенил-, трис(4-метоксифенил)- и трис(4-метилфенил)арсинов. Взаимодействие указанных арсинов с CuI при комнатной температуре приводит к образованию четырёхъядерных комплексов состава $[Cu_4I_4L_3]$ с высокими выходами (схема 1).

Строение и фазовая частота синтезированных комплексов была установлена методами РФА, РФА, ИК, а состав подтверждён элементным анализом. При комнатной температуре полученные комплексы проявляют интенсивную жёлтую или зелёную фотолюминесценцию (рис. 2а). Спектры эмиссии твердых образцов

имеют максимум в районе 550 нм (рис. 2б). При охлаждении до 77 К наблюдается усиление фотолуминесценции и батохромный сдвиг на ~25 нм.

Таким образом, на основе ариларсиновых лигандов и CuI синтезирован ряд четырёхъядерных комплексов меди (I), обладающих яркой люминесценцией при комнатной температуре.

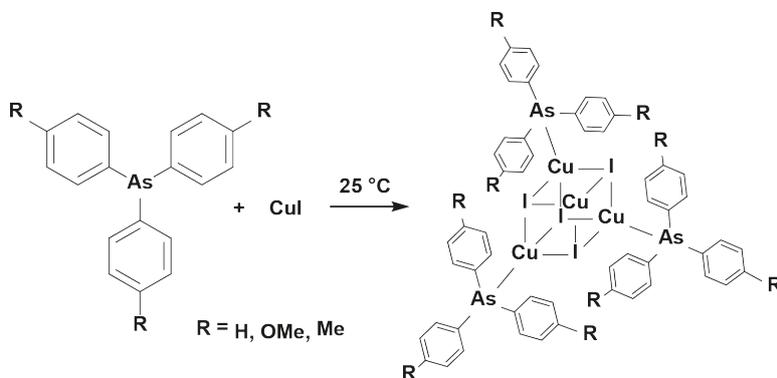


Схема 1. Синтез комплексов меди (I) с ариновыми лигандами

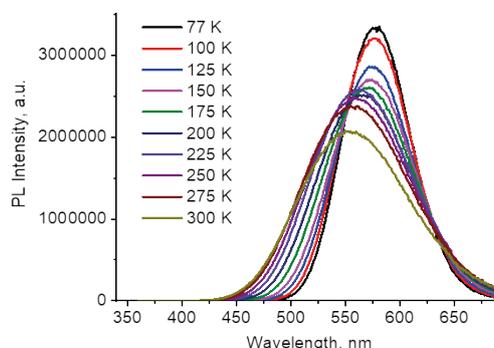


Рис. 2. (а) Фотолуминесценция ариновых комплексов Cu (I): слева – комплекс с трис(4-метоксифенил)арсином, справа – с трис(4-метилфенил)арсином. (б) Спектр эмиссии представлен для комплекса с трис(4-метоксифенил)арсином

Список литературы

1. Shi S., Jung M.C., Coburn C., Tadde A., Sylvinson D.M.R., Djurovich P.I., Forrest S.R., Thompson M.E. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2019. – Vol. 141. – P. 3576–3588.
2. Liu W., Fang Y., Li J. // *Adv. Funct. Mater.*, 2018. – Vol. 28. – P. 1705593.
3. Xie M., Han C., Zhang J., Xie G., Xu H. // *Chem. Mater.*, 2017. – Vol. 29. – P. 6606–6610.
4. Wallesch M., Volz D., Zink D. M., Schepers U., Nieger M., Baumann T., Brase S. // *Chem. Eur. J.*, 2014. – Vol. 20. – P. 6578–6590.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДАХ

М.А. Дзик

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, mad15@tpu.ru

Использование золошлаковых (ЗШО) отходов с целью извлечения таких редкоземельных элементов (РЗЭ) как скандий, титан и иттрий, является актуальной и достаточно перспективной

работой поскольку позволяет решать проблему переработки накопленных отходов. Например, в одной только Кемеровской области ежегодно образуется до 15 млн тонн ЗШО [1, 2]. В данном же

исследовании приведены результаты качественного и количественного анализа углей, а также предложены варианты реализации извлечения РЗЭ и ценных металлов из них.

3 образца угля [3], марки газовый жирный, с филиала АО «УК» Кузбассразрезголь МОХОВСКИЙ УГОЛЬНЫЙ РАЗРЕЗ после предварительной подготовки были проанализированы с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой - iCAP 6300 Duo, Thermo Scientific, Великобритания, 2007. В таблице 1 представлены результаты анализа образцы ЗШО:

Результаты, приведенные в таблице 1 свидетельствуют о том, что необходимые элементы присутствуют в золошлаковых отходах и, следовательно, они могут быть извлечены кислотным выщелачиванием. Предполагаемая методика будет описана ниже.

Второй эксперимент, на качественное содержание РЗМ в пробах проводился с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Thermo Electron QUANT'X. Подготовленные пробы были проанализированы с использованием эталонных образцов алюминия, титана, железа, молибдена, карбоната кальция, оксида кремния и цинка. В ходе анализа было установлено примерное процентное содержание данных

элементов в пробе, результаты РФА образцов ЗШО представлены в таблице 2. Поскольку данный метод является полуколичественным, то, к сожалению, точное содержание скандия установить не удалось, но несмотря на это на качественном уровне скандий обнаружен.

В ходе дальнейших исследований будут анализироваться дополнительные образцы ЗШО из других углей с целью установления более точных данных по содержанию РЗМ в них, а также будут проводиться работы по кислотному выщелачиванию их образцов.

На сегодняшний день это предполагается выполнить с помощью раствора 70% азотной кислоты с использованием высокотемпературной водяной бани (порядка 80-85 °С) при постоянном перемешивании магнитной мешалкой (100 об/мин). Далее полученный раствор будет отфильтрован и также проанализирован на АЭС с ИСП для установления содержания РЗМ в фильтрате после проведения выщелачивания. Параметры процесса выщелачивания будут оптимизированы для достижения максимальных концентраций РЗЭ. После кислотного выщелачивания образцы растворов также будут направляться на экстракционное извлечение для получения чистых металлов [4].

Таблица 1. Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии

Компонент	Si	Fe	Al	Sc	La	Ca	Y	Gd
Содержание, г/т	1910,56	21526,26	15453,34	33,26	18,0	14426,67	7,81	98,21

Таблица 2. Содержание некоторых элементов в золошлаковых отходах по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Компонент	Содержание в 1 образце, %	Содержание в 2 образце, %	Содержание в 3 образце, %
Al	7,55	7,46	6,68
Ti	3,49	3,73	3,72
Fe	6,084	5,23	5,21
Mo	15,32	нет	11,75
CaCO ₃	23,62	18,61	21,26
SiO ₂	56,14	58,87	53,81
Sc	присутствует	присутствует	присутствует

Список литературы:

1. Краснов О.С. // Журнал записки горного института, 2013. – Т. 201. – С. 191–195.
2. Арбузов С.И. // Редкие элементы в углях Кузбасса: Монография Кемерово, 1999. – С. 248.
3. ГОСТ 19242-73 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты

ты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний. – М.: Издательство стандартов, 2002. – С. 31.

4. Peiravi M. // *Chemical extraction of rare elements from coal ash.*, 2017.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

М.О. Дударева, В.А. Полянский

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.В. Козлова

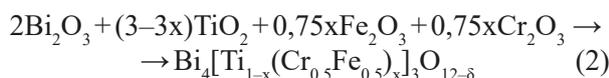
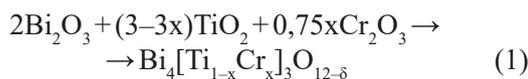
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»
129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, д.26, modudareva@yandex.ru

К одним из актуальных направлений в современном материаловедении можно отнести поиск и получение новых функциональных добавок наноразмерного масштаба, которые позволили бы управлять процессами структурообразования, а также способных придать новый комплекс свойств существующим материалам на основе цементного камня [1].

В настоящее время активно развивается разработка фотокаталитических бетонов [2], поверхность которых имеет способность к самоочищению за счет содержания наночастиц диоксида титана, которые индуцируют фотокаталитическое разложение органических загрязнителей до безопасных для окружающей среды и человека углекислого газа и воды.

В качестве структурирующей нанодобавки предлагается рассмотреть перовскитоподобные титансодержащие слоистые оксиды, которым также присущ комплекс интересных с точки зрения химии и материаловедения свойств: фотокаталитических, сегнетоэлектрических сверхпроводящих.

В ходе эксперимента для синтеза перовскитоподобного компонента использовали оксид висмута (III) («ч»), оксид титана (IV) («ос.ч»), оксид железа (III) («ч.д.а.») и оксид хрома (III) («ч»). Расчёт масс навесок исходных оксидов проводили согласно следующим уравнениям реакций:



Образцы систем $\text{Bi}_4[\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x]_3\text{O}_{12}$ ($x=0,00-0,15$) и $\text{Bi}_4[\text{Ti}_{1-x}(\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_x]_3\text{O}_{12}$ ($x=0,00-0,15$) были получены методом твердофазного синтеза:

исходные просушенные для удаления сорбированной влаги и углекислого газа оксиды перетерли в агатовой ступке с добавлением изопропилового спирта для улучшения гомогенизации, прессовали в таблетки и постадийно отжигали в муфельной печи. Условия синтеза определяли на основании литературных данных, согласно которым был выбран следующий режим отжига для обеих систем: $T_1=650^\circ\text{C}$ (10 часов), $T_2=700^\circ\text{C}$ (10 часов), $T_3=800^\circ\text{C}$ (10 часов), $T_4=900^\circ\text{C}$ (10 часов). Данные рентгенофазового анализа (дифрактометр ARL X'TRA) подтверждают получение однофазных образцов на основе слоистого титаната висмута во всем диапазоне изученных концентраций (рис. 1).

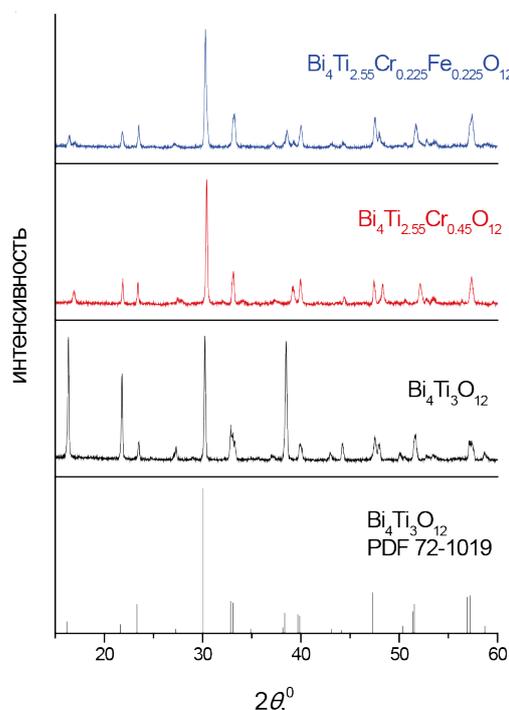


Рис. 1. Рентгенограммы образцов после отжига при $T_4=900^\circ\text{C}$

На основе литературных источников [3] предполагается вводить полученную перовскитную добавку в цементные системы в виде наноармирующего компонента, способного не только

улучшить структурные и прочностные характеристики цементного камня, но также обеспечить самоочистку поверхности композита.

Список литературы

1. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов. Монография. Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2016. – 100 с.
2. Антоненко М.В., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В., Губарева Е.Н. Фотокаталитически активные самоочищающиеся материалы на основе цемента. Составы, свойства, применение // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2020. – №3. – С. 16–25. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-2.
3. Козлова И.В. Структурные модели и механизм влияния стабилизированных суспензий нано- и ультрадисперсных добавок на свойства цементных композиций. Автореферат дисс. ... канд. тех. наук. Москва: Моск. гос. строит. ун-т, 2017. – 24 с.

АКТИВАЦИЯ ГИДРАТИРОВАННОЙ ЦЕМЕНТНОЙ СУСПЕНЗИИ В ВЕРТИКАЛЬНОЙ БИСЕРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Е.С. Егоров

Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Самченко

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26

Известен факт улучшения физико-механических свойств бетонов при механоактивации цемента [1]. Это обуславливается повышением количества мелкой фракции, создающей более плотную структуру, и ускорением процессов гидратации в результате увеличения удельной поверхности частиц. Наиболее интересным применением этого феномена является активирование частично гидратированного цемента, например лежалого [2] или полученного в результате рециклинга. Таким образом, было рассмотрено использование предварительно гидратированной цементной суспензии в качестве добавки, названной ПГД.

Для исследования использовался цемент марки 500 Д0 (СЕМ I 42,5 Н) АО «Подольск-Цемент». Получение ПГД осуществлялось путём затворения цемента водой. На основании прошлых исследований принят состав «ПГД6 10%»: с количеством цемента в добавке равным 10% от массы вяжущего для получения образца из цементного теста; продолжительность предварительной гидратации составляла 6 часов; водоцементное отношение равнялось 0,7. Исследовались контрольный состав без ПГД и два типа составов с ПГД. Состав «ПГД6 10% +» получали путём затворения цемента водой, предварительно смешанной с ПГД и суперпласти-

фикатором. Суперпластификатор вводился для снижения негативного влияния ПГД на водопотребность. Отличием состава «ПГДА6 10% +» являлось использование активированной в лабораторной вертикальной бисерной мельнице предварительно гидратированной добавки совместно с суперпластификатором. В качестве мелящих тел использовался керамический бисер из оксида циркония диаметром 2 мм, частично стабилизированного в кубической модификации оксидом иттрия. Заполнение емкости мелящими телами по объёму составляло 25%, измельчаемым веществом – 12%. Продолжительность активации составляла 10 минут. Количество суперпластификатора в модифицированных составах принято 0,7% по массе от сухих веществ в ПГД. Количество воды затворения подобрано опытным путём по методике определения нормальной густоты (ГОСТ 310.3-76).

Испытания на сжатие проводились на образцах 2×2×2 см в возрасте 1, 3 и 7 суток. Каждое испытание проводилось на трёх образцах. За показатель прочности принималось среднее значение из трёх. Результаты представлены на рисунках 1 и 2.

Необходимо отметить, что для наибольшей эффективности активации рекомендуется ёмкость заполнять мелящими телами на 42% [3].

Однако при активации цементной суспензии таким количеством бисера диаметром 2 мм, весьма трудной задачей является отделение активированной суспензии от мелящих тел, даже в присутствии пластификатора. В связи с этим в исследовании количество бисера было снижено.

В результате испытаний установлено, что применение предварительно гидратированного

цемента совместно с пластификатором не оказывает отрицательного влияния на прочность цементных композиций.

Совместная активация предварительно гидратированного цемента с пластификатором позволяет повысить начальную прочность на 3 и 7 сутки на 25 % и 8 % соответственно.



Рис. 2. Прочность образцов из цементной пасты

Список литературы

1. Приходов Д.А. и др. Исследование влияния активирования портландцемента на физико-механические свойства бетона // *Фундаментальные исследования*, 2016. – №11–5. – С. 938–943.
2. Андреева А.В. и др. Улучшение качества мелкозернистого бетона путём механоактивации цемента // *Научный журнал КубГАУ*, 2013. – Т. 94. – №10. – С. 451–460.
3. Семененко Д.В., Вайтехович П.Е. Исследование эффективности измельчения в горизонтальных планетарных мельницах // *Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорганических веществ*, 2011. №3 *Химия и технология неорганических веществ*. – С. 206–212.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.А. Егорова

Научный руководитель – д.т.н., заведующая кафедрой Н.П. Шабельская

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

346430, Россия, г. Новочеркасск Ростовской обл., ул. Просвещения, 132, nina_shabelskaya@mail.ru

Оксидные соединения на основе благородных металлов, в частности, ферриты переходных элементов, широко известны как недорогие системы с удачным сочетанием целого комплекса технических характеристик. Наряду с традиционным применением таких материалов в виде датчиков, токоснимающих элементов

химических источников тока, в последние годы активно изучают их каталитические свойства в ряде важных процессов, таких как разложение NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 , лекарственных препаратов, горения углеводородов. Одним из новых направлений потенциальных применений таких материалов можно назвать установленное для ряда

ферритов переходных элементов общего состава MFe_2O_4 ($M=Co, Ni, Zn$) явление фотокаталитической активности. Это свойство используют для проведения важных реакций, в том числе – очистки водных растворов от органических загрязнителей [1–3]: метиленового синего, родамина В, кислотного синего, метилового оранжевого, конго красного. Для химической технологии неорганических веществ со структурно чувствительными свойствами является важным разработка методов синтеза наноструктурированных материалов. В связи с перечисленным выше, основной целью исследования являлось изучение процессов фазообразования ряда ферритов MFe_2O_4 ($M=Co, Ni, Zn$), их морфологических особенностей и каталитической активности в процессе разрушения органического красителя в водном растворе в присутствии пероксида водорода.

Для получения материалов заданного состава была использована золь-гель методика. Синтез проводили из растворов нитратов соответствующих переходных элементов. Для получения прекурсора с определенной структурой были использованы также растворы аммиака и лимонной кислоты. Термообработку проводили при перемешивании до образования твердого геля. Далее нагревание продолжали до полного разложения органической составляющей. Более подробно методика приготовления рассмотрена в работе [4].

Все полученные материалы имели высокопористую структуру. На рис. 1 в качестве примера приведена микрофотография синтезиро-

ванного с применением описанной технологии феррита никеля (II).

Согласно данным рентгенофазового анализа, были получены ферриты кобальта (II), никеля (II), цинка (II) со структурой кубической шпинели. С применением метода ВЕТ установлено, что из всех синтезированных образцов феррит никеля (II) обладает наиболее развитой поверхностью.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на примере реакции окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода.

Согласно полученным результатам, наблюдали повышение каталитической активности с увеличением площади удельной поверхности образцов.

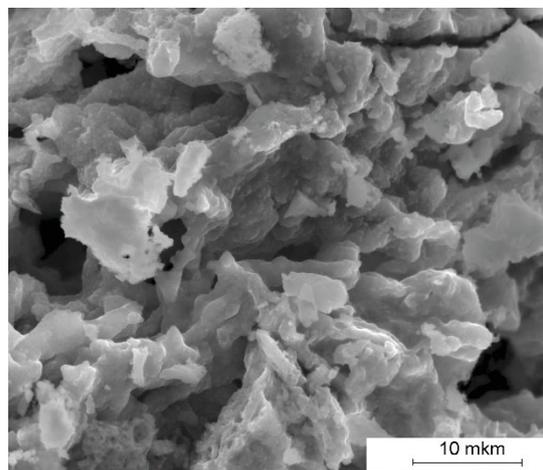


Рис. 1. Микрофотография синтезированного феррита никеля (II)

Список литературы

1. Ghobadifard M., Farhadi S., Mohebbi S. // *Research On Chemical Intermediates*, 2019. – Vol. 45. – №2. – P. 379–400.
2. Kharazi P., Rahimi R., Rabbani M. // *Materials Research Bulletin*, 2018. – Vol. 103. – P. 133–141.
3. Patil S.B., Naik H.S.B., Nagaraju G., Viswanath R., Rashmi S.K., Kumar M.V. // *Materials Chemistry And Physics*, 2018. – Vol. 212. – P. 351–362.
4. Shabelskaya N.P., Semchenko V.V., Deeva A.S. // *Solid State Phenomena*, 2020. – Vol. 299 SSP. – P. 8–13.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТА С РАЗЛИЧНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ В ПРИСУТСТВИИ ГИПЕРПЛАСТИФИКАТОРА

Д.С. Жаворонков

Научный руководитель – ассистент кафедры И.В. Корчунов

*ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, Москва, Миусская площадь, 9, ikorchunov@mustr.ru*

Проблема долговечности и прочности цементных материалов, используемых при строительстве, наиболее важна как для центральной России с ее умеренным континентальным климатом, так и для остальных регионов России, особенно принципиальна она для северных регионов, так как традиционная установка фундаментных опор для промышленности на слой вечной мерзлоты в условиях изменения климата чревата авариями, как пример недавняя авария в Норильске.

Для придания строительным материалам специальных свойств, в частности повышенной износоустойчивости, на практике активно используют минеральные и химические добавки. Для получения высококачественных и прочных конструкций очень важно минимизировать количество воды на стадии затворения цементной смеси при условии нормального протекания процесса гидратации [1].

В данной работе исследовалось влияние шлаков различных месторождений на свойства цемента ЦЕМ I 42,5Н ГОСТ 31108-2016 производства Филиал ООО «ХайдельбергЦемент Рус» в п. Новогуровский. В качестве минеральной добавки использовали шлаки «Тулачермет»,

«НЛМК» и «РУСАЛ Ачинск». В ходе исследования было приготовлено 13 вариантов смесей из цемента со шлаками.

Авторами [2] было изучено влияние шлаков на физико-механические свойства цементного камня. Поскольку водопотребность у цемента со шлаками больше, к смеси была добавлена добавка гиперпластификатор BASF Glenium Ace 430 (далее СП) в количестве 0,7% по массе цементной смеси для сокращения количества воды затворения (на основе данных полученных в [3]). Как известно, чем ниже водопотребность смеси, тем выше его прочность. Исходя из этого, были взяты составы с пластификатором, отличающиеся пропорцией смеси. В качестве контрольного образца взят состав без пластификатора.

Из полученных данных видно, что с увеличением содержания шлака с 5% до 10% прочность незначительно уменьшается, однако соответствующие показатели прочности составов выше, чем у бездобавочного. При увеличении содержания шлака с 10% до 20% по массе цемента в случае «Тулачермет» и «РУСАЛ Ачинск» прочность растет. Это может быть связано с взаимодействием данных шлаков с гидратными фазами цементного камня, приводящему к об-

Таблица 1. Свойства цементного камня с добавками

Состав	Шлак, %	НГ, %	СС, мин	Прочность 28 сут, МПа	$\rho_{ц.к.}$, г/см ³
Цемент	–	28,0	120	50,2	2,2210
Цемент + «Тулачермет» + 0,7% СП	5	26,0	120	56,3	2,2266
	10	25,0	125	47,1	2,2003
	20	25,5	120	51,0	2,2217
	50	24,5	90	36,4	2,1044
Цемент + «НЛМК» + 0,7% СП	5	25,0	100	65,0	2,2325
	10	24,5	100	63,6	2,2103
	20	24,5	90	55,9	2,1167
	50	23,0	80	40,2	2,1002
Цемент + «РУСАЛ Ачинск» + 0,7% СП	5	24,5	90	63,0	2,2298
	10	25,0	80	49,0	2,2045
	20	24,5	70	49,9	2,2132
	50	25,0	80	36,2	2,1095

разованию гидрогранатов переменного состава, за счет чего плотность цементного камня и, как следствие, его прочность увеличиваются.

Наибольшая прочность достигается в составах с концентрацией не более 10%. При достижении концентрации шлаков в 50% прочность цементного камня сильно падает. Прочность таких составов ниже чем прочность контрольного образца. С ростом доли шлаков в смеси умень-

шаются сроки схватывания, что можно объяснить разницей в скорости реакции цемента и шлака с водой.

Наилучшие показатели прочности у шлака «РУСАЛ Ачинск» в количестве 5%, что можно объяснить более быстрыми сроками схватывания и меньшими значениями нормальной густоты, соответственно большей плотностью цементного камня.

Список литературы

1. *H. Taylor. Chemistry of Cement.* – М: Mir, 1996. – 560 p.
2. *J. Stark., B. Wicht. Durability of concrete. Oran-ta, 2004.* – P. 200–248.
3. *И.В. Корчунов, А.О. Торшин, С.Е. Курдюмова и соавт. // Сухие строительные смеси, 2017.* – №2. – С. 42–46.

ВЛИЯНИЕ ВЫСАЛИВАТЕЛЕЙ НА ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УРАНА И ПЛУТОНИЯ

Н.А. Журавлев, И.В. Распутин, В.А. Карелин

Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ В.А. Карелин

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

Процесс экстракционной переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) энергетических реакторов обычно проводят в 2,5–3,5 М растворах азотной кислоты. Способы разделения U и Pu основаны на совместной экстракции U^{6+} и Pu^{4+} с частью ПД, последующей многоступенчатой реэкстракцией этих ПД, восстановительной реэкстракцией Pu^{4+} ураном (4+), а затем реэкстракции U^{6+} азотной кислотой с концентрацией 0,5–0,8 М.

Основной недостаток такой технологии – загрязнение экстрактов трансплутониевыми элементами, например Np, и продуктами деления – Zr, Tc и и низкая степень использования экстрагента.

Для устранения указанных недостатков предлагается разделение U и Pu проводить в шестивалентном состоянии в виде UO_2^{2+} и PuO_2^{2+} в присутствии высаливателя – нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3$). Процесс совместной экстракции U и Pu проводят в 7 М HNO_3 , а затем PuO_2^{2+} восстанавливают нитратом урана (4+). При этом PuO_2^{2+} восстанавливается до Pu^{4+} , а U^{4+} окисляется до UO_2^{2+} . Затем UO_2^{2+} реэкстрагируется 0,7 М HNO_3 в водную фазу.

Для изучения влияния концентрации ($Al(NO_3)_3$) выполнены исследования зависимости изменения коэффициента распределе-

ния α_{Pu} от концентрации $Al(NO_3)_3$ в растворах с концентрацией $UO_2(NO_3)_2$, равной 200–250 г/л. Исследования проведены в 4–8 М HNO_3 , а при уменьшении ее концентрации $PuO_2(NO_3)_2$ возможно образование $Pu(NO_3)_4$. На рис. 1 показаны зависимости изменения α_U от концентрации $Al(NO_3)_3$ с 30% ТБФ в углеводородном разбавителе РЭД-2.

Необходимо отметить, что при увеличении концентрации $Al(NO_3)_3$ до 1 М α_U резко возрастает, например при кислотности 4–8 М HNO_3 . При увеличении концентрации $Al(NO_3)_3$ значение α_U практически не изменяется. Такое явление объясняется способностью HNO_3 оказывать высаливающее воздействие на урановый продукт. Поэтому оптимальные условия экстракционного процесса достигаются при концентрации $Al(NO_3)_3$, равной 1 М.

На рис. 2 показано влияние $Al(NO_3)_3$ на экстрагируемость Pu^{6+} и Pu^{4+} в 30% растворе ТБФ в РЭД-2. Из рисунка видно, что при добавлении $Al(NO_3)_3$ значительно всего увеличивается $\alpha_{Pu^{6+}}$ по сравнению с другими валентными формами Pu. Например, в 0,5 М $Al(NO_3)_3$ $\alpha_{Pu^{6+}}$ увеличился 2,8 до 40,6 (в 14,5 раз). При увеличении концентрации $Al(NO_3)_3$ с 0,5 до 1 М $\alpha_{Pu^{6+}}$ продолжает расти, но в значительно меньшей степени с 40,6 до 73 (в 1,8 раза). Дальнейшее увеличение кон-

центрации $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (с 1 до 1,5 М) не приводит к существенному росту $\alpha_{\text{Pu}^{6+}}$ (увеличение всего лишь с 73 до 75 – в 1,03 раза). Таким образом, при увеличении концентрации $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ с 0,1 до 2,0 М $\alpha_{\text{Pu}^{6+}}$ увеличивается с 2,8 до 75 – в 26,7 раз.

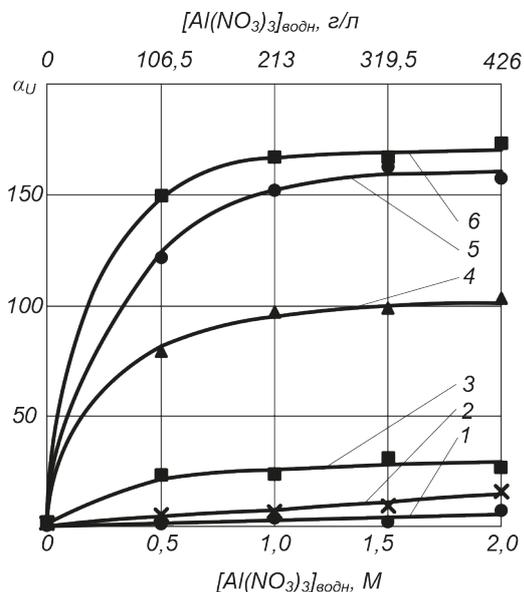


Рис. 1. Влияние концентрации нитрата алюминия на экстракцию урана 30%-ным раствором ТБФ в РЭД-2. Концентрация HNO_3 : 1 – 0,5 М; 2 – 1 М; 3 – 2 М; 4 – 4 М; 5 – 7 М; 6 – 8 М

Выполненные исследования свидетельствуют о том, что при использовании в качестве высадителя 1,0 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ экстракционное извлечение Pu целесообразно проводить в виде Pu^{6+} (из $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$), а не в виде Pu^{4+} (из $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$).

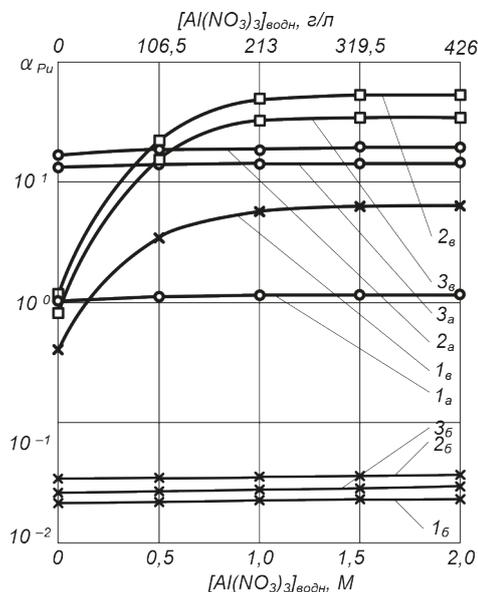


Рис. 2. Изменение α_{Pu} от концентрации $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в 250 г/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Концентрация HNO_3 : 1а, 1б, 1в – 4 М; 2а, 2б, 2в – 7 М; 3а, 3б, 3в – 8 М; а – $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$; б – $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$; в – $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$

Список литературы

1. Журавлев Н.А., Карелин В.А., Распутин И.В. Особенности применения нитрата алюминия при переработке ОЯТ // *Химия и химическая*

технология в XXI веке. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – С. 448–430.

ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

А.С. Зотов

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр.Ленина, 30, asz44@tpu.ru

Тонкодисперсные порошки железа могут использоваться для практических целей, таких как улучшение качества многих технических продуктов – топлив, полимеров, фильтров, присадок к смазочным материалам, красящих и магнитных пигментов, или в качестве катализаторов синтеза. Цель работы – исследование физико-химических свойств тонкодисперсных порошков, полученных методом электроэрозионного диспергирования.

Выполнение работы

Для получения порошков железа электроэрозией использовали лабораторную установку, описанную в работе [1]. Общая схема установки представлена на рисунке 1. В качестве реактора использовали фарфоровый стакан объемом 1 дм³.

Источник питания построен по принципу разряда емкостного накопителя на нагрузку через быстродействующий тиристор и импульсный трансформатор. К электродам приклады-

вается импульсное напряжение с амплитудой 300 В для железных гранул, длительностью импульса 15 мкс, частотой следования импульсов 300 с⁻¹. Размеры гранул 8×4×2 мм. Electroды изготавливали из металла, соответствующего металлу гранулированной загрузки (Сталь 3), закрепляли кронштейнами и погружали в реактор вдоль стенок до дна. Расстояние между электродами 60 мм. Межэлектродный промежуток заполняли стальными гранулами на высоту 10–15 мм. Рабочая жидкость – дистиллированная вода объемом 0,5 л. Продолжительность диспергирования 0,5–1 мин. После завершения стадии диспергирования слой образовавшейся суспензии декантировали в приёмную ёмкость, электроэрозионные порошки разделяли на фракции седиментацией. Получившиеся порошки исследовались измерением доли металлической составляющей и изучения фазового состава.

Долю металлической составляющей определяли совмещением метода определения химического эквивалента металла по объёму вытесненного водорода и химического анализа массы металла в пробе порошка. Анализ фазового состава и структурных параметров образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА)

с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 на CuK α -излучении (Нано-Центр ТПУ).

Установлено, что полученные продукты представляют собой: частицы с размером менее 0,5 мкм – около 11 % масс. (состоящие из смеси лепидокрокита (FeOOH), гематита (α -Fe₂O₃), гётита (HFeO₂)), а частицы с размером 0,5–1 мкм (около 9% масс.) и частицы с размером до 1–15 мкм (около 80% масс.) имеют металлическое ядро сферической формы (на поверхности присутствуют оксиды железа Fe₂O₃ и Fe₃O₄).

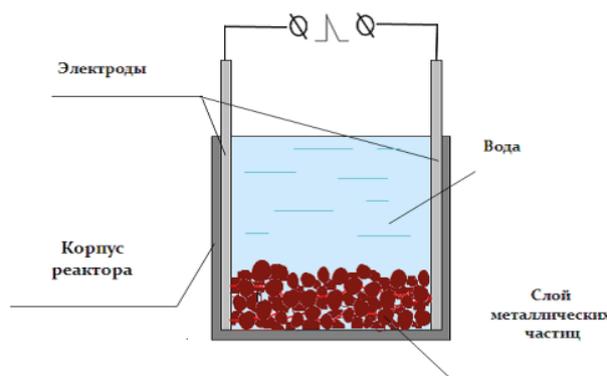


Рис. 1. Схема установки для электроэрозионного диспергирования

Список литературы

1. Zhuravkov S.P., Pustovalov A.V., Lobanova G.L., Kvashnina O.S., Yavorovsky N.A. Production of aluminium oxyhydroxides by various methods // *Mechanical Engineering, Automation and Control Systems: Proceedings of International Conference, Tomsk, October 16–18, 2014.* – Tomsk: TPU Publishing House, 2014. – P. 1–4.

tion and Control Systems: Proceedings of International Conference, Tomsk, October 16–18, 2014. – Tomsk: TPU Publishing House, 2014. – P. 1–4.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ(III) С 1-(1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛ-1ИЛ-МЕТИЛ)-1Н-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ

Е.А. Иванова^{1,2}, К.С. Смирнова¹

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е.В. Лидер^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1, e.ivanova4@g.nsu.ru

Производные бензимидазола широко используются в качестве лигандов, поскольку они демонстрируют разнообразные способы координации, что делает возможным получение комплексов с различным строением. В литературе представлено большое количество статей о синтезе координационных соединений переходных металлов с производными бензимидазола и ис-

следованиях их возможных свойств. Полученные данные могут быть использованы в биологии, катализе и других областях, а изучение различных структур комплексов вносит большой вклад в развитие координационной химии переходных металлов. Несмотря на это, на данный момент проведено мало исследований по получению и исследованию фотолуминесцентных свойств

комплексов лантанидов с производными бензимидазола.

Данная работа направлена на синтез и характеристику новых координационных соединений редкоземельных элементов, а также на изучение их люминесцентных свойств. Получены комплексы лантанидов(III) с производным бензимидазола – 1-(1H-бензимидазол-1ил-метил)-1H-бензотриазола (L). Ранее фотолюминесцентные свойства комплексов цинка(II) с этим лигандом уже исследовались и была установлена структура координационного соединения хлорида цинка $[ZnL_2Cl_2]$ – моноядерный комплекс, где ион цинка имеет тетраэдрическое окружение, а лиганд координируется монодентатно [1]. Полученные в данной работе соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии, в результате установлена предварительная формула комплексов $[LnL_2(H_2O)(NO_3)_3]_n$, где $Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}$. По данным рентгенофазового анализа полученные вещества являются изоструктурными. В ходе работы были подобраны условия для получения монокристаллов и методом рентгеноструктурного анализа установлена структура

комплексов. Органический лиганд демонстрирует два способа координации: бидентатно-мостиковую координацию атомами азота триазольного и имидазольного циклов и монодентатную атомом азота имидазольного цикла. Благодаря мостиковой координации лиганда комплексы представляют собой полимерные цепочки (рис. 1).

Также детально исследованы люминесцентные свойства лиганда и полученных комплексов: спектры возбуждения люминесценции и эмиссии, времена жизни возбужденных состояний, а также квантовые выходы. По данным спектров люминесценции в соединениях лантанидов наблюдается полный или частичный перенос энергии с лиганда на эмиссионный уровень металла. Так, например, в случае комплекса европия(III) происходит полный перенос энергии, а в соединении самария(III) – частичный перенос, т.е. в спектре эмиссии присутствуют полосы как лиганда, так и иона самария (рис. 2).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований

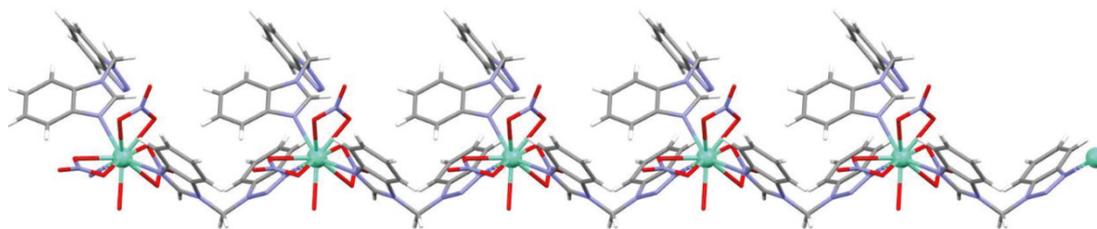


Рис. 1. Структура полимерной цепочки $[EuL_2(H_2O)(NO_3)_3]_n$

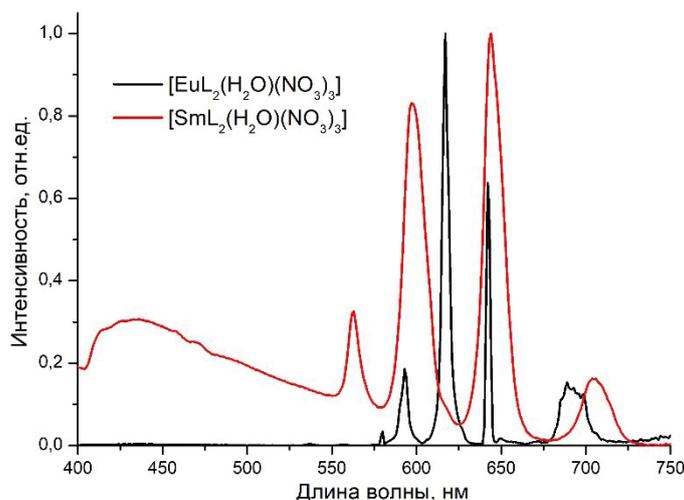


Рис. 2. Спектры эмиссии комплексов $Eu(III)$ и $Sm(III)$ в поликристаллическом состоянии ($\lambda_{ex} = 320$ нм)

Список литературы

1. Smirnova K.S., Lider E.V., Kozlova S.G. et al. // *Russ Chem Bull* 69, 1873–1883 (2020).

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ In

Е.А. Ильина¹, Е.Д. Лялин^{1,2}, М.С. Плеханов¹
Научный руководитель – д.х.н., вед.н.с. Л.А. Елшина¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, ilyina@ihte.uran.ru

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

На сегодняшний день ведутся активные исследования в области разработки высокоэнергетических полностью-твердофазных источников тока, что позволит заменить жидкие органические электролиты на твердые с целью снижения риска пожара и взрыва, связанной с нестабильностью первых. В исследуемом источнике тока анод, катод и электролит находятся в твердом состоянии, из-за чего возникает проблема организации границы между твердыми телами. Стоит отметить, что металлический литий является анодом с рекордной энергоемкостью. Однако его применение в качестве электрода стало возможным недавно, благодаря открытию соединения $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ), обладающего высокими значениями литий-ионной проводимости и устойчивостью к Li [1]. Поверхность твердых электролитов на основе LLZ плохо смачивается металлическим Li, в результате чего остаются микроскопические зазоры на границе твердый электролит | Li. Это приводит к высокому межфазному сопротивлению и неоднородному распределению тока во время работы ячейки.

В данной работе проведено исследование смачиваемости поверхности твердых электро-

литов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ металлическим индием. Использование литий-индиевого сплава в качестве анодного материала может быть одним из решений проблем связанных с высокой реакционной способностью чистого лития и высоким сопротивлением межфазной границы [2].

Были получены твердые электролиты – кубический $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, стабилизированный 0,15 молями Al_2O_3 (LLZc) [3], и композиционный электролит LLZc+1 масс% $40,2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5,7\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 54,1\text{SiO}_2$ [4]. Исследование смачиваемости индием поверхности твердых электролитов на основе LLZ в интервале температур 22–210 °С было произведено с помощью высокотемпературного оптического dilatометра TA Instruments ODP 868. Из рис. 1 видно, что металлический индий при плавлении смачивает поверхность исследуемых образцов. Рассчитанные углы смачивания для LLZc и LLZc+1 масс% $40,2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5,7\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 54,1\text{SiO}_2$ составили 77 и 57°, соответственно. Что делает композит на основе LLZ перспективным электролитом в источнике тока с анодом на основе In.

Таким образом в ходе исследования благодаря хорошей смачиваемости In поверхности

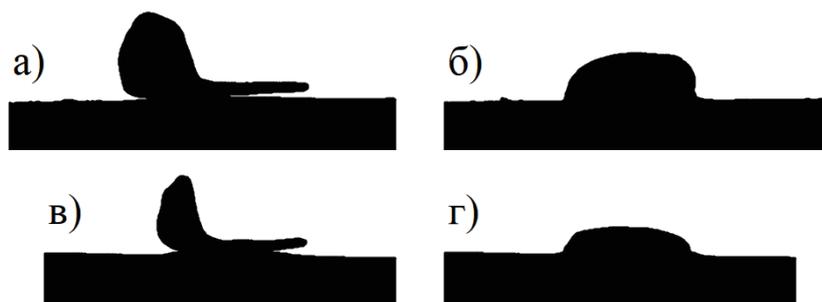


Рис. 1. Смачиваемость металлическим In поверхности твердых электролитов LLZc (а, б) и LLZc+1 масс% $40,2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5,7\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 54,1\text{SiO}_2$ (в, г) при 22 и 200 °С

керамики показана возможность использования металлического индия и его сплавов с Li для создания полностью-твердофазных источников тока с твердыми электролитами на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Список литературы

1. Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L.S., Murugan R. // *Lithium garnets: Synthesis, structure, Li⁺ conductivity, Li⁺ dynamics and applications. Progress in Materials Science*, 2017. 88. 325–411.
2. Santhosha A.L., Medenbach L., Buchheim J.R., Adelhelm P. // *The Indium-Lithium electrode in solid-state lithium ion batteries: Phase formation, redox potentials and interface stability. Batteries & Supercaps*, 2019. 2. 524–529.
3. Raskovalov A.A., Il'ina E.A., Antonov B.D. // *Structure and transport properties of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ superionic solid electrolytes. Journal of Power Sources*, 2013. 238. 48–52.
4. Il'ina E.A., Druzhinin K.V., Antonov B.D., Pankratov A.A., Vovkotrub E.G. // *Influence of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass additive on conductivity and stability of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Ionics*, 2019. 25. 5189–5199.

ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Я.В. Казанцев

Научный руководитель – д.х.н., профессор, зав. каф. Композиционных материалы и физико-химия металлургических процессов, Института цветных металлов и материаловедения СФУ А.Ф. Шиманский

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
660041, Россия, yakazanchev@yandex.ru

Галлий и германий широко используются в полупроводниковой промышленности. Эти элементы относятся к рассеянным и собственным месторождений не образуют. Совместно они присутствуют в медно-цинковых рудах, германитах, рениеритах и углях. Галлий, в основном, содержится в алюминиевом сырье – в бокситах и в нефелинах. Основными источниками германия являются угли и сульфидные свинцово-цинковые месторождения.

Растущий спрос на эти материалы привёл к интенсивному поиску альтернативного вторичного сырья для Ga и Ge, к которому относятся лом от электронных и оптических приборов, оптические волокна, а также твёрдые углеродсодержащие отходы алюминиевого производства. Одним из основных отходов этого типа является угольная пена (УП), образующаяся в процессе электролиза алюминия. УП представляет собой многокомпонентную систему, состоящую преимущественно из углерода (23–32 масс. %) и фтора (28–46 масс. %), а также алюминия, натрия и кальция; содержание серы, железа, калия и магния составляет менее 1 масс. %. Установле-

но, что содержание галлия в угольной пене варьируется от 150 до 390 г/т. В настоящее время переработка УП осуществляется флотационным методом, при котором получают флотационный криолит и хвосты флотации (ХФ). ХФ направляют на выщелачивание растворами гидроксидов натрия и алюминия для отделения фторидов и углеродного концентрата (УК). Фториды возвращают в процесс электролиза, а УК ещё не нашёл промышленного применения и хранится как отходы.

УК исследован методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с ИСП, рентгенофлуоресцентной и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлено, что содержание галлия в углеродном концентрате составляет 0,03–0,05 масс. %, а германия – 4–6 г/т.

Выделено два пути попадания галлия в угольную пену и как следствие в углеродный концентрат: вместе с глинозёмом и угольными анодами. В результате послойного роста углеродных частиц галлий адсорбируется и равномерно распределяется по всему их объёму, таким образом попадая в угольную пену.

По данным синхронного термического анализа (СТА) установлено, что в диапазоне от 360 до 900 °С УК полностью озоляется, а зольность составляет 5 масс.%. При сжигании УК при 900 °С и парциальном давлении кислорода P_{O_2} от 10^{-22} до 10^{-9} атм (10^{-17} – 10^{-4} Па), образуется GeO. При выходе из реактора температура снижается и возрастает P_{O_2} , что приводит к образованию GeO₂, который концентрируется в возгонах. Установлено, что максимальная степень извлечения Ge из УК (90%) достигается при скорости подачи воздуха 40 м³/(мин/м²) при температуре 900 °С.

Оксид галлия, обладающий низкой летучестью, концентрируется в зольном остатке. Концентрация Ga в зольном остатке – 0,4 масс. %.

Проведены эксперименты по выщелачиванию галлия разбавленными растворами неорганических кислот (HCl, HNO₃, H₂SO₄) и ЭДТА из УК, и его золы, полученной при температурах – 600, 900 и 1200 °С. Оптимальное соотношение

Ж:Т – 10:1. Температура озоления практически не влияет на степень извлечения галлия. Установлено, что независимо от природы кислоты (2 М HCl, 2 М HNO₃, 1 М H₂SO₄), степень извлечения галлия составляет ~9–10%, а для 0,2 М раствора ЭДТА эта величина не превышает 2%. Увеличение времени выщелачивания до 24 ч при использовании 2 М HCl приводит к увеличению степени извлечения галлия до ~25%. Низкие степени выщелачивания галлия из УК и золы от его сжигания при комнатной и высокой температурах свидетельствуют о наличии галлия в объёме углеродных частиц.

Исследование проведено с использованием отходов (УП, ХФ, УК и золы от его сжигания) Красноярского алюминиевого завода «РУСАЛ» (Красноярск, Россия).

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку Сибирского федерального университета, проект №FSRZ-2020-0013.

КЕРАМИЧЕСКИЕ СИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

М.Р. Каймонов

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

Факультет Наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова
119991, Россия, Москва, M.R.Kaimonov@yandex.ru

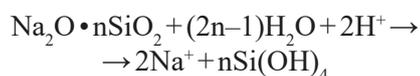
В медицинском неорганическом материаловедении широкое распространение получили керамика, стекло и стеклокерамика, основу которых составляют остеоиндуктивные фазы аморфных и/или кристаллических силикатов системы Na₂O–CaO–SiO₂–P₂O₅, благодаря высокой биосовместимости и биоактивности таких материалов при регенерации поврежденной костной ткани. Получение кристаллических силикатов в системе Na₂O–CaO–SiO₂–P₂O₅ основано на золь-гель технологии или охлаждении расплава, что экономически невыгодно в условиях активно развивающейся экономики и требует рассмотрения альтернативных подходов получения керамических биоматериалов с сохранением свойств. Развитие аддитивных технологий позволяют получать заданную архитектуру порового пространства, которая обеспечивает контакт всей поверхности биоматериала с биологическими жидкостями. Водный раствор силиката натрия Na₂O•nSiO₂ (ВРСН) позволяет уменьшить затраты при создании биосовме-

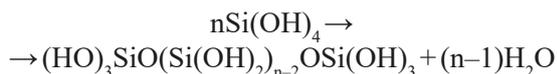
стимых керамических материалов, т.к. является дешёвым многофункциональным компонентом, который может быть использован в экструзионной 3Д-печати.

Целью работы являлось получение керамических силикатных материалов с неорганической полимерной матрицей на основе водного раствора силиката натрия и кальцийфосфатного наполнителя.

В качестве наполнителя выступали синтетические порошки фосфатов кальция (ФК): гидроксипатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, трикальцийфосфат Ca₃(PO₄)₂, пирофосфат кальция Ca₂P₂O₇.

В работе были подготовлены высококонцентрированные суспензии и сформованы полуфабрикаты в форме балочек. Отвержение высококонцентрированных суспензий происходило самопроизвольно в результате высыхания на воздухе и за счет поликонденсации водного раствора силиката натрия:





Керамические материалы после обжига при 1000 °С включали натрий кальциевый силикат $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ и в небольшом количестве β -ренинит $\beta\text{-NaCaPO}_4$. Геометрическая плотность материалов для всех образцов после обжига при 1000 °С составила 0,76–0,78 г/см³, а прочность на сжатие 2,5–3,5 МПа.

Установлено, что высококонцентрированные суспензии на основе водного раствора силиката натрия и синтетических порошков фосфатов кальция могут быть использованы для послойного экструзионного ручного формования

простых 3-х мерных геометрических фигур, и соответственно могут быть применены для создания имплантата заданной архитектуры керамического скелета с использованием экструзионной 3Д-печати.

Таким образом, керамические силикатные материалы с неорганической полимерной матрицей на основе водного раствора силиката натрия и кальцийфосфатного наполнителя могут быть рекомендованы для получения пористых композиционных биоматериалов с заданным фазовым составом в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-11079.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ CuO/CeO₂ МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

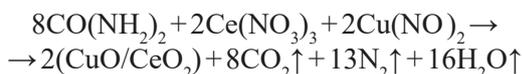
Т.Ш. Кам

Научный руководитель – к.х.н., руководитель лаборатории В.И. Попков

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
198260, Россия, Санкт-Петербург, Стойкости, 21, camthanhson1108@gmail.com

Целью данного исследования является разработка катализатора на основе нанокompозита CuO/CeO₂ для низкотемпературного окисления СО, в рамках которого проводится изучение влияния соотношения топливо/окислитель в реакционной смеси на формирование нанокompозитов CuO/CeO₂ в условиях растворного горения и их каталитические свойства.

Синтез серии нанокompозитов CuO/CeO₂ методом растворного горения осуществляется в результате окислительно-восстановительной реакции между мочевиной (U) и нитрат-группами (N) солей металлов (Cu и Ce), которая описывается суммарным химическим уравнением:



Стехиометрическое соотношение U/N составило 0,8. В рамках нашего исследования, мы варьировали U/N от 0,2 до 1,4. Для удаления остатков органики полученные продукты отжигались при температуре 500 °С в течение двух часов, затем образцы были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа.

Результаты элементного анализа подтверждают чистоту продуктов, а также указывают

на элементное соотношение основных компонентов композита (Ce:Cu), которое стремится к соотношению один к одному (50% CuO:50% CeO₂). По результатам рентгеновской дифрактометрии обнаружены две фазы: оксид церия (CeO₂) и оксид меди (CuO). Фазовый состав образцов рассчитан методом Ритвельда, установлено, что кроме фаз кристаллических оксидов церия и меди, присутствует некоторое количество аморфной фазы оксида меди, которое увеличивается, когда соотношение U/N приближается к стехиометрическому и уменьшается при нехватках или избытках топлива. Средний размер кристаллитов (табл. 1) определялся по данным рентгеновской дифракции, можно видеть, что нет большой разницы в размерах кристаллов между образцами при соотношениях U/N < 1,0, однако следует отметить при U/N = 1,2–1,4, что размер кристаллитов значительно увеличивается, что можно объяснить разным режимом их горения.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что полученный нанокompозит характеризуется изометричной морфологией частиц. Адсорбционный анализ поверхности в данной работе производился методом адсорб-

ции-десорбции азота, результаты указывают на кривые изотерм адсорбции IV типа для всех образцов, которые характеризуют полимолекулярную адсорбцию на пористых адсорбентах. На основании данных адсорбции была рассчитана удельная поверхность нанокомпозитов (табл. 1), результаты показывают, что образцы по соотношению $U/N=0,2$ и $1,0$ имеют большую удельную поверхность, чем в других случаях.

Каталитическая активность синтезированных катализаторов в процессе окисления CO представлена на рис. 1. Согласно полученным результатам можно делать вывод, что $U/N=0,2$ является оптимальным соотношением при синтезе катализатора методом растворного горения для низкотемпературного окисления CO. Исследована стабильность катализатора ($U/N=0,2$); Установлено, что при использовании образца с 3 циклами его каталитическая активность практически не изменилась, однако конверсия CO в присутствии влаги заметно снизилась. После тестирования конверсии CO, отработанный катализатор снова охарактеризован методом рентгеновской дифрактометрии; Получено, что фазо-

вый состав образца сохраняется, средний размер кристаллитов почти не изменился.

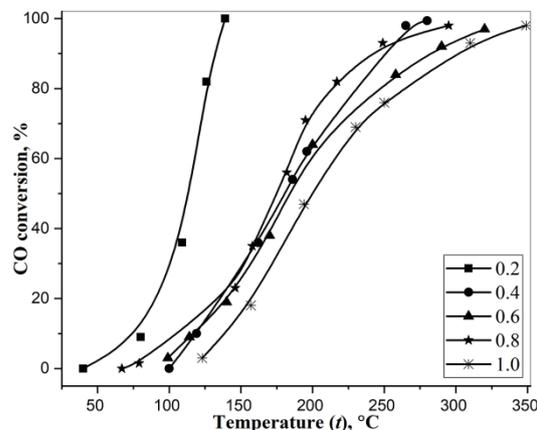


Рис. 1. Каталитическая активность полученных нанокомпозитов

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90288.

Таблица 1. Характеристики синтезированных нанокомпозитов

Нано-композиты	D_{CuO} , nm ^a	D_{CeO_2} , nm ^a	S_{BET} , m ² /g ^b
CuO/CeO ₂ – 0,2	15,5±2	4,9±1	46,0±0,5
CuO/CeO ₂ – 0,4	16,6±2	5,7±1	14,5±0,3
CuO/CeO ₂ – 0,6	18,8±2	6,4±1	13,3±0,2
CuO/CeO ₂ – 0,8	16,6±2	6,9±1	21,7±0,1
CuO/CeO ₂ – 1,0	14,7±2	18,2±2	32,7±0,3
CuO/CeO ₂ – 1,2	28,1±3	49,5±4	6,2±0,07
CuO/CeO ₂ – 1,4	28,3±3	63,0±4	4,0±0,06

Примечание: а – рассчитаны по уравнению Шеррера; б – по методу Brunauer-Emmett-Teller (BET)

УСТАНОВЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ МОРФОЛОГИЕЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КОБАЛЬТА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ- ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

М.А. Каменский, А.И. Выприцкая, Л.А. Восканян
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Кондратьев

Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, kamenskymisha@yandex.ru

Разработка новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов по-прежнему остается одной из наиболее актуальных задач

современной энергетики наравне с созданием новых типов металл-ионных аккумуляторов (в частности, натрий-ионных). Одной из важных

задач является создание новых типов анодных материалов, которые будут обладать высокой удельной емкостью по сравнению с используемыми в настоящее время анодами на основе графита Li_xC_6 и титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В качестве альтернативных материалов могут быть использованы оксиды переходных металлов (такие как NiO , MnO_2 , Fe_3O_4 , Co_3O_4) [1]. Эти материалы отличаются от широко распространенных анодов механизмом электрохимической реакции: в случае графита или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ происходит обратимая интеркаляция ионов лития в кристаллическую решетку материала без ее значительных изменений. В оксидах переходных металлов реализуется конверсионный механизм, когда оксид переходит в металлическую форму с одновременным образованием оксида лития Li_2O [2]. Подобный механизм обеспечивает более высокую емкость анода, но приводит к его быстрой деградации в ходе многократного заряда/разряда. Помимо этого, оксиды переходных металлов обладают низкой собственной электронной проводимостью, что приводит к низким величинам удельной емкости их при высоких токах заряда или разряда.

Одним из способов улучшения электрохимических свойств анодных материалов на основе оксидов переходных металлов является получение наночастиц с заданной морфологией. В настоящее время описан ряд подходов по синтезу наночастиц, различающихся по форме и размерам, а также оценены электрохимические свойства электродных материалов на их основе.

Целью данной работы являлось изучение влияния морфологии наночастиц Co_3O_4 , полученных гидротермальным методом, на электрохимические свойства анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Смешанный оксид кобальта Co_3O_4 был выбран в качестве объекта исследований ввиду высокой теоретической емкости (890 мАч/г), а также возможности применения в качестве анода для натрий-ионного аккумулятора. Синтез наночастиц оксида кобальта проводился в водном растворе нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при различных температурах (180, 240 и 260 °С) с использованием различных оснований (NaOH и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). По-

лученные образцы были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Электродные материалы были приготовлены путем смешения порошка Co_3O_4 с углеродной сажей и поливинилиденфторидом (PVDF) в соотношении 70 масс. % Co_3O_4 , 20 масс. % сажи и 10 масс. % PVDF. Суспензия была нанесена на медную фольгу (толщина нанесения составила 150 мкм) и высушена под вакуумом при 80 °С. Электроды были протестированы в ячейках типа CR 2032 против литиевого анода методами гальваностатического заряд/разряда, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса.

Методом рентгеновской дифракции было показано, что при низкой температуре синтеза (180 °С) наблюдается примесь $\text{Co}(\text{OH})_2$, которая отсутствует с повышением температуры синтеза.

Методом гальваностатического заряд/разряда установлено, что наиболее высокие значения начальной удельной емкости (≈ 1000 мАч/г) наблюдаются для образцов, полученных при низкой температуре синтеза (180 °С). Тем не менее, их емкость существенно падает как с ростом тока заряда, так и в ходе 100 циклов заряд/разряда. Образцы, полученные при более высоких температурах, демонстрируют стартовую емкость около 900 мАч/г, которая меняется не столь существенно при увеличении тока заряда.

Таким образом, варьирование морфологических параметров Co_3O_4 оказывает влияние на электрохимические свойства электродных материалов на его основе. В частности, от морфологии наночастиц зависят начальная удельная емкость материала, стабильность достигаемой емкости в ходе длительного заряд/разряда и от плотности тока, форма циклических вольтамперограмм и спектров электрохимического импеданса.

Благодарности: исследования методом рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии были проведены с использованием оборудования РЦ Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии».

Список литературы

1. Fang S., Bresser D., Passerini S. // *Adv. Energy Mater.*, 2020. – Vol. 10. – №1. – P. 1902485.
2. Poizot P. et al. // *Nature*, 2000. – Vol. 407. – №6803. – P. 496–499.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ И ВЫРАЩИВАНИЕ ЕГО КРИСТАЛЛА

М.Р. Кастюк

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.О. Голубева

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

660041, Россия, Красноярский край, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, mashakastuk@gmail.com

Введение

Апатиты на основе свинца представляют интерес в связи с их акустооптическими свойствами, высокими оптическими качествами, нерастворимостью в воде и легким ростом кристаллов [1]. Важное место среди них занимает $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$.

Целью настоящей работы является синтез и выращивание кристалла данного соединения.

Теоретическая часть

Для соединения со структурой апатита $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ получены данные о его структуре [2], оптических [3] свойствах, но мало данных о его термодинамических свойствах. При этом в имеющихся работах по получению и выращиванию кристалла данного соединения не содержится информации об условиях получения и, в частности, о материале тигля, хотя более современные исследования показывают, что расплавы таких оксидов, как PbO и Bi_2O_3 , например, довольно агрессивны ко многим материалам и способны их частично растворять в себе, что приводит к искажению информации о свойствах получаемого соединения. Одним из наиболее стойких материалов для подобного рода соединений является платина, поэтому синтез и выращивание предпочтительнее проводить в платиновых тиглях.

Методика эксперимента (принципиальные вопросы)

Соединение $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ получали твердофазным синтезом из исходных веществ PbO , GeO_2 и V_2O_5 чистотой «ос.ч», стехиометрическую смесь которых последовательно отжигали в муфельной печи в интервале температур 773–1073 К с обязательным промежуточным перетиранием и прессованием образца.

Контроль фазового состава синтезированного апатита проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD, PANalytical, Нидерланды) и прибора диф-

ференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) фирмы Netzsch Jupiter 449С в платиновых тиглях.

Данные о структуре, полученные рентгенофазовым анализом, были сравнены с ранними исследованиями [4]. Сравнение подтвердило структуру соединения.

На полученной кривой ДСК не обнаружили побочных пиков, что свидетельствует о получении однофазного образца, рисунок 1.

Судя по характеру пика и отсутствию изменения массы образца, плавление соединения происходит конгруэнтно, без его разложения.

Результаты и обсуждение

Из полученного порошкового образца был выращен кристалл по методу Чохральского. Выращивание производили в установке ОКБ-8093(РЕДМЕТ-8) с использованием терморегулятора РИФ-101 в платиновом тигле при температуре порядка 1123 К в течение 24 часов.

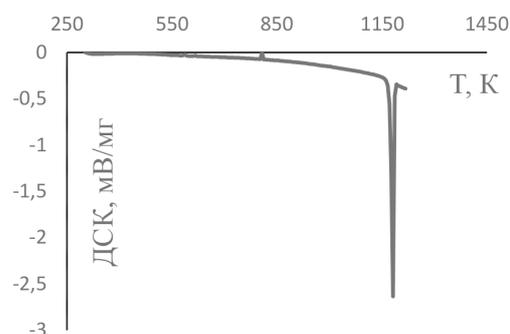


Рис. 1. Температурная зависимость ДСК $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$

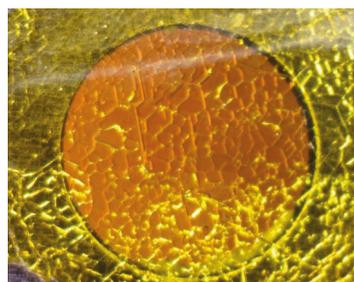


Рис. 2. Кристалл $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ под микроскопом

Срез под микроскопом полученного образца представлен на рисунке 2.

Из рисунка видно, что кристалл имеет тригональную структуру и представляет собой крупноблочный поликристалл.

Список литературы

1. Yano T., Nabeta Y., Watanabe A. // *Appl. Phys. Lett.*, 1971. – Vol. 18. – №12. – P. 570–571.
2. Anachkova E., Gospodinov M., Svestarov P. // *J. Mol. Struct.*, 1990. – Vol. 219. – P. 31–36.
3. Yano T., Nabeta Y., Watanabe A. A // *Appl. Phys. Lett.*, 1971. – Vol. 18. – №12. – P. 570–571.
4. Argyle J.F., Hummel F.A. // *Journal of The American Ceramic Soci-ety-Argyle and Hummel*, 1963. – Vol. 46. – №1. – P. 10–14.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Р.Р. Кашурин

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.Е. Литвинова

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет

199106, Россия, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2, woodsrk@list.ru

Увеличение количества техногенных отходов способствует развитию направления рециклинга и рационального использования минерального сырья [1]. Рост объемов образования отходов таких отходов, как красный шлам (КШ), полученного в результате содового выщелачивания глинозема из бокситовых руд, и фосфогипс, образованный в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты путем переработки природных фосфатов [2], приводит к обострению экологической обстановки. В результате этого встает актуальный вопрос рециклинга отходов химико-металлургического комплекса с попутным извлечением редкоземельных металлов (РЗМ).

В настоящее время интерес к РЗМ со стороны различных отраслей промышленности растет, но из-за недостаточных термодинамических и кинетических данных процесса извлечения

РЗМ организовать производственный процесс на конкретном предприятии невозможно, для этого требуются дальнейшие исследования в данной области [3].

В ходе исследования была исследована термодинамика и состояние равновесия образующих лантаноидами карбонатных комплексов, которые возникают при предлагаемом карбонатно-щелочном способе выщелачивания твердых нерастворимых осадков РЗМ. Получение растворимых в воде карбонатных комплексов РЗМ в процессе выщелачивания идёт по следующим реакциям:

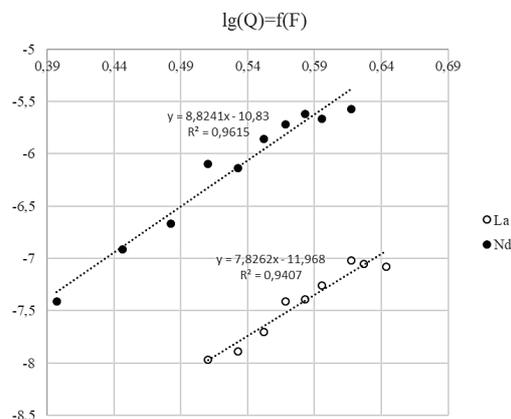
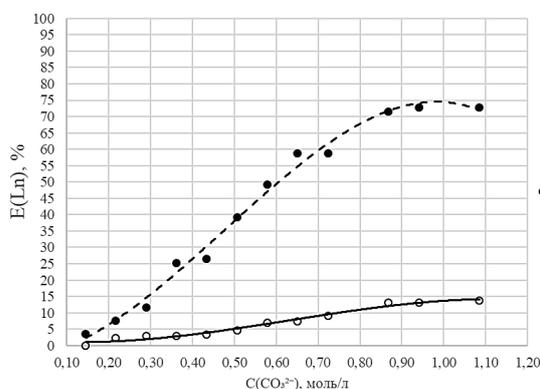
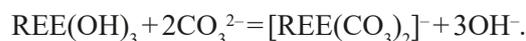
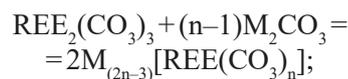


Рис. 1. Изотермы растворения лантана и неодима (III)

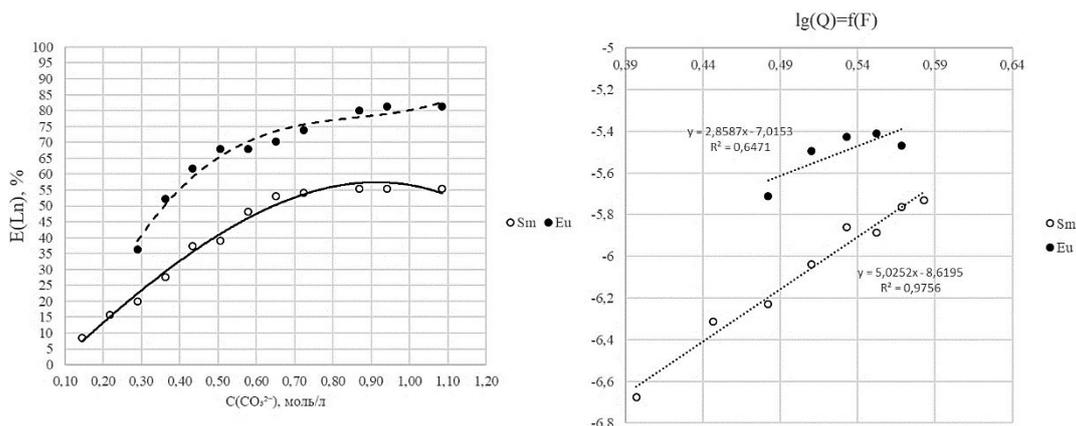


Рис. 2. Изотермы растворения самария и европия (III)

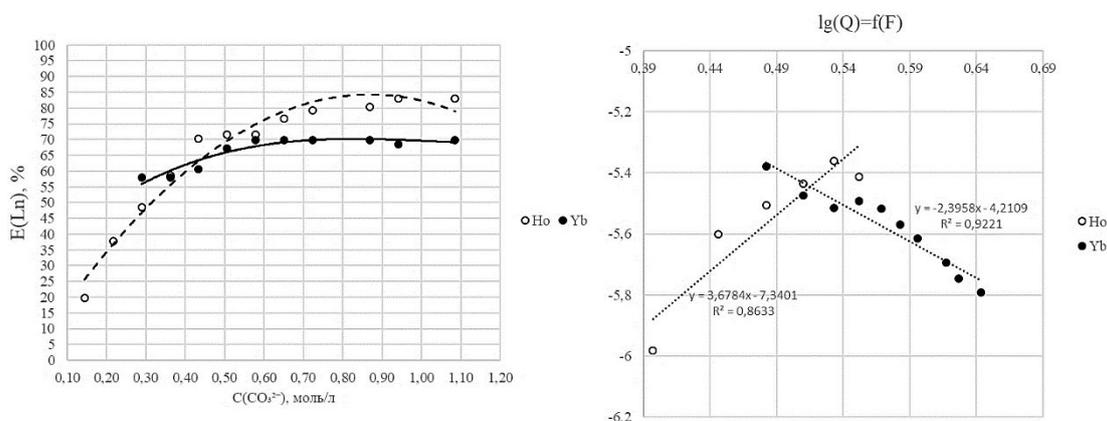


Рис. 3. Изотермы растворения гольмия и иттербия (III)

При проведении эксперимента использовались модельные растворы карбоната калия K₂CO₃ как наиболее удачного реагента с диапазоном концентраций 0,14–1,1 моль/л. Навеска РЗМ массой 0,05 г помещалась в раствор объемом 100 мл. Раствор перемешивался в течение 50 минут при постоянной температуре 293 К и затем выдерживался в темном месте 24 часа до достижения состояния равновесия. Концентра-

ция ионов РЗМ в растворе определялась трилометрическим методом титрования аликвоты исследуемого раствора объемом 10 мл с использованием индикатора арсеназо (III).

Таким образом, в исследовании построены изотермы растворимости карбонатов некоторых лантаноидов, а также рассчитаны константы термодинамического равновесия.

Список литературы

1. Волынкина Е.П. Анализ состояния и проблем переработки техногенных отходов в России // Вестник Сибирского государственного индустриального университета, 2017. – №2. – С. 43–49.
2. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение гидроксидов и оксалатов лантана // Успехи в химии и химической технологии, 2016. – Т.30. – №3. – С.24–25.

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПЛАВЛЕНОГО ГЛИНОЗЕМА ТЕРМООБРАБОТКОЙ В СМЕСИ С ФТОРИДОМ АЛЮМИНИЯ

А.Д. Киселёв, Л.Н. Малютин

ООО «Институт Легких Материалов и Технологий» (ООО «ИЛМуТ»)
119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т., д. 6, стр. 21, Aleksandr.Kiselev6@rusal.com

Область применения абразивного инструмента, состоящего из скрепленных связкой режущих элементов (зерен), определяется размером, формой, твердостью и хрупкостью исходного абразива [1]. В настоящее время в промышленности чаще всего используются синтетические абразивные зерна, преимуществом которых является более низкая стоимость и возможность в процессе получения абразива устанавливать и регулировать его целевые характеристики. Так, например, при получении плавленного глинозема производителем могут контролироваться химический состав на стадии плавления, кристаллическая структура при остывании расплава, размер и форма зерен на заключительных стадиях дробления и классификации.

Известны методы дополнительного улучшения качества отдельных фракций абразивного материала в связи с их функциональным назначением. Например, специальной термообработкой шлифзерна нормального электрокорунда при температуре 1100–1300 °С в присутствии минерализатора (фторида алюминия) показана возможность повышения прочностных характеристик (увеличение размера блоков, уменьшение углов разориентации и плотности дислокаций) и рафинирования поверхности обрабатываемого материала [2]. В настоящей работе предлагается осуществить аналогичный процесс улучшения качества плавленного глинозема на примере образца абразивного материала марки МКА 91 с высоким содержанием примесей ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 97,8\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 0,7\%$, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} 1,3\%$, $\text{SiO}_2 0,1\%$) явля-

ющийся побочным продуктом основного производства и по своему химическому составу отличным от широко используемой в абразивной промышленности марки 25 А ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 99\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 0,02\%$, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} 0,3\%$, $\text{SiO}_2 0,03\%$).

Исследования проведены в лабораторной печи сопротивления в соответствии с методикой эксперимента: навеска образца МКА 91 – 100 гр., расход реагента (AlF_3) 0,25–3,00% от массы навески МКА 91, скорость нагрева и время выдержки при достижении температуры кальцинации $\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 7,3 °С/мин. и 60 мин. соответственно.

В результате анализа состава продуктов кальцинации (таблица 1) установлено, что с увеличением содержания добавки AlF_3 до 3% масс. содержание щелочности ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) уменьшается до 1,01% (снижение на 22%), содержание остальных примесей не меняется или такое изменение не обнаружено, что свидетельствует о их низкой летучести в условиях эксперимента по сравнению с щелочностью. По микрофотографиям образцов (рисунок 1) установлено, что с увеличением содержания добавки AlF_3 форма зерен плавленного глинозема претерпевает изменения, где отмечается снижение микродеформаций на поверхности и повышение блочности/сферичности (снижение количества остроугольных зерен).

Дальнейшие исследования будут направлены на установлении влияния смеси минерализаторов, температуры и времени обработки на качество плавленного глинозема.

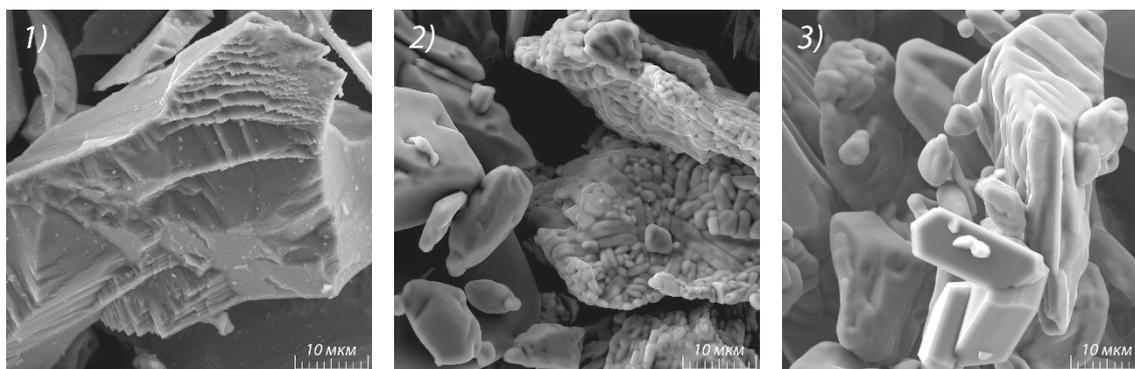


Рис. 1. Микрофотографии образцов МКА 91 в кратности $\times 4000$ Tescan MIRA 3, где: 1) исходный материал, 2–3) после кальцинации при 1200 °С совместно с AlF_3 1,0 и 3,0 % масс., соответственно

Таблица 1. Состав образцов МКА 91 после кальцинации

Соединения	Исходный МКА 91	Расход AlF_3 , %		
		0,25	1,00	3,00
	Содержание, %			
Al_2O_3	97,90	97,93	97,99	98,18
Fe_2O_3	0,70	0,69	0,70	0,71
Na_2O+K_2O	1,30	1,28	1,20	1,01
SiO_2	0,10	0,10	0,11	0,10

Список литературы

1. *Материаловедение. В 3 т. Том 1. Абразивные материалы: учебник для академического бакалавриата / А.П. Гаршин, С.М. Федотова. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 214 с.*
2. *Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения / Ю.П. Удалов, А.М. Германский, В.А. Жабрев, В.Г. Казаков. – Санкт-Петербург: [б. и.], 2001. – 428 с.*

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ГАЗОПЛОТНОГО СЛОЯ НА КИСЛОРОДНУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

И.В. Ковалев^{1,2}, А.М. Воробьев¹

Научный руководитель – к.х.н., н.с. М.П. Попов

¹Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, Кутателадзе 18

²Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса 20, kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

На сегодняшний день кислород-проницаемые мембраны, изготовленные из нестехиометрических оксидных материалов со смешанной электрон-ионной проводимостью, уверенно занимают передовые позиции во многих высокотемпературных производственных технологиях, таких как: каталитическое окисление и конверсия углеводородов, утилизация углекислого газа, получение высокочистого кислорода и т.д.

Управление функциональными характеристиками мембран требует знаний механизма переноса кислорода и зависимости кислородных потоков от геометрических параметров мембраны (толщина газоплотного слоя, вид и размер пор). На данный момент подобная задача решена для мембран планарного типа. Однако, для мембран микротрубчатого типа нет общепризнанного мнения о том, как именно влияет микроструктура образца на значения кислородных потоков, о чем свидетельствует невоспроизводимость результатов даже в пределах одного химического состава [1–3]. Следовательно, нет

единого представления о том, как должна выглядеть микроструктура «идеальной» микротрубчатой мембраны. Таким образом, фундаментальной задачей работы является построение модели кислородного транспорта на основе микротрубчатых мембран со строго заданной геометрией.

Для проведения исследований материал мембраны $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,75}Mo_{0,05}O_{3-5}$ синтезировали твердофазным методом, путем смешения прекурсоров в шаровой мельнице. С помощью полученного порошка были изготовлены пористые микротрубчатые мембраны методом фазовой инверсии, а также паста на основе высококипящих эфиров, которую наносили на поверхность мембран методом dip-coating для получения газоплотного слоя требуемой толщины.

Изучение кислородной проницаемости проводили в оригинальном трубчатом реакторе в режиме противотока с использованием резистивного нагрева. Концентрацию кислорода, прошедшего через мембрану отслеживали с помощью кислородного Ag-YSZ датчика. Кон-

троль температуры осуществляли ИК-пирометром с обратной связью. Условия эксперимента: диапазон температур 600–800 °С с шагом 50 °С; диапазон парциальных давлений кислорода с питающей стороны 0,1–0,7 атм с шагом 0,1 атм.

По результатам работы были получены данные о влиянии толщины газоплотного слоя микротрубчатых кислород-проницаемых мембран

на кислородный транспорт с целью дальнейшего построения математической модели переноса кислорода.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых МК-550.2020.3.

Список литературы

1. Adrian Leo, Shaomin Liu, João C. Diniz da Costa // *Journal of Membrane Science*, 2009. – Vol. 340. – P. 148–153.
2. Buysse C., et al. // *Journal of Membrane Science*, 2010. – Vol. 359. – P. 86–92.
3. Kovalevsky A., et al. // *Journal of Membrane Science*, 2011. – Vol. 368. – P. 223–232.

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ИМИТАТОРОВ ОБЛОМКОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА АЭС «ФУКУСИМА-ДАЙТИ» В УСЛОВИЯХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ УСКОРЕННОЕ СТАРЕНИЕ

А.А. Колобова, С.В. Томилин, Д.М. Яндаев, М.Г. Дмитриев,
Е.А. Безднякова, С.С. Погляд, О.С. Дмитриева

Акционерное общество Государственный научный центр
Научно-исследовательский институт атомных реакторов
433507, Россия, г. Димитровград, niar@niar.ru

В результате произошедших событий в 2011 году на АЭС «Фукусима-Дайти» обломки топлива, попавшие в ходе аварии в подреакторное пространство, по сей день продолжают подвергаться разрушающему действию охлаждающей воды и внутреннему самооблучению [1]. Для вывода из эксплуатации поврежденных реакторов, необходимо знать характеристики кориума и продуктов его взаимодействия с бетоном и уметь предсказывать изменения его свойств с точки зрения поддержания безопасности аварийных блоков, операций извлечения, контейнеризации транспортирования обломков топлива в дальнейшем. Для моделирования поведения топливосодержащих материалов на АЭС «Фукусима-Дайти» – изготовили два вида образцов: «металлическую» фазу, имитирующую обломки топлива с конструкционными материалами и «силикатную», имитирующую взаимодействие обломков топлива с бетоном.

Цель работы заключалась в изучении изменений фазового состава – имитаторов обломков ядерного топлива под воздействием разрушающих факторов (ионизирующее излучение и нахождение в солевом растворе). ^{244}Cm выступал

в качестве мощного источника α -излучения, способствующего ускоренному «старению». Эксперименты продолжались в течение 100 суток, предполагая, что по мере накопления повреждающей дозы на протяжении данного времени, образец подвергнется «старению» равному 50 годам, что соответствует нахождению обломков топлива в аварийных блоках.

Контрольный образец «силикатной» фазы, содержащий ^{244}Cm , на 1-е сутки испытаний имел следующий фазовый состав: кубический UO_2 с параметром кристаллической решетки (пкр) $a=5,468\pm 0,001 \text{ \AA}$, фаза пирохлорового типа, близкая к $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($a=10,76\pm 0,01 \text{ \AA}$), $(\text{U},\text{Zr})\text{O}_x$ орторомбический, U_3O_7 тетрагональный. По мере накопления повреждающей дозы (на 100-й день наблюдения) фазовый состав образца не претерпевает изменений. Но пкр фаз UO_2 и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ к этому моменту времени слегка возрастают (в пределах погрешности измерений на $\sim 0,02 \text{ \AA}$ и на $\sim 0,03 \text{ \AA}$), что не исключает радиационного распухания этих фаз.

Контрольный образец «металлической» фазы, содержащий кюрий, на 1-е сутки испытаний имел следующий фазовый состав: ос-

новая флюоритоподобная фаза $(U_{0,9}Zr_{0,1})O_2$ ($a=5,434\pm 0,005$ Å). Кроме того возможно присутствие в малом количестве ZrO. При накопленной к этому моменту времени дозе самооблучения изменения основной флюоритоподобной фазы и изменений пкр не наблюдается. Образец «металлической» фазы без кюрия на протяжении всего срока выщелачивания имел следующий фазовый состав: кубические UO_2 , ZrO, $U_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. На 60-е сутки на рентгенограммах появляются слабые дополнительные рефлексы кубической фазы Na_2ZrO_3 , наличие которой в исходном состоянии перед выщелачиванием трудно предположить. Можно предположить, что произошли поверхностные реакции фазообразования, протекающие с участием раствора выщелата. Образец «металлической» фазы содержащий ^{244}Cm на протяжении всего срока выщелачивания имел следующий фазовый состав: UO_2 , ZrC, $U_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. На 60-е сутки на рентгенограммах появляются слабые дополнительные рефлексы кубической фазы $Na_2Zr_2O_7$, что также

можно отнести к реакции фазообразования между раствором выщелата и образцом. Образцы «силикатной» фазы после выщелачивания (как с ^{244}Cm , так и без), изначально имели сложный элементный состав системы, что не исключало образования большого количества различных фаз, кроме того анализировался ряд различных образцов и проследить четкую закономерность фазового состава было затруднительно.

Таким образом, по результатам рентгенофазового анализа была установлена практически полная неизменность фазового состава образцов «силикатной» и «металлической» фаз на протяжении исследуемого периода времени.

Исследование выполнено за счет средств субсидии Исследовательского института Mitsubishi Research Institute (Япония) №NSU 49-333 от 31.07.2018 по реализации проекта «Вывод из эксплуатации и обращение с загрязненной водой (разработка технологий анализа и оценки свойств топливных осколков (оценка свойств старения топливных осколков))».

Список литературы

1. *«The 5th Progress Report on the Investigation and Examination of Unconfirmed and Unresolved Issues on the Development Mechanism of the Fukushima Daiichi Nuclear Accident», Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc., December 25, 2017.*

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ Tb-SnO₂

Д.С. Колоколов, А.С. Фомкина, Н.П. Бобрышева, М.А. Вознесенский,
М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская
Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры общей и
неорганической химии СПбГУ О.М. Осмоловская

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский
проспект, дом 26, Kolokolov.D@gmail.com

Циклические органические соединения (например, красители и антибиотики), попадающие в сточные воды, представляют угрозу для окружающей среды, для жизни и здоровья человека. Проблема очистки сточных вод от подобных загрязнений стоит достаточно остро. Для внедрения новых процессов очистки в практику они должны быть экологичными, дешевыми и не требовать применения сложного оборудования. Именно поэтому все более популярным становится процесс фотокатализа с использованием полупроводниковых частиц, однако

определенным ограничением метода является необходимость применения ультрафиолетового излучения.

Для повышения фотокаталитических характеристик и возможности смещения фотокатализа в видимую область спектра, что является более энергоэффективным, мы предлагаем использовать допирование полупроводниковой матрицы. Среди большого количества полупроводниковых материалов выделяется диоксид олова со структурой типа рутила, толерантный к замещению в кристаллической решетке. В ка-

честве допанта был использован Tb^{3+} , благодаря его фотолюминесцентным свойствам, основываясь на которых можно изучать отравление фотокатализатора.

Морфологические параметры полупроводниковых наночастиц (размер, форма, состав поверхности), влияющие на процесс фотокатализа, могут быть изменены в зависимости от условий синтеза. Из работ нашей лаборатории известно, что методом соосаждения получают сферические частицы допированного диоксида олова, а гидротермальная обработка приводит к образованию нанокубиков [1], при этом, форма и размер наночастиц влияет на их фотокаталитическую активность [2].

Описанный синтетический подход был использован и в данной работе для получения наночастиц фотокатализаторов. Все полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ПЭМ, ИК, спектроскопии комбинационного рассеяния, определена площадь удельной поверхности по методу БЭТ, сняты спектры поглощения, при помощи которых была рассчитана величина ширины запрещенной зоны, которая для всех образцов составляет 3,8–3,9 эВ.

Изучение фотолюминесцентных характеристик полученных образцов показало, что для обеих форм наблюдается одна длина волны возбуждения – 375 нм. На зарегистрированных с использованием этой длины волны спектрах эмиссии ожидаемо наблюдаются характерные для тербия пики при длинах волн около 415, 440,

544, 585, 615 и 670 нм. Интенсивность пиков в случае обеих форм наночастиц уменьшается с ростом содержания допанта, что, вероятно, связано с концентрационным тушением, которое наступает при концентрациях допанта больше 5%. Интенсивность эмиссии для сферических образцов меньше, чем для кубических, что мы связываем с их меньшей кристалличностью.

Фотокаталитическая активность изучалась спектрофотометрически с использованием стандартной модельной системы – поглощающего в видимом диапазоне (664 нм) красителя метиленового голубого (МГ). В качестве источника излучения использовалось коммерчески доступная лампа с 3 максимумами излучения (650, 545 и 415 нм). Были получены кинетические зависимости фотодеградации МГ, а также изучены продукты его разложения методом масс-спектропии для установления возможного механизма реакции. Оптимальный образец (15 мол. % допанта, нанокубики) демонстрирует 75% деградации за 60 минут.

Таким образом, в зависимости от формы частиц и концентрации допанта эффективное разложение органических загрязнителей может быть достигнуто с помощью доступных технических средств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №20-03-00762 А).

Научные исследования проводились на оборудовании Научного парка СПбГУ: «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ФМИП», РЦ «Нанотехнологии»).

Список литературы

1. I.E. Kolesnikov, D.S. Kolokolov, M.A. Kurochkin, M.A. Voznesenskiy, M.G. Osmolowsky, E. Lähderant, O.M. Osmolovskaya // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 822, 2020, 153640.
2. A. Podurets, D. Kolokolov, M.K.S. Barr, E. Ubyivovk, M. Osmolowsky, N. Bobrysheva, J. Bachmann, O. Osmolovskaya // *Applied Surface Science*, Vol. 533, 2020, 147520

МИКРОТВЕРДОСТЬ ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ SiO_2

М.Ю. Конон

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН)
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, marina-konon@mail.ru

Неорганические мембраны (НМ), ввиду своей долговечности и меньшего воздействия на окружающую среду (по сравнению с полимерными), в ближайшие десятилетия будут играть

все более важную роль в различных процессах мембранного разделения [1]. Наиболее важными достоинствами НМ являются их термическая, механическая, биологическая и химиче-

ская стойкость, что позволяет использовать их для разделения агрессивных сред, а также легко регенерировать и обеззараживать прокаливанием или обработкой специальными растворами [2]. Перспективными НМ являются мембраны на основе пористого стекла (ПС). Особый интерес представляют мембраны с магнитными свойствами [3, 4]. Получить такие ПС можно путем введения Fe_2O_3 в исходную шихту на стадии варки стекла [5]. Настоящая работа посвящена изучению механических свойств, а именно микротвердости двухфазных стекол, необходимых для создания магнетитсодержащих ПС – будущих мембран.

Объектами исследования были стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ с постоянным содержанием Na_2O и Fe_2O_3 – 6 и 8 мол. % соответственно. Концентрацию SiO_2 варьировали от 55 до 70 мол. % путем введения его взамен B_2O_3 . Варка проводилась в Pt-тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава при температуре 1320–1500 °С на воздухе в течение 2–3 ч, с последующим отжигом. Измерения микротвердости (H_v) проводили на образцах в виде полированных плоскопараллельных пластин толщиной 1 мм на приборе «Твердомер Виккерса HV-1000» с нагрузкой 100 гс (1 Н) при комнатной температуре, длительность нагружения составляла 15 сек. Измерения всех образцов проводили в одинаковых условиях. Проводилось по меньшей мере 10 вдавливаний для каждого образца. Величину H_v рассчитывали по формуле $H_v = 1,854 P/d^2$, где P это нагрузка на пирамиду (Н), d – площадь боковой поверхности отпечатка (мм^2). Сравнение полученных значений H_v проводили с величинами микротвердости натриевоборосиликатных (НБС) стекол без добавок, лежащих в разрезе 6 мол. % Na_2O ($\pm 1\%$),

взятых из базы данных SciGlass. The Glass Property Information System. Version 7.11 © ITC. Inc. 1998–2013. Следует отметить, что не для всех приведенных значений в базе были указаны условия измерения H_v , в частности нагрузка, поэтому сравнение носит весьма условный характер.

Показано, что с увеличением концентрации SiO_2 в железосодержащих стеклах не происходит изменений параметра H_v . При нагрузке 1 Н микротвердость железосодержащих стекол меньше, чем аналогичных НБС стекол. При увеличении нагрузки от 1 до 10 Н происходит увеличение микротвердости в 1,5 раза.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-154.2019.1).

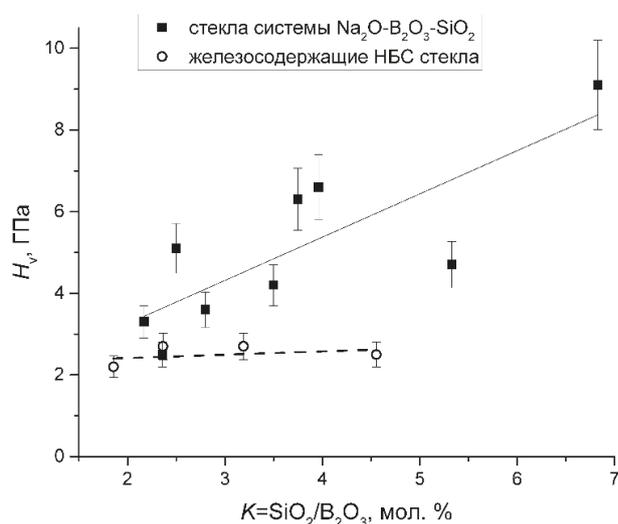


Рис. 1. Зависимость микротвердости от мольного соотношения $K = \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ для исследованных железосодержащих стекол и для НБС стекол без добавок (по данным базы SciGlass)

Список литературы

- Goh P.S., Ismail A.F. // *Desalination*, 2018. – Vol. 434. – P. 60–80.
- Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Springer Netherlands, 1996. – P. 564.
- Voevodina I.N., Marchenko Ya.Yu., Nikolaev B.P., Yakovleva L.Yu. // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012. – Vol. 85. – №7. – P. 1083–1089.
- Volkova A.V., Ermakova L.E., Kashpurina E.A., et al // *Glass Phys Chem.*, 2016. – Vol. 42. – №3. – 322–324.
- Конон М.Ю. Дисс. ... канд. хим. наук: Санкт-Петербург: ИХС РАН, 2016. – 139 с.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИНКБОРАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

И.М. Кроль, И.Г. Сергун

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.П. Барина

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9, sergun-irina@yandex.ru

Стекловидные и стеклокристаллические материалы находят применение в качестве оптоактивных лазерных материалов и светофильтров. Они являются перспективной альтернативой для замены монокристаллических материалов благодаря более доступной технологии получения при решении целого ряда задач в фотонике [1, 2]. Прозрачные кобальтсодержащие стеклокристаллические материалы представляет интерес в качестве пассивных модуляторов добротности благодаря возможному образованию полосы поглощения в области 1500 нм в спектрах поглощения [3]. Наличие широкой полосы поглощения в видимой области позволяет применять такие материалы в качестве эффективных светофильтров типа Вуда. Исследование прозрачных материалов в системе $ZnO-B_2O_3-CoO$ имеет ограниченный характер, что делает изучение получения и свойств стеклообразных материалов в этой системе **актуальным**.

Целью данной работы являлось получение и исследование особенностей спектральных характеристик прозрачных материалов в системе $ZnO-B_2O_3-CoO$ для определения возможности их использования в фотонике. В работе по стекольной технологии в системе $ZnO-B_2O_3-CoO$ были получены стеклообразные материалы. Для шихты состава $62,5ZnO-37,5B_2O_{3-x}CoO$ ($x=0,00; 0,03; 0,06$ масс.%) использовали реактивы: ZnO «ч» (ГОСТ 10262-73); H_3BO_3 «ч» (ГОСТ

18704-78); CoO «чда» (ГОСТ 4467-79). Стекло варилось в электрической печи при температуре $1170^\circ C$ в течение 2 часов в корундовых тиглях, затем выработывалось на металлическую поверхность с последующим отжигом для снятия термических напряжений. Измерение инфракрасных спектров проводилось на спектрофотометре Tensor 27 фирмы Bruker в диапазоне длин волн 1,25–2,75 мкм. Спектры поглощения в видимой области измерялись на UNICO-2800 в диапазоне 200–1100 нм. Для изучения получено 3 образца стеклообразных материалов с различным содержанием кобальта: $62,5ZnO-37,5B_2O_{3-x}CoO$ ($x=0,00; 0,03; 0,06$ масс.%) (рис. 1). Образцы были прозрачны и не содержали кристаллических включений. Для образцов состава $62,5ZnO-37,5B_2O_{3-x}CoO$ ($x=0,00; 0,03; 0,06$ масс.%) сняты спектры поглощения в видимой и инфракрасной областях (рис. 2). При введении кобальта в диапазоне 425–700 нм образуется широкая полоса поглощения, состоящая из трех полос с максимумами 552 нм, 585 нм и 642 нм. Данные полосы соответствуют электрон-



Рис. 1. Внешний вид стеклообразных материалов состава $62,5ZnO-37,5B_2O_{3-x}CoO$ ($x=0,00; 0,03; 0,06$ масс.%)

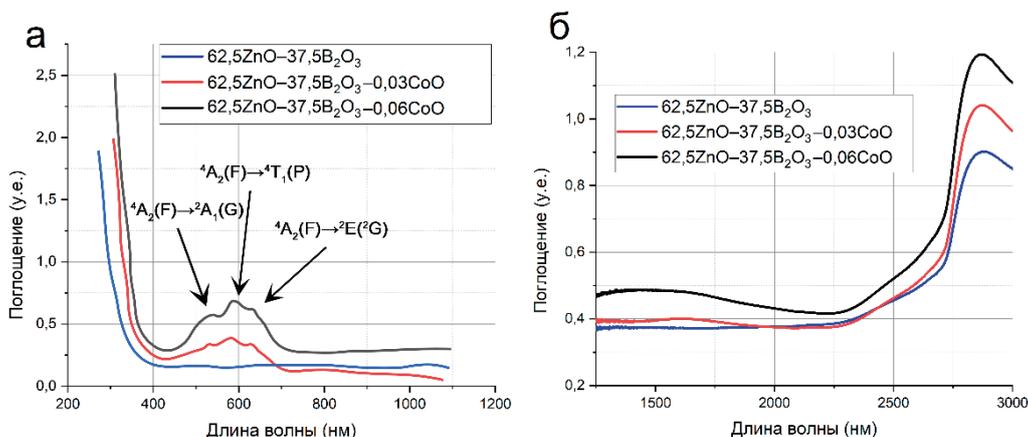


Рис. 2. Спектры поглощения в видимой (а) и ИК (б) областях $62,5ZnO-37,5B_2O_{3-x}CoO$ ($x=0,00; 0,03; 0,06$ масс.%)

ным переходам ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ и ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(^2G)$.

При изучении ИК спектров стекловидных материалов в диапазоне 1250–1800 нм установлена широкая полоса поглощения (рис. 2, б), причем с увеличением содержания кобальта ее интенсивность возрастает.

Список литературы

1. Sigrist M.W. *Laser: Theorie, Typen und Anwendungen*. Berlin: Springer Spektrum, 2018.
2. Пашук А.В., Вилькин Е.Г. // *Приборы и техника эксперимента*, 2005. – №4. – С. 154–155.
3. Boiko R.M., Okhrimchuk A.G., Shestakov A.V. // *Advanced Solid State Lasers*. Optical Society of America, 1998. – С. LS9.

Таким образом, в системе ZnO–B₂O₃–CoO получены стекловидные материалы, перспективные по спектральным характеристикам для применения в качестве светофильтров и пассивных оптозатворов.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

А.В. Кузнецов, Е.А. Дмитриева

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

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, ekaterina.dmitriewa2010@yandex.ru

Перед производителями портландцемента стоит множество задач, приоритетными из которых являются изготовление цемента с высокими показателями прочности. Чаще всего, производители цемента сталкиваются с тем, что при увеличении одной характеристики (прочности), будут понижаться другие, не менее важные. В связи с этим, перед учеными стоит важная задача – исследование рационального соотношения различных добавок для портландцемента, которые могут значительно повысить прочность затвердевшего портландцемента, увеличить пластичность цементного раствора и др.

В процессе гидратации из-за испарения воды с поверхности цементного раствора могут образовываться поры различной величины (от двух нм вплоть до нескольких сотен микрон). Кроме того, существуют, так называемые, седиментационные поры, образующиеся при расслоении смеси между заполнителями. В итоге, может образоваться до 5% пор, что снизит прочность цемента на 8%.

Для того чтобы минимизировать появление пор в цементе и увеличить его прочность необходимо снизить водопотребность цементной смеси (для уменьшения количества испаряемой воды) при сохранении текучести готового рас-

творя, чтобы позволить пузырькам воздуха свободно выходить.

Одним из наиболее перспективных методов минимизирования пористости цемента является добавление комплексных органоминеральных добавок – пластификаторов.

В качестве добавки был выбран суперпластификатор Sika ViscoCrete 510P – высокоэффективная добавка, снижающая водопотребность, что приводит к сокращению времени сушки, по-

Таблица 1. Влияние пластификатора на нормальную плотность цементного теста

Содержание пластификатора, %	Нормальная плотность, %	Прочность на изгиб в возрасте 28 сут, МПа	Прочность на сжатие в возрасте 28 сут, МПа
0	28,0	33,4	65,3
0,1	27,4	34,5	75,8
0,2	24,8	35,8	83,5
0,3	23,2	38,6	87,7
0,5	21,6	39,3	84,6
0,6	20,8	39,6	83,1
0,7	20,0	40,1	82,7
0,8	19,2	40,6	81,5
1	19,1	41,5	79,0

вышению плотности и прочности цемента. Пластификатор вводился в цемент в количестве от 0,1 до 1 % (таблица 1).

Было установлено, что нормальная густота цементного теста снижается с 28 % до 19,1 % при содержании добавки от 0 до 1 % соответственно.

Также была исследована прочность портландцемента в присутствии пластификатора. Установлено, что прочность цементного камня на сжатие в возрасте 28 сут максимальна (87,7 МПа) для состава с содержанием добавки 0,3 %. При дальнейшем увеличении – прочность

начинает падать (таблица 1). Прочность на изгиб максимальна (41,5 МПа) для состава с содержанием пластификатора – 1 %. Однако, все составы характеризуются более высокими показателями прочности по сравнению с бездобавочным образцом (содержание добавки 0 %).

Таким образом, наилучшее сочетание прочностных характеристик при изгибе и на сжатие получено при исследовании образца с содержанием пластификатора от 0,3 до 0,6 %. В данном диапазоне можно достичь максимальной прочности, при этом существенно снизить количество воды для затворения смеси.

Список литературы

1. Манушина А.С., Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Влияние модифицирующих добавок на свойства композиционного гипсового вяжущего // *Успехи в химии и химической технологии*, 2017. – Т. 31. – №3. – С. 111–113.
2. Леснов В.В. Фиброармированные каркасные композиты на основе цементных вяжущих: прочностные характеристики и ударная вязкость // *Вестник Инженерной школы ДВФУ*, 2020. – Т. 42. – №1. – С. 136–146.
3. Урбанов А.В., Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. Разработка самонивелирующейся строительной смеси на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // *Химия и химическая технология в XXI веке*, 2018. – С. 150–151.

ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ЖЕЛЧИ

С.С. Леончук

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

ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
химический факультет

644077, Россия, г. Омск, Мира просп., 55а, dekanat@chemomsu

Соли кальция тесно связаны с процессами нуклеации, кристаллизации и агрегации холестерина в желчи, что является главным фактором в определении механизма образования желчных камней. Этот факт также подтверждается недавними исследованиями процессов кристаллизации карбоната кальция [1]. Становится ясным, что в отсутствие неорганических солей кальция (в частности, карбоната кальция как преобладающей неорганической фазы в составе холелитов), самопроизвольная нуклеация холестерина невозможна, так как она требует пересыщения раствора порядка 300 %, что в желчи человека невозможно физиологически. Нуклеация холестерина происходит в результате гетерогенной кристаллизации с участием карбоната и билирубината кальция [1–3].

Карбонату кальция свойственен полиморфизм. Данное соединение характеризует-

ся наличием шести различных полиморфных модификаций: кальцит, арагонит, ватерит, моногидрокаральцит, икаит, а также аморфный кальцит [4]. Все эти модификации отличаются не только особенностями своего строения и термодинамической остойчивостью, но и растворимостью в воде.

В неорганической составляющей желчных камней преобладающей фазой является именно метастабильный ватерит, а арагонит и кальцит содержатся в холелитах в примесных количествах, что связано с условиями протекания процесса кристаллизации CaCO_3 [3].

Для исследования физико-химических условий кристаллизации и особенностей фазового состава CaCO_3 , образующегося в реальных условиях в организме человека, применяются методы термодинамического и эксперименталь-

ного моделирования данного процесса путем синтеза и анализа получаемых образцов.

Интерес представляет тот факт, что такие аминокислоты как: глутаминовая (Glu) и аспарагиновая (Asp) кислоты, цистеин (Cys) и серин (Ser) эффективно и селективно стабилизируют образование ватерита [5]. При этом по результатам математического моделирования предсказано, что аминокислоты гистидин (His), аргинин (Arg), метионин (Met) и триптофан (Trp) в составе пептида имеют сильные связи с поверхностью арагонита [6], то есть могут стабилизировать его образование при осаждении CaCO_3 из раствора.

Известно, что при различных билиарных патологиях наблюдается изменение концентраций аминокислот в желчи и крови человека [7]. В данной работе представлено экспериментальное исследование стабилизирующего действия His, Arg, Met и Trp по отношению к арагониту в сравнении с аналогичным эффектом Glu, Asp, Cys и Ser по отношению к ватериту.

В работе при синтезе CaCO_3 использованы модельные концентрации ионов Ca^{2+} и HCO_3^- и аминокислот, в 10 раз превышающие средние концентрации этих же веществ в желчи человека. Такое пропорциональное увеличение не превышает суммарную ионную силу раствора желчи.

Исследование влияния аминокислот на процесс кристаллизации CaCO_3 проводится путем варьирования модельных концентраций аминокислот (кратным изменением в 0,5; 2 и 10 раз) при постоянных модельных концентрациях Ca^{2+} и HCO_3^- и pH в реакционной смеси.

Синтезированные образцы карбоната кальция изучены методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье-спектроскопии, оптической микроскопии и потенциометрического комплексонометрического титрования с применением математической модели процесса по методу Марьянова [8]. Установлено влияние аминокислот на кристаллизацию карбоната кальция в желчи и его фазовый состав.

Список литературы

1. Neubrand M.W., Carey M.C., Laue T.M. // *Biochemistry*, 2015. – Vol. 54. – №45. – P. 6783–6795.
2. Тихонов Д.Г. // *Якутский медицинский журнал*, 2015. – №4. – С. 91–96.
3. Голованова О.А., Леончук С.С. // *Вестник ОмГУ*, 2019. – Т. 24. – №2. – С. 66–73.
4. Al Omari M.M.H., Rashid I.S., Qinna N.A., Jaber A.M., Badwan A.A. *Calcium Carbonate / In: Brittain H.G., editor, Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*. Vol. 41. Burlington: Academic Press, 2016. – P. 31–132.
5. Hood M.A., Landfester K., Munoz-Espi R. // *Cryst. Growth Des.*, 2014. – Vol. 14. – №3. – P. 1077–1085.
6. Poudel L., Tamerler C., Misra A., Ching W.-Y. // *J. Phys. Chem. C.*, 2017. – Vol. 121. – №51. – P. 28354–28363.
7. Климович И.И., Дорошенко Е.М., Страпко В.П., Смирнов В.Ю. // *Журнал ГрГМУ*, 2008. – №1. – С. 14–20.
8. Марьянов Б.М. *Метод линеаризации в инструментальной титриметрии*. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2001. – 158 с.

ВЛИЯНИЕ УНТ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , СПЕЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Цзин Ли, А.А. Леонов

Научный руководитель – инженер, м.н.с. А.А. Леонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, laa91@tpu.ru

Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3

Диоксидциркониевая керамика (ZrO_2) находит широкое применение в промышленности и медицине благодаря сочетанию высокой прочности, химической инертности и биосовместимости.

Керамика ZrO_2 имеет три полиморфные модификации, а именно моноклинную m- ZrO_2 (ниже 1170 °С), тетрагональную t- ZrO_2 (между 1170 °С и 2370 °С) и кубическую c- ZrO_2 (выше

2370 °С). Высокотемпературные фазы могут быть стабилизированы до комнатной температуры путем включения некоторых оксидных систем в качестве примесей, таких как CaO, MgO, Y_2O_3 , CeO_2 . Фазовый тетрагонально-моноклинный переход приводит к увеличению объема примерно на 3–5%, что снижает уровень интенсивности локальных напряжений в вершине трещины и, таким образом, улучшает прочность и вязкость разрушения материала. Поэтому очень важно контролировать фазовый состав материалов и изделий на основе ZrO_2 , т.к. это влияет на свойства [1]. В связи с этим, целью работы является анализ влияния добавок углеродных нанотрубок (УНТ) на фазовый состав диоксидциркониевых композитов, спеченных разными методами.

Для создания диоксидциркониевых композитов использовали нанопорошок ZrO_2 + 3 мол. % Y_2O_3 (Tosoh, Япония) в качестве матричного материала. Одностенные УНТ марки «Tuball» (OCSiAl, г. Новосибирск, Россия) использовали в качестве армирующих добавок. Смешивание УНТ с нанопорошком ZrO_2 осуществляли в среде этанола с использованием ультразвуковой ванны и магнитной мешалки [2, 3]. Относительное содержание УНТ в композиционных порошках составляло 0,1, 0,5 и 1 мас.%. Композиционные порошки с УНТ и нанопорошок ZrO_2 спекали электроимпульсным плазменным спеканием (ЭИПС) по методике [4] и традици-

онным вакуумным спеканием (ТВС) [5]. Для определения фазового состава исследуемых образцов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА).

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы нанопорошка ZrO_2 , керамики ZrO_2 и композитов спеченных ЭИПС и ТВС. Видно, что нанопорошок ZrO_2 состоит из смеси фаз: тетрагональной (t- ZrO_2) и моноклинной (m- ZrO_2) модификаций диоксида циркония, в процентном соотношении 81/19 [6].

В ЭИПС-керамике ZrO_2 происходит полная трансформация m- ZrO_2 фазы в t- ZrO_2 , при этом появляется дополнительный пик на $2\theta = 30,056^\circ$ с индексом плоскости (111), который характерен фазе кубического диоксида циркония (c- ZrO_2). В ЭИПС-композите с 1 мас. % УНТ видны два пика m- ZrO_2 фазы, что указывает на частичное ограничение моноклинно-тетрагонального перехода. Кроме того, в ЭИПС-композите увеличилось содержание c- ZrO_2 с 9% до 23%. В ТВС-керамике и ТВС-композите m- ZrO_2 фаза отсутствует, образцы состоят только из высокотемпературных фаз диоксида циркония. В ТВС-композите также как и ЭИПС-композите, наблюдается увеличение количества c- ZrO_2 фазы с 20% до 28%. Таким образом, УНТ приводят к ограничению моноклинно-тетрагонального перехода при ЭИПС-спекании и позволяют повысить содержание c- ZrO_2 в композитах спеченных разными методами.

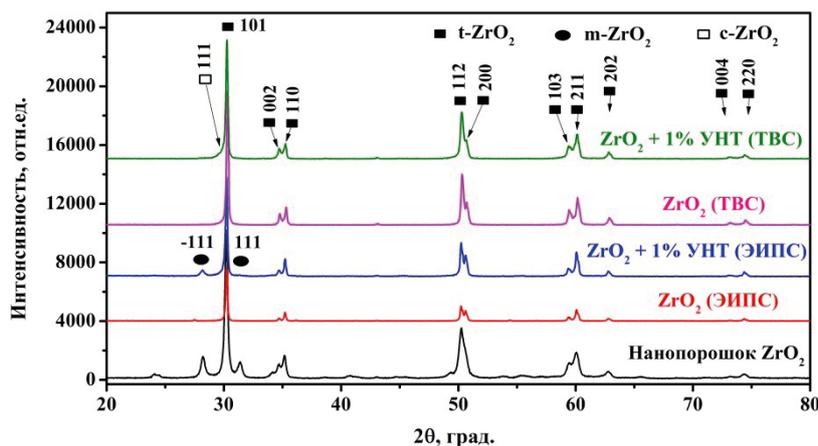


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов

Список литературы

1. Leonov A.A. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019. – V. 1393. – P. 012106. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1393/1/012106>.
2. Leonov A.A. and Abdulmenova E.V. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019. – V. 511. – P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/511/1/012001>.

3. Леонов А. // *Mater. Today Proc.*, 2019. – V. 11. – P. 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.108>.
4. Леонов А.А. и др. // *Рос. нанотех.*, 2019. – Т. 14. – №3–4. – С. 32–38. DOI: 10.21517/1992-7223-2019-3-4-32-38.
5. Леонов А.А. и др. // *Вопр. материаловед.*, 2020. – №4(104). – С. 132–143. DOI: 10.22349/1994-6716-2020-104-4-132-143.
6. Леонов А.А. и др. // *Перспект. матер.*, 2020. – №10. – С. 56–68. DOI: 10.30791/1028-978X-2020-10-56-68.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ

ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$

Е.Д. Лялин^{1,2}, Е.А. Ильина²

Научный руководитель – к.х.н., н.с. Е.А. Ильина²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, efim.lyalin.2013@inbox.ru

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, ilyina@ihte.uran.ru

В век современных технологий мир озабочен созданием полностью-твердофазных источников тока, с целью уменьшения риска самовоспламенения электронных приборов. Основной задачей такой работы является поиск твердых электролитов, обладающих проводимостью наравне с жидкими электролитами и устойчивостью к металлическому литию. К таким электролитам можно отнести соединения с гранатоподобной структурой [1, 2]. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и соединения на его основе имеют гранатоподобную структуру и больше всего подходят на эту роль. Стоит отметить, что $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ имеет две структурные модификации: кубическую и тетрагональную. Наибольшей проводимостью обладает кубическая модификация $\sim 10^{-4}$ См/см при 25 °С [2]. Для стабилизации высокопроводящей кубической модификации необходимо введение какого-либо допанта [2]. В данной работе было изучено влияние условий спекания на фазовый состав и общую проводимость керамических мембран $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$.

В данной исследовательской работе был проведен синтез по золь-гель методике твердых электролитов. В системе $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x=0,3-0,6$, $y=0,05-0,20$) максимальные значения проводимости достигнуты для составов с $x=0,3$ ($y=0,15$), $x=0,4$ ($y=0,10$), $x=0,5$ ($y=0,10$) и $x=0,6$ ($y=0,05$). Поэтому на примере керамических мембран $\text{Li}_{6,3}\text{Al}_{0,1}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ были подобраны условия спекания исследуемых твердых электролитов. Отжиг проводили при

различных температурах отжига и времени выдержки: в течение 1 ч при 1000, 1100 и 1150 °С, а также при 1150 °С в течение 2 и 4 ч.

С помощью импедансной спектроскопии были измерены сопротивления полученных твердых электролитов и оценено влияние условий спекания на электропроводность керамики. При увеличении температуры спекания от 1000 до 1150 °С, происходит увеличение общей литий-ионной проводимости с $4,9 \cdot 10^{-7}$ до $1,6 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С, соответственно. Данное явление может быть обусловлено уплотнением керамики и увеличением плотности образцов с 3,4 до 4,9 г/см³. При увеличении времени выдержки с 1 до 4 ч при оптимальной температуре отжига 1150 °С происходит падение проводимости с $1,6 \cdot 10^{-4}$ до $2,9 \cdot 10^{-5}$ См/см при 25 °С, соответственно. Данное явление может быть связано с неконтролируемым улетучиванием части лития из керамики при длительной выдержке образцов при высокой температуре и образованием примесной фазы в виде $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, установленным с помощью рентгенофазового анализа образцов (рис. 1). Таким образом отжиг исследуемых образцов при 1150 °С в течение 1 ч является оптимальным для формирования высокопроводящих и плотных $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ керамических мембран.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660015.

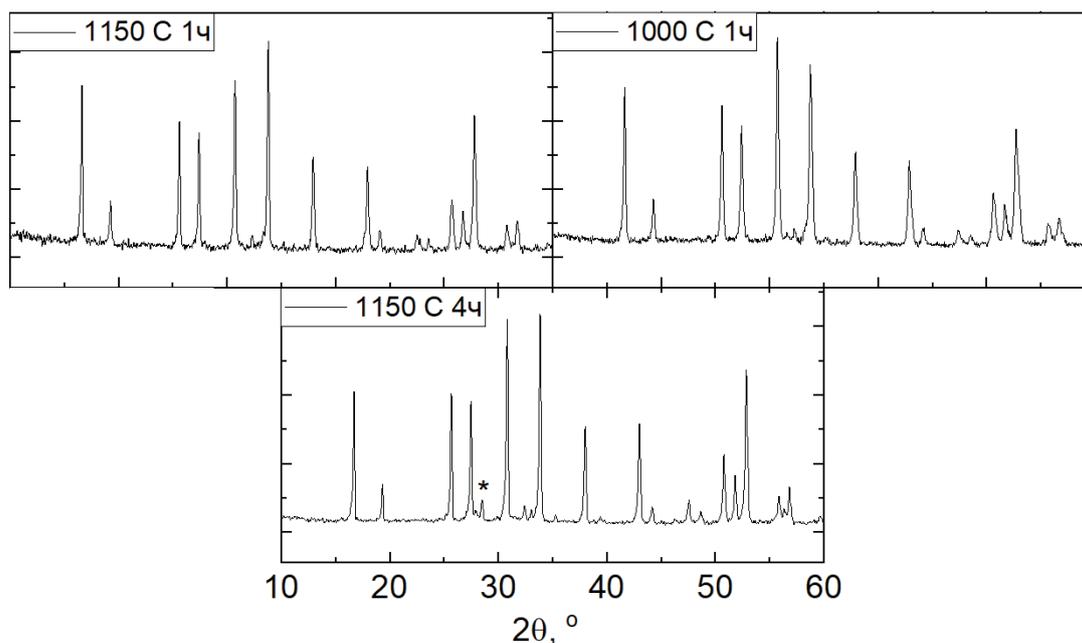


Рис. 1. Дифрактограммы твердых электролитов $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ отожженных при различных условиях. * – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Список литературы

1. Yaroslavtsev A.B. // *Solid electrolytes: Main prospects of research and development. Russian Chemical Reviews*, 2016. 85. 1255–1276.
2. Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L.S., Murugan R. // *Lithium garnets: Synthesis, structure, Li^+ conductivity, Li^+ dynamics and applications. Progress in Materials Science*, 2017. 88. 325–411.

КИСЛОТОРАСТВОРИМЫЙ ТАМПОНАЖНЫЙ РАСТВОР

Л.А. Магадова, З.А. Шидгинов, А.А. Стефанцев, А.А. Филатов
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Л.А. Магадова

ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»

119991, Россия, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, com@gubkin.ru lubmag@gmail.com

Ранее в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина был разработан тампонажный состав для нефтяных и газовых скважин на магнезиальной основе, обладающий следующими характеристическими свойствами:

- размер частиц $d_{90\%} = 2$ мкм;
- повышенная прочность на сжатие и изгиб относительно тампонажного портландцемента (ПЦТ-G);
- адгезия к солевым породам.

А также известна особенность магнезиальных цементов растворяться в кислоте [3, 4]. Поэтому была поставлена цель разработать кислоторастворимый состав на магнезиальной основе.

Помимо образцов магнезиального цемента, также проводились испытания на растворимость образцов из ПЦТ-G, эпоксидной смолы и

фенолформальдегидной смолы с целью исключения альтернативного твердеющего материала.

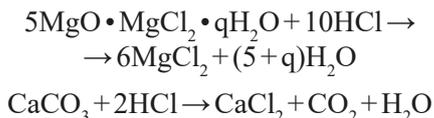
Методика проведения экспериментов основывалась на методике испытания кислотных составов на горной породе [2]. Эксперимент заключается в измерении потери массы образца по истечении 1 часа при температуре 25°C в 30 мл кислоты в статических условиях. В качестве кислотного состава использовалась ингибированная соляная кислота различной концентрации.

Были испытаны образцы тампонажного портландцемента и описаны происходящие химические реакции, препятствующие полному растворению цементного камня в заданных условиях. Образцы эпоксидной и фенолформальдегидной смолы не вступали в реакцию с

24%-ной соляной кислотой в заданных условиях.

Добавление карбоната кальция в ПЦТ не придает составу полной растворимости в кислоте, а лишь незначительно увеличивает растворимость поверхностного слоя камня.

Растворение магниального цемента с добавкой карбоната кальция соляной кислотой проходит по реакциям с образованием растворимых в воде хлорида магния (~60 г/л), хлорида кальция (~70 г/л), воды и углекислого газа:



Образцы по мере увеличения концентрации карбоната кальция показывали увеличение степени растворимости. При концентрациях карбоната кальция, превышающих определенное значение, происходит чрезмерное выделение углекислого газа и быстрое расходование кисло-

ты на эту реакцию, что приводит к замедлению растворения самого магниального цемента.

Возможное применение данного кислоторастворимого тампонажного раствора:

- временная изоляция поглощающих интервалов при бурении скважин (в случаях, когда неотверждаемые и не загущаемые буровые растворы с кольматирующими наполнителями не дают положительного эффекта);
- временное глушение продуктивных пластов с последующим полным растворением тампонажного камня (основное преимущество заключается в отсутствии вреда продуктивности скважины).

Дальнейшее исследование позволит окончательно сформировать рецептуру кислоторастворимого тампонажного раствора и технологию его применения.

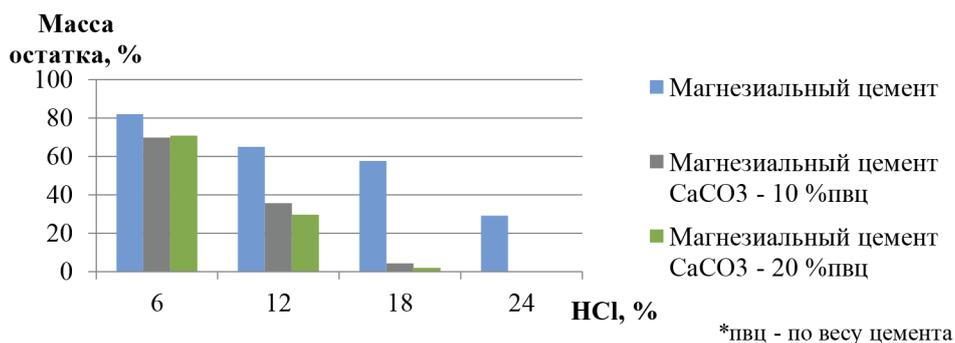


Рис. 1.

Список литературы

1. Елисеева А.В. Разработка методов регулирования реологических свойств магниальных тампонажных растворов для повышения качества крепления нефтяных и газовых скважин. Дисс. кан. тех. наук. – Пермь: Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2018. – 175 с.
2. Силин М.А., Магадова Л.А., Цыганков В.А., Мухин М.М., Давлетишина Л.Ф. Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов. Учебное пособие. – Москва: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2011. – 142 с.
3. Ashok Santra, Hasnukh Patel, Carl Thaemlitz. Expandable, Acid Soluble and Settable LCM for Severe Losses // IPTC-19896, 2020. – 8 p.
4. Repetto C., Moroni N., Pilia L., D’Ancona E., Ravi K., Santra A. Successful Application of Acid-Soluble Plugs in Openhole Slotted-Liner Completion. SPE 129159, 2010. – 9 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СЕРЕБРО-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

С.В. Макарова, Д.Д. Исаев

Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. Н.В. Булина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

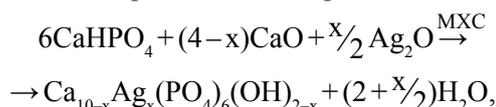
630128, Россия, г.Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, makarova@solid.nsc.ru

На сегодняшний день операции по костному протезированию и имплантации проводят с использованием синтетического гидроксиапатита (ГА), который обладает osteoconductive свойствами и является биосовместимым материалом, поскольку совпадает с химическим составом с костной тканью человека. Но незамещенный ГА проявляет низкие антибактериальные свойства, что приводит к послеоперационным осложнениям [1–2]. Для усиления антибактериальных свойств в структуру гидроксиапатита могут быть добавлены ионы серебра, поскольку серебро является известным бактерицидным агентом [3].

В представленной работе описывается структура и термическая стабильность серебро-замещенного ГА, который был получен путем быстрого механохимического метода.

Механохимический синтез серебро-замещенных ГА был выполнен в планетарной мельнице АГО-2. Время механической обработки составляло 30 мин. Исходные реагенты были

взяты в стехиометрическом соотношении в соответствии с представленной реакцией:



где $x=0; 0,2; 0,5$ моль

Продукты механохимического синтеза были отожжены в высокотемпературной печи ПВК-1.4-8 в течение 2 часов при температурах отжига 400 °С, 650 °С, 800 °С, 900 °С, 1000 °С, 1100 °С и 1200 °С. Уточнение структуры образцов было проведено в программе Toras 4.0 методом Ритвельда.

Рентгенофазовый анализ показал, что серебро-замещенный ГА со степенью замещения $x=0,2$ однофазен до 650 °С, а с $x=0,5$ – до 400 °С. При данных температурах наблюдается выделение фаз металлического серебра и $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Параметр a в структуре ГА для замещенных образцов с увеличением температуры отжига растет и достигает максимального значения при 800 °С. При температурах выше 1000 °С наблю-

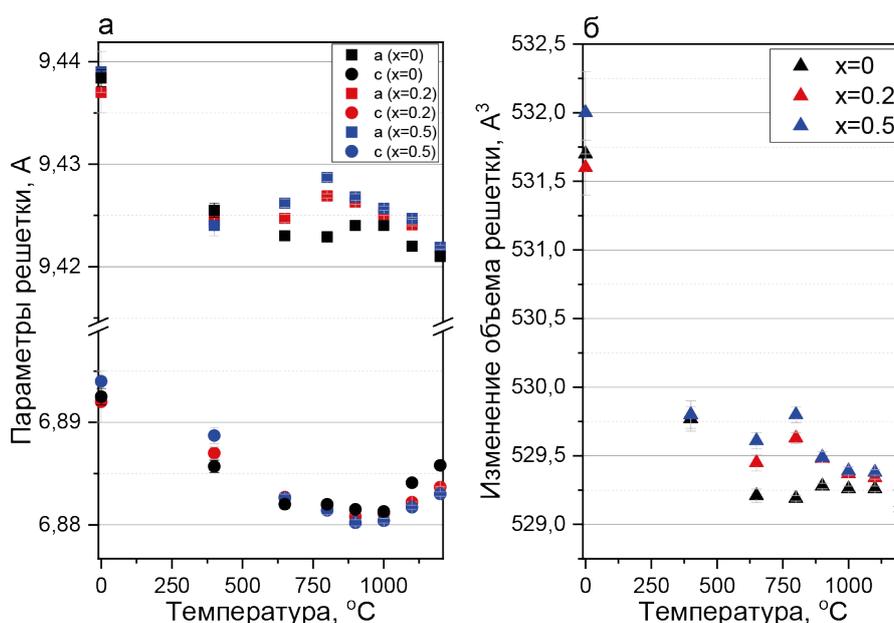


Рис. 1. Изменение параметров решетки ГА a и c (а) и объема решетки (б) от температуры в образцах с разной степенью замещения (x)

Таблица 1. Сравнение предполагаемых химических формул серебро-замещенных ГА и формул, полученных в результате проведенного уточнения структуры образцов, отожженных при 650 °С

Концентрация вводного иона, моль	Теоритическая химическая формула	Полученная химическая формула
x=0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10,0}(\text{PO}_4)_{6,0}(\text{OH})_2$
x=0,2	$\text{Ca}_{9,8}\text{Ag}_{0,2}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1,8}$	$\text{Ca}_{9,93}\text{Ag}_{0,07}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2,3}$
x=0,5	$\text{Ca}_{9,5}\text{Ag}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1,5}$	$\text{Ca}_{9,83}\text{Ag}_{0,16}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2,4}$

дается падение параметра а и одновременное увеличение параметров решетки $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, что указывает на процесс миграции ионов серебра из решетки ГА в структуру $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Метод Ритвельда показал, что ионы серебра в ГА преимущественно занимают сайты ионов, расположенных в сайтах Ca2. Результаты уточ-

нения заселенностей позиций серебра показали, что в структуре замещенных ГА концентрация серебра меньше заданной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-29-11064.

Список литературы

1. Dorozhkin S.V // *Biomatter.*, 2011. 1. 1. 3–56.
2. Turkoz M., Atilla A.O., Evis Z. // *Ceram. Int.*, 2013. 39. 8. 8925–8931.
3. Marambio-Jones C., Hoek E.M.V. // *Journal of Nanoparticle Research.* 2010, 12. 5. 1531–1551.

ПРИМЕНЕНИЕ АКВАГИДРОКСАМИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА МОХ-ТОПЛИВА

М.С. Малышев, В.А. Карелин

Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ Карелин В.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, blackraabit@gmail.com

Для обеспечения технологии замкнутого ядерного топливного цикла необходимо проведение переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) с целью отделения целевых компонентов (урана и плутония) от продуктов деления. В дальнейшем, после разделения урана и плутония, необходимо обеспечить их возврат в топливный цикл. Для этого необходимо разработать способ получения смеси оксидов урана и плутония (МОХ-топлива), удовлетворяющей определенным требованиям.

В основе предлагаемого способа получения смеси оксидов урана и плутония используется процесс осаждения этих оксидов из аквагидроксиламинатного комплекса уранил-иона (рис. 1)

в присутствии нитрата шестивалентного плутония.

Особенностью строения этого соединения является образование координационной связи между UO_2^{2+} -ионом и NH_2OH (гидроксидом амин), в результате которого образуется циклическое соединение, состоящее из трех элементов – UON.

Для исследования возможности получения смеси оксидов урана и плутония изучены особенности их выделения из раствора, содержащего нитрат шестивалентного плутония и уранил-гидроксиламинатный комплекс (рис. 2).

В растворе после осаждения определяли концентрацию Pu, а в осадке – концентрацию U

Таблица 1. Результаты распределения U^{6+} и Pu^{3+} при их осаждении из нитратов в щелочной среде

Компонент	U, мг (%)	Pu, мг (%)
До начала процесса	52,0±0,1 (100)	18,0±0,9 (100)
После его проведения	–	0,2±0,01
Твердая фаза	51±3 (98)	17,8±0,9 (99)

В скобках – содержание U и Pu в %

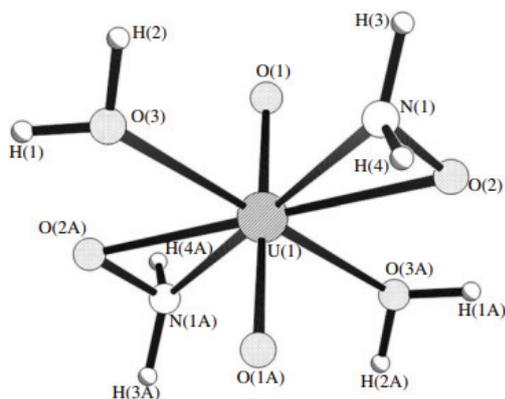


Рис. 1. Строение комплекса $[UO_2(NH_2O)_2 \cdot (H_2O)_2]$

и определяли полноту их осаждения. Полученные результаты приведены в табл. 1.

В табл. 1 показано, что в исследуемом процессе полнота осаждения U и Pu составляет 98–99%.

Список литературы

1. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г. и др. // *ЖНХ*, 2009. – Т. 54. – №8. – С. 1282–1287.
2. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г. и др. // *ЖНХ*, 2007. – Т. 52. – №1. – С. 34.
3. Харитонов Ю.Я., Саруханов М.А. *Химия комплексов металлов с гидроксиламином*. – М.: Наука, 1977. – 294 с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПЛАВЛЕННОГО ГЛИНОЗЕМА

Л.Н. Малютин, А.Д. Киселев

ООО «Институт Легких Материалов и Технологий» (ООО «ИЛМуТ») 119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 6, стр. 21, Lev.Malyutin@rusal.com

Основными сферами применения плавленного глинозема являются абразивная и огнеупорная промышленность. На такие свойства плавленных глиноземов, как абразивная способность и огнеупорность, в значительной степени влияют примеси. Наиболее вредной примесью, снижающей характеристики плавленных глиноземов, является оксид натрия. Натрий переходит в продукцию из исходного металлургического глинозема, получаемого путем осаждения гидроксида алюминия из раствора алюмината натрия. Содержание оксида натрия в продукции из плавленных глиноземов в зависимости от крупности фракции может варьироваться в диапазоне 0,10–0,45 % масс. В то же время согласно регламентирующей документации массовая доля суммы оксидов щелочных металлов не должна превышать 0,3 % [1]. Оксид натрия в плавленных глиноземах в основном представлен так называемым β -глиноземом или алюминатом натрия

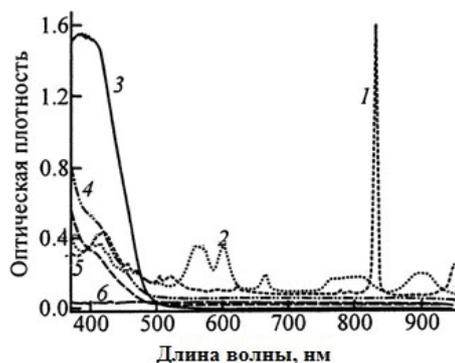


Рис. 2. Зависимости поглощения раствора U^{6+} в процессе осаждения гидроксиламина U^{6+} в присутствии Pu

1 – исходный раствор, $[U^{6+}] = 5,2$; $[Pu^{6+}] = 1,8$ мг/мл, $[HNO_3] = 0,1$ М; 2 – пики поглощения раствора, полученного при введении осадителя с концентрацией 100 г/л; 3 – после добавления в раствор 1,5 мл аммиачной воды; 4, 5, 6 – через каждые 15 мин после проведения процесса

– $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ [2]. Для снижения количества оксидов щелочных металлов в плавленных глиноземах и улучшения технико-эксплуатационных характеристик продукции предложено использовать добавки диоксида кремния (кварца) и хлорида аммония в процессе выплавки корунда.

Исследование осуществляли с применением электродуговой печи постоянного тока мощностью 160 кВА. Режим плавки глинозема – на блок с получением видимого зеркала расплава (с открытым колошником). Добавление кварцевого песка в процессе выплавки корунда в количестве 1,0% относительно массы готовой продукции позволяет полностью удалить β -глинозем, при этом повышается содержание целевой фракции – минерала корунда ($\alpha-Al_2O_3$) (таблица 1).

В ходе плавки кварц при взаимодействии с β -глиноземом образует легкоплавкие и хрупкие стекла, измельчаемые в пыль и удаляемые на дальнейших переделах получения корундовой

продукции. Недостатком использования кварцевого песка для удаления оксидов щелочных металлов является образование побочных минеральных фаз (алюмосиликатов натрия, кальция), снижающих огнеупорность продукции.

При использовании хлорида аммония в количестве 1,0% относительно массы продукции удалось получить слитки плавленного глинозема со сниженной массовой долей как оксида натрия, так и оксида кремния (таблица 2). Исходное содержание Na_2O и SiO_2 в сырье (глинозем марки Г-00) составляло 0,30 и 0,02 % масс. соответственно.

Согласно результатам исследования можно утверждать, что основные примеси концентрируются в центре слитка плавленного глинозема. Это объясняется следующим фактом: корунд, как наиболее тугоплавкий минерал ($t_{\text{пл.}} = 2050^\circ\text{C}$), кристаллизуется мгновенно в зонах наилучшего отвода тепла (быстрого остывания) – низ и бока слитка. Легкоплавкие примеси, находясь в виде подвижной жидкой фазы (расплава) мигрируют от зон быстрого остывания в зоны концентрации тепла (центр слитка). Шапка слитка обогащена примесями ввиду неполной отгонки легколету-

чих веществ (продукционных хлоридов – NaCl и SiCl_4) во время плавки.

Таким образом, при использовании хлорида аммония для получения плавленного глинозема в количестве 1,0 % масс. удалось снизить массовую долю Na_2O и SiO_2 до 0,07 и 0,01 %, соответственно, в быстро остывающих зонах слитка. Концентрация Na_2O в центре слитка снизилась в 2 раза, содержание SiO_2 осталось неизменным.

Таблица 1. Усредненный минералогический состав плавленных глиноземов, % масс

Фаза	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Другие
Без добавки	97,2	2,7	0,1
С добавкой кварца 1,0 % масс.	98,4	0	1,6

Таблица 2. Результаты исследования

Зона слитка	Массовая доля Na_2O , %	Массовая доля SiO_2 , %
Шапка	0,12	0,02
Центр	0,15	0,02
Низ и бока	0,07	0,01

Список литературы

- ГОСТ 28818-90. *Материалы шлифовальные из электрокорунда. Технические условия. Введ. 1982-01-01.* – М.: ИПК Издательство стандартов, 2005. – 8 с.
- Полубелова А.С. *Производство абразивных материалов.* – Л.: Машиностроение, 1968. – 178 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИРИДИЯ С ТЕТРАФТОРБРОМАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.М. Маматова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ Р.В. Оствальд

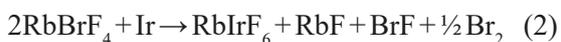
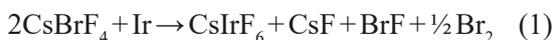
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050, amm25@tpu.ru*

На сегодняшний день проблема переработки техногенных отходов становится как никогда актуальной в разрезе тематики рационального природопользования. Природные запасы руд истощаются, а уровень загрязнения техногенными отходами растет. Существуют соединения, которые способны заменить традиционные реагенты, используемые для извлечения благородных металлов. Такими веществами являются фториды галогенов или их современные формы в виде координационных соединений с щелоч-

ными и щелочноземельными металлами, наиболее популярными и изученными в настоящее время являются соединения на основе трифторида брома – фторброматы (III) щелочных и щелочноземельных металлов [1]. Они весьма эффективны при переработке материалов, содержащих благородные металлы, так как позволяют обеспечить высокую скорость и полноту вскрытия с минимальным количеством стадий.

В настоящей работе было исследовано взаимодействие иридия с тетрафторброматами

щелочных металлов, продукты реакции были идентифицированы с помощью рентгенофазового анализа. Взаимодействие иридия с тетрафторброматами щелочных металлов описывается следующими реакциями [2]:



Тетрафторброматы щелочных металлов были получены по методике, описанной в [3].

Подготовка образцов проводилась в сухом герметичном боксе из нержавеющей стали в атмосфере осушенного аргона. Для анализа использовали стеклоглеродные тигли объемом 50 мл, устойчивые к окислительному воздействию изучаемых фторидных систем. Исходное

количество реагентов выбирали с 6-ти кратным избытком от стехиометрии. Далее полученные образцы нагревали в муфельной печи до 400 °С, выдерживали при этой температуре в течение 4 часов и медленно охлаждали до комнатной температуры. Продукты реакции измельчали и направляли на рентгенофазовый анализ для подтверждения образования KIrF_6 , RbIrF_6 , CsIrF_6 .

Дифрактограммы продуктов реакций иридия с тетрафторброматами щелочных металлов были получены на дифрактометре XRD-7000 и расшифрованы с помощью базы данных PDF-2. Анализ подтвердил, что основными продуктами реакций являются KIrF_6 , RbIrF_6 , CsIrF_6 . Рентгенофазовым анализом подтверждена степень окисления иридия 5+, что соответствует более ранним исследованиям авторов [2].

Список литературы

1. Митькин В.Н. // Журн.аналит.химии, 2001. – Т. 56. – №2. – С. 118–142.
2. Ivlev S.I., Malin A.V., Karttunen A.J., Ostvald R.V. and Kraus F. // J. Fluor. Chem., 2019. – V. 218. – P. 11–20.
3. Шагалов В.В. Дисс. ... канд. хим. наук. Томск: Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2010. – 148 с.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДОПИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ НАНОЧАСТИЦАХ БЕМИТА

А.А. Маркарян, Д.С. Колоколов, И.Е. Колесников, М.Г. Осмоловский,
Н.П. Бобрышева, М.А. Вознесенский, О.М. Осмоловская

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии О.М. Осмоловская

Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии

Россия, Санкт-Петербург, art.markarian@mail.ru

В настоящее время люминесцентным материалам на основе допированных неорганических наночастиц исследователи уделяют все большее внимание. Такой интерес связан с их низкой токсичностью и достаточно высокой гидрофильностью, что делает возможным их использование в качестве люминесцентных меток. Управление такими параметрами люминесцирующих наночастиц, как размер, квантовый выход, концентрация тушения и длина волны возбуждения люминесценции являются сейчас актуальным и активно изучаемым вопросом. Как показано в нашей работе [1], регулировать параметры люминесценции можно путем изме-

нения формы наночастиц, влияя на положение допанта в кристаллической структуре оксида.

Наночастицы бемита, допированного европием, получали гидротермальным методом на основании данных, представленных в [2]. Образцы охарактеризованы методами РФА, БЭТ, ПЭМ. Для получения наночастиц различной формы синтез образцов проводился в кислой, нейтральной и щелочной среде. По данным РФА увеличение значения рН, а также количества допанта приводит к появлению дополнительных фаз в составе продукта. Данный факт мы связываем с эффектом ускорения формирования наночастиц в присутствии гидроксил-анионов, что приводит к росту количества дефектов и

образованию примесных фаз. Для дальнейших исследований нами рассматривались только фазово-чистые образцы.

Согласно данным ПЭМ, образцы, полученные в кислой среде, представляют собой стержнеобразные частицы с размерами около 35 нм в толщину и 200 нм в длину, при этом размеры близки к размерам реперного образца, наблюдается лишь незначительный рост. Образцы, полученные при нейтральном pH, представляют собой частицы пластинчатой формы толщиной 20 и длиной 55 нм, что указывает на значительное влияние допанта на процесс формирования наночастиц.

После допирования стержнеобразных частиц все параметры кристаллической ячейки увеличиваются относительно реперного образца, однако однозначной корреляции между ростом параметров и концентрацией допанта не регистрируется. Для частиц пластинчатой формы наблюдается разнонаправленный характер изменения параметров, что, вероятно, связано с изменением формы частиц. После допирования увеличение размера кристаллитов незначительно. Это связано, вероятно, с меньшим ионным радиусом европия по сравнению с алюминием, что приводит к большей области бездефектного роста.

Список литературы

1. I.E. Kolesnikov, D.S. Kolokolov, M.A. Kurochkin, M.A. Voznesenskiy, M.G. Osmolowsky, E. Lähderanta and O.M. Osmolovskaya, Morphology and doping concentration effect on the luminescence properties of $\text{SnO}_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ nanoparticles, *J. Alloys Compd.*
2. O.M. Osmolovskaya, M.G. Osmolowsky, M.P. Petrov, A.V. Voitylov and V.V. Vojtylov, Theoretical and experimental approaches to the electro-optical study of boehmite nanoparticles with given morphology, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2020, 586, 124095.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

И.С. Медянкина

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Л.А. Пасечник

Институт химии твердого тела УрО РАН

620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, lysira90@mail.ru

Количество техногенных отходов неуклонно растет, поэтому остается актуальным создание технологий их переработки с целью получения перспективных материалов. Использование

Изучение люминесцентных характеристик полученных образцов показало, что в случае стержнеобразных частиц интенсивность эмиссии при 618 нм уменьшается с ростом концентрации допанта, в то время как для частиц пластинчатой формы наблюдается обратная зависимость. Вероятно, данный эффект обусловлен различным положением допанта в кристаллической решетке, что приводит к изменению концентрации допирующего иона при которой происходит тушение люминесценции.

Согласно данным ТГА-ДСК (25–1200 °С, воздух), допирование наночастиц бемита европием не оказывает негативного влияния на термическую устойчивость полученных наночастиц (температура перехода бемита в оксид алюминия составляет 450–500 °С). Состав продуктов после ТГА был изучен методом РФА, согласно которому все образцы представляют собой смесь дельта- и тета-фаз Al_2O_3 .

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава и вещества», «Оптические и лазерные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» Научного парка СПбГУ.

гидрофторида аммония NH_4HF_2 способствует активному вскрытию минерального сырья с получением высококачественных целевых продуктов [1–3].

Цель нашей работы – изучение возможности применения водного раствора NH_4HF_2 для переработки хвостов мокрой магнитной сепарации (ХММС) после обогащения титаномагнетитовой руды. Сведения о кинетике процесса с выбором оптимальных параметров получения аморфного SiO_2 необходимы для практического применения гидрофторидного метода.

В результате проведения гидрохимического процесса раствором NH_4HF_2 различной концентрации (1–25 мас %) при температуре до 100°C , создается среда, способствующая гетерогенным процессам образования аммонийных солей гексафторометаллатов. Кристаллическая структура входящего в состав ХММС SiO_2 меняется до аморфной. Получаемый таким способом кремнезем характеризуется малым размером частиц, развитой поверхностью, обладает высокими гидрофобными свойствами (рисунок 1).

При использовании 25 мас % NH_4HF_2 в раствор может переходить не только ГФСА, но и до 2 г/л Fe в виде фторидного комплекса. Зависимость степени извлечения кремния от времени исследовалась на основе оценки количества осажденного SiO_2 из водных растворов NH_4HF_2 различной концентрации. Было установлено, что увеличение продолжительности процесса при недостатке NH_4HF_2 (1–2,5 мас %) имеет незначительное влияние на выход кремния, в то

время как количество примесей возрастает. Увеличение концентрации гидрофторида аммония приводит как к увеличению оборота реагентов, так и к увеличению содержания примесей в кремнийсодержащем растворе и соответственно в кремнеземе. Температура процесса не должна превышать 90°C для минимизации испарения раствора. При комнатной температуре образование комплекса ГФСА характеризуется длительным индукционным периодом. Выдержка в заданном интервале температур более 3 часов не способствует увеличению степени извлечения SiO_2 .

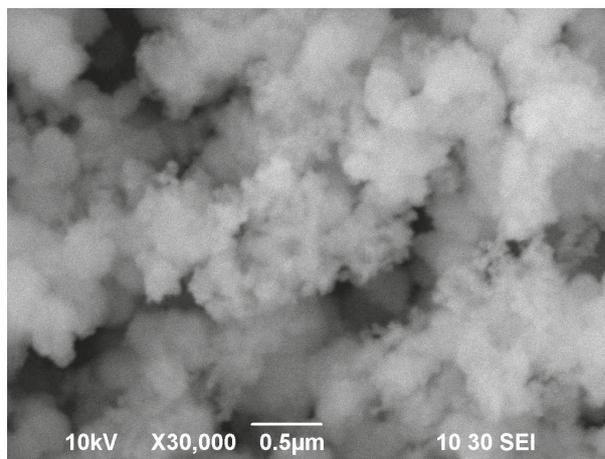


Рис. 1. Изображение SiO_2 , полученного гидрофторидным способом

Список литературы

1. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. // Изв. Томского политехн. университета, 2010. – №3. – Т. 317. – С. 73–76.
2. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Чурушова О.В. // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2016. – №8. – С. 346–359.
3. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. // Журнал неорганической, 2005. – Т. 50. – №2. – С. 192–196.

ПРИРОДА ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСТВОРАХ ДИСУЛЬФИДА $(\text{S}_2\text{COEt})_2$ И КОМПЛЕКСА $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$

А.В. Михайлис

Научный руководитель – д.х.н, зав. лаб. В.Ф. Плюснин

ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 3, mikheyilis@kinetics.nsc.ru

Исследование фотохромных превращений различных молекулярных систем – одно из бурно развивающихся направлений современной фотохимии. На основе этих систем разрабаты-

ваются новые оптические устройства, материалы, преобразователи энергии света, и различные сенсоры [1]. По этой причине исследование но-

вых фотохромных систем и процессов представляет как научный, так и практический интерес.

Ранее нами были исследованы несколько новых фотохромных систем [2, 3], работа которых основана на обратимой координации S-радикалов с плоскими дитиолатными комплексами Ni(II). Источниками S-радикалов (RS•) могут выступать органические дисульфиды, легко диссоциирующие на радикалы при поглощении УФ света. Радикалы RS• обычно рекомбинируют обратно в дисульфид в течение нескольких микросекунд.

В присутствии дитиолатных комплексов Ni(II) S-радикалы могут внедряться в координационную сферу иона, образуя неустойчивые промежуточные частицы – радикальные комплексы типа (RS•)Ni(RS)₂, интенсивно поглощающие в видимой области спектра. Дальнейшие процессы связаны с различными каналами исчезновения (RS•)Ni(RS)₂. Эти процессы могут быть сопряжены с возникновением более сложных долгоживущих частиц, распад которых обуславливает возврат фотохромной системы в исходное состояние. Так, например, было зафиксировано образование димеров в случае меркаптохинолилатных комплексов [2] и бирадикальных частиц для дитиофосфинатных комплексов Ni(II) [3]. В связи с различающимися процессами возврата в исходное состояние для различных пар дисульфид – дитиолатный комплекс Ni(II) существенный интерес вызывает дальнейшее исследование подобных фотохромных систем.

В данной работе с помощью лазерного импульсного фотолиза исследованы фотохромные процессы для системы – ксантогенатный дисульфид (S₂COEt)₂ и комплекс Ni(S₂COEt)₂ в аце-

тонитриле. После лазерного импульса (266 нм, 5 нс) возникает полоса поглощения радикала •S₂COEt с максимумом на 640 нм, которая быстро трансформируется в спектр радикального комплекса (•S₂COEt)Ni(S₂COEt)₂ (рис. 1).

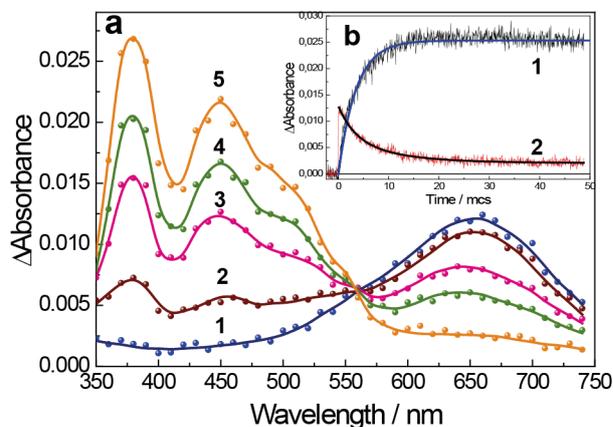


Рис. 1. (а) Спектры поглощения для системы (S₂COEt)₂ и Ni(S₂COEt)₂ в CH₃CN

1–5 спектры через 0, 0,8, 3,2, 6,0, 22,0 мкс, соответственно, после лазерного импульса (266 нм). (b) Кинетики на 370 (1) и 640 (2) нм

Комплекс (•S₂COEt)Ni(S₂COEt)₂ исчезает в реакции рекомбинации с другим таким же комплексом, которые связывается свободными атомами серы координированных радикалов •S₂COEt. Образующийся димер медленно распадается с высвобождением дисульфида (S₂COEt)₂ и двух комплексов Ni(S₂COEt)₂, завершая фотохромный цикл за несколько секунд.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №20-03-00708 и 20-33-90193).

Список литературы

1. Tian H., Zhang J. *Photochromic materials: Preparation, properties and applications*. John Wiley & Sons., 2016. – 421 p.
2. Vorobyev D.Y. et al. // *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011. – Vol. 10. – №7. – P. 1196–1202.
3. Vorobyev D.Y. et al. // *Chem. Phys.*, 2003. – Vol. 289. – № 2–3. P. 359–369.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОДОБАВОК ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОКСОХИМИЧЕСКОГО СУЛЬФАТА АММОНИЯ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ТОВАРНОГО ПРОДУКТА

Н.В. Моисеенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.М. Красникова

ФГБОУ ВО Липецкий государственный технический университет

398055, Россия, Липецкая область, г. Липецк, ул. Московская, д. 30, nikita.moiseenko.2013@mail.ru

Теоретическая часть

Как известно, в коксохимическом производстве, помимо основного продукта-кокса, получают большое количество разнообразных вторичных продуктов, одним из таких продуктов является сульфат аммония, который образуется при улавливании аммиака из коксового газа [1].

Однако стоит отметить, что зачастую сульфат аммония образуется в виде мелких кристаллов. Учитывая, что в товарном сульфате аммония согласно требованиям ГОСТ должно содержаться не менее 80% фракции более 0,5 мм, то вопрос улучшения фракционного и гранулометрического состава сульфата аммония является весьма актуальным. Так в исследованиях Ножкиной И.Н. и Витюгина В.М. рассмотрена возможность и получены положительные результаты по применению микродобавок солей некоторых металлов для улучшения фракционного состава сульфата аммония [2].

Методика эксперимента

Для выявления влияния добавки тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) готовили маточный раствор сульфата аммония, который представлял собой суспензию в виде твердого кристаллического сульфата аммония, находящегося в насыщенном растворе своей же соли (соотношение твердой и жидкой фазы – 1 : 25, температура – 70 °С). Для приготовления маточного раство-

ра использовали сульфат аммония крупностью менее 0,5 мм. Кислотность маточного раствора составляла 7%, значение кислотности контролировали с помощью иономера «Эксперт – 001» (Россия). Затем в маточный раствор вносилась добавка тиосульфата натрия, концентрация добавки рассчитывалась от общей массы всего сульфата аммония в маточном растворе. После чего раствор переносили на магнитную мешалку и перемешивали со скоростью 200 об/мин в течение 120 минут. При этом происходил процесс политермической кристаллизации. Полученные кристаллы рассеивали на лабораторных ситах, определяя их фракционный состав.

Результаты и их обсуждение

Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Из результатов видно, что при введении добавки общая доля крупной фракции (более 0,5 мм) увеличивается на 24–39% по сравнению с кристаллизацией без добавки. Вероятнее всего данное явление происходит вследствие того, что добавка приводит к увеличению метастабильной зоны кристаллизации, что способствует равномерному росту кристаллов, а не хаотичному образованию большого количества мелкокристаллического сульфата аммония.

На рисунке 1 представлены микрофотографии кристаллов, сделанные с помощью оптического микроскопа.

Таблица 1. Фракционный состав сульфата аммония в зависимости от концентрации добавки тиосульфата натрия

Концентрация добавки $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, % масс.	Содержание кристаллов сульфата аммония определенной фракции, % масс.					
	+1,25 мм	+0,63 мм	+0,5 мм	+0,4 мм	+0,355 мм	<0,355 мм
0	1,98	10,56	28,25	9,57	7,00	42,64
0,2	10,10	30,25	33,10	4,85	4,80	16,90
0,4	8,69	23,85	32,42	5,35	6,19	23,50
0,8	11,34	32,47	35,98	5,90	3,84	10,47

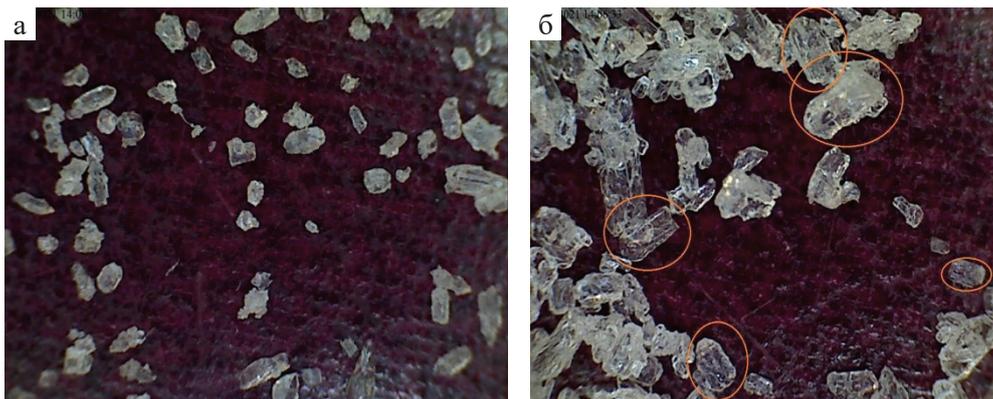


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов сульфата аммония, полученных: а) без применения добавки; б) с применением добавки

Заметим, что добавка также влияет на форму кристаллов – появляются кристаллы тетрагональной и кубической формы.

Список литературы

1. Салтанова В.П. *Технология связанного азота: учебное пособие*. – Москва: Высшая школа, 1981. – 207 с.
2. Ножкина И.Н., Витюгин В.М. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 1971. – Т. 175. – С. 154–156.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ АЭС «ФУКУСИМА-ДАЙТИ»

О.В. Мурасова, Е.А. Безднякова, С.С. Погляд, О.С. Дмитриева,
В.А. Ефимов, М.Г. Дмитриев, К.О. Копанева, Д.М. Яндаев

АО Государственный научный центр
Научно-исследовательский институт атомных реакторов
Россия, г. Димитровград, Западное ш. 9, murasova.o@yandex.ru

Для ликвидации последствий аварии на АЭС «Фукусима-Дайти», требуется решить проблему безопасного извлечения, контейнеризации и хранения обломков топливных композиций, образовавшихся в ходе развития аварийной ситуации с потерей охлаждения. До начала извлечения топливных обломков необходимо получить недостающие данные – прогноз механических свойств, оценку выхода радионуклидов в охлаждающую воду, вероятность образования пылевых фракций и т.д.

Для проведения исследований изготовили «исходные» образцы пяти разных составов, которые в полной мере отражают процессы, происходящие в подреакторном пространстве АЭС «Фукусима-Дайти» в момент образования топливосодержащего материала (ТСМ). Синтез

исходных образцов проводили при температуре 2200 °С. Четыре состава были предложены для моделирования образовавшихся топливосодержащих материалов (ТСМ) в ходе аварии т.к. оксидно-металлический расплав с температурой выше 2500 °С, сформировавшийся в активной зоне реактора стекал в подреакторное пространство [1]. Взаимодействие с большим количеством компонентов бетона привело к тому, что характерным признаком ТСМ стало присутствие большого количества стеклофазы. Составы изменяются постепенно, содержание компонентов металлической фазы, представляющих собой взаимодействие топлива с конструкционными материалами увеличивается, а компоненты силикатной фазы уменьшаются, от 1 к 4 составу. Такое количество составов делает

возможным получение более обоснованных закономерностей для разработки математической прогнозной модели физико-химического состояния ТСМ при его хранении.

Состав №5 моделирует ТСМ, образовавшийся в ходе аварии на АЭС Три-Майл-Айленд, где взаимодействия оксидно-металлического расплава с силикатсодержащими компонентами не происходило.

Для достижения воспроизведения условий, в которых находятся обломки топлива в аварийных энергоблоках АЭС «Фукусима Дайти» создавали в имитаторах ту же удельную активность альфа-излучающих нуклидов, что и в ОЯТ Фукусима-1. Для этого изготовили партию «горячих» образцов путем измельчения «исходных» образцов с пропитыванием шихты азотно-кислым раствором плутония-238. Для каждого из 5-ти составов концентрацию плутония в растворе устанавливали в соответствии с требованиями заказчика. Предельное содержание плутония в образцах следующее: для состава №1 – 0,76%, №2 – 1,21%, №3 – 1,46%, №4 – 1,71% и №5 – 3,09%. В дальнейшем шихту прессовали и спекали при температуре 1500 °С в токе аргона $Q=4$ л/ч.

Чтобы определить, что в конечном счете влияет на свойства образцов, введенный альфа-излучатель или дополнительная термообработка, изготовили еще одну партию образцов-

«холодных», аналогично «горячим», но без добавления плутония-238.

После изготовления образцов провели их начальную характеризацию, которая заключалась в изучении рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-7, микроструктуры на электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss SUPRA 55WDS VP и измерении плотности и пористости по ГОСТ 15139-69.

По результатам анализа фазовый состав всех видов образцов практически одинаков. Основной фазой является твердый раствор $U_xZr_{1-x}O_2$ (или UO_2). Также присутствуют минорные фазы оксидов циркония и кремния. В образцах 1–4 составов, на рентгенограммах появились рефлексы тетрагонального циркона $ZrSiO_4$.

Определение плотности образцов, показало, что значительное влияние на плотность оказывает повторная термообработка. «Исходные» образцы, показывают низкую пористость, на что скорее всего повлияла высокая температура синтеза.

Исследование выполнено за счет средств субсидии Исследовательского института Mitsubishi Research Institute (Япония) №NSU 51-18 от 27.11.2019 по реализации проекта «Вывод из эксплуатации и обращение с загрязненной водой (разработка технологий анализа и оценки свойств топливных осколков (разработка технологии оценки старения свойств топливных осколков))».

Список литературы

1. Jacquemain D. *Science and Technology Series. Nuclear Power Reactor Core Melt Accidents. France, 2015. – P. 415. ISBN: 978-2-7598-1835-8.*

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И РАСЧЕТ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ LiF + NaF

А.С. Никитина

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Лаврентьева

Самарский государственный технический университет

Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, nikitina.ke@yandex.ru

Солевые расплавы галогенидов щелочных металлов и их смесей находят широкое применение в качестве составляющих теплоаккумулирующих составов, используются в металлургии, в реакторах с расплавами солей. Данная работа посвящена описанию и расчету удельной элект-

тропроводимости и расплавам смесей LiF + NaF изотермическим методом. Аналитическое описание выполнено с помощью пакетов программ Table Curve 2D производства фирмы Jandel scientific™ и Microsoft Excel для Windows 98 производства фирмы Microsoft Corporation™.

При выборе уравнения соблюдалось требование: $R \rightarrow \max$, $\sigma \rightarrow \min$, где R – коэффициент корреляции, σ – среднее квадратичное отклонение. Также использован метод сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца [1]. В качестве исходных данных использованы числовые значения удельной электропроводности, приведенные в [2, 3] и T - x -диаграмма системы LiF–NaF в интервале температур 1020–1340 К [3]. Недостающие в справочниках значения удельной электропроводности получены предварительно изоконцентрационным методом. Числовые значения удельной электропроводности эвтектической смеси рассчитаны по полученному изоконцентрационным методом приближенному уравнению зависимости κ от температуры: $\kappa = -0,2113 + 0,00555T$ ($R=0,9999$; $\sigma=0,00283 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Полученные прогнозом числовые значения удельной электропроводности использованы для аналитического описания и расчета κ расплавов смесей LiF+NaF изотермическим методом. Анализ изотерм (рис. 1) показал, что в зависимости от содержания LiF удельная электропроводность исследуемой смеси описывается уравнением

$$\kappa = a + bx + cx^2 + dx^3,$$

где x – содержание LiF, % мол.

Коэффициенты a , b , c , d меняются линейно в зависимости от температуры:

$$a = -2,1741 + 0,0058T \quad R = 0,9999$$

$$b = 0,1513 - 0,0001T \quad R = 0,9995$$

$$c = -35,433 + 0,027T \quad R = 0,9995$$

$$d = 24,608 - 0,0165T \quad R = 0,9995$$

Сравнение числовых значений удельной электропроводности, полученные интерполированием по справочным данным, изотермическим и изоконцентрационным методами, показало удовлетворительную согласованность. Относительные отклонения значений κ , полученных изоконцентрационным и изотермическим методами, от рассчитанных интерполированием, составил соответственно $\pm 0,35\%$ и $-0,22\%$ (знак « \rightarrow » означает отклонение рассчитанного значения в меньшую сторону).

Полученные зависимости позволяют рассчитать числовое значение удельной электропроводности для заданных концентраций LiF в расплавах смесей LiF+NaF в диапазоне от 0 до 100 % мол. LiF, предварительно рассчитав коэффициенты a , b , c , d в зависимости от температуры.

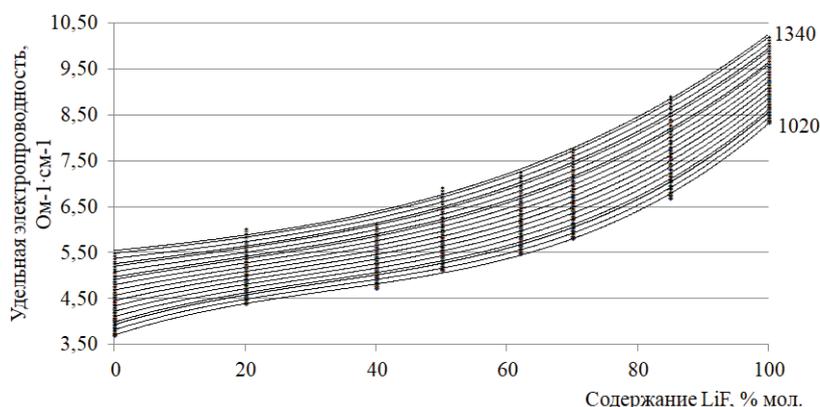


Рис. 1. Изотермы расплавов смесей LiF+NaF

Список литературы

1. Гаркушин И.К., Лаврентьева О.В., Истомова М.А. и др. Гаркушин И.К. Методы расчета свойств элементов, простых веществ, соединений и смесей. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2017. – 467 с. ISBN 978-5-7964-2060-7.
2. Janz G.J., Garner G.L., Krebs U. and Tomkins R.P.T. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1974. – Vol. 3. – P. 81.
3. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ceramics.org/>. Дата обращения: 09.02.2021.

КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

О.О. Николаева, Н.М. Балтабаева, Н.А. Романенкова, О.Г. Семакова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
63405, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oonikolaeva@tpu.ru

Преимуществом фосфатов кальция, по сравнению с другими биокерамическими материалами является их химическое сходство с костями и зубами млекопитающих, что способствует заживлению кости и усиливает образование новых тканей [1]. В настоящее время считается, что фосфаты кальция имеют особое значение, так как они являются наиболее важными неорганическими составляющими твердых тканей человека и позвоночных животных. Гидроксиапатит (ГАП) присутствует в костях, зубах, оленьих рогах и сухожилиях млекопитающих, придавая этим органам стабильность, твердость и функциональность. Гидроксиапатит обычно используется для ортопедических и зубных имплантатов, поскольку он является перспективной биокерамикой для регенерации костной ткани. Однако его низкая механическая прочность и реологические свойства создают значительные трудности для применения гидроксиапатита для замены несущих имплантатов [2]. Есть сведения, что композиционный материал на основе гидроксиапатита, содержащий в своем составе диоксид циркония, обладает хорошей биосовместимостью и механической прочностью по сравнению с костным материалом, содержащим только гидроксиапатит [3]. Кроме того, известны работы с применением кальций силикатных соединений для повышения прочности композита [4]. Силикаты кальция считаются более растворимыми, чем ГА, и поэтому облегчающими процесс регенерации костной ткани в месте прикрепления искусственной и природной кости [5].

Целью данной работы было изучение процесса спекания синтетического ионномодифицированного гидроксиапатита с оксидом циркония и силикатом кальция.

Композиционные материалы на основе синтетического стехиометрического и катионзамещенного гидроксиапатита с добавками частично стабилизированного диоксида циркония плазмохимического синтеза и природного волластонита (CaSiO_3) получали спеканием смесей на воздухе при конечной температуре 1300 °С.

Рентгенографический анализ образцов после спекания показал, что ZrO_2 частично изменил свою модификацию с тетрагональной на моноклинную во всех образцах. В меньшей степени изменился фазовый состав образцов стехиометрического состава без добавок. В композициях с цинкзамещенным гидроксиапатитом во время обжига образуется неразлагающийся при высоких температурах фосфат цинка.

Изучив структуру образцов с помощью растровой электронной микроскопии, установили, что образцы гидроксиапатита имеют рыхлую и пористую структуру. Введение в композицию нанодисперсного порошка диоксида циркония препятствует рекристаллизации частиц гидроксиапатита во время спекания, поэтому они имеют мелкозернистую и мелкопористую структуру. Небольшие добавки волластонита (до 3 мас. %) способствуют повышению прочности материала на 10–15 %.

Значение пористости образцов гидроксиапатита, полученная в эксперименте, составляет от 19 до 35 %.

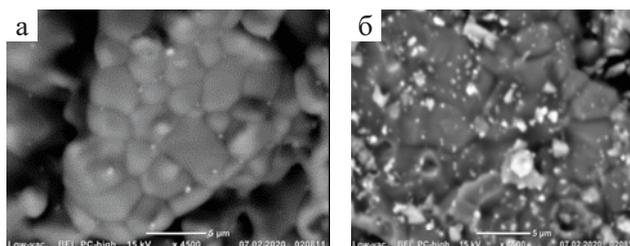


Рис. 1. Микрофотография образцов медьзамещенного гидроксиапатита после спекания: а) без добавок, б) с добавкой 10 мас. % ZrO_2

Список литературы

1. M. Vallet-Regí, J.M. González-Calbet // *Progress in Solid State Chemistry*, 2004. – 32 (1–2). 1–31.
2. M.R. Mucalo // *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, 2015. 307–342.
3. Ying Cao et al. // *Ceramics International*, 2020. – 46 (2). 2300–2308.
4. В.В. Шумкова и др. // *Стекло и керамика*, 2000. – 10. 18–21.
5. Wu C., Chang J. *A review of bioactive silicate ceramics // Biomedical Materials*, 2013. – Vol. 8. – 12 p.

НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ОЛОВА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

В.Д. Никонова, Д.С. Колоколов, М.Г. Осмоловский, Н.П. Бобрышева,
М.А. Вознесенский, О.М. Осмоловская

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии О.М. Осмоловская

*Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии*

198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, 26, vnikonova708@gmail.com

Присутствие циклических органических соединений в сточных водах наносит непоправимый вред природе и человеческому организму. Значительное содержание этих веществ в отходах производства и сложность реализации условий для их устранения являются актуальной проблемой, привлекающей внимание ученых всего мира.

Одним из способов быстрого, безопасного и безотходного удаления токсичных циклических соединений является их фоторазложение под действием УФ-излучения, протекающее в присутствии полупроводниковых наночастиц – фотокатализаторов – отвечающих за образование радикалов, взаимодействие с которыми разрушает структуру загрязнителей. Диоксид олова, широкозонный полупроводник с запрещенной зоной 3,6 эВ и структурой типа рутила, является одним из перспективных фотокатализаторов.

Во многих публикациях, посвященных фотокатализу, утверждается, что фотокатализ проходит через стадию адсорбции. Это значит, что его эффективностью можно управлять, изменяя структуру поверхности фотокатализатора, чего можно добиться изменением формы частиц.

Целью данной работы являлось изучение влияния различной морфологии катализатора SnO₂ на путь и глубину реакции фотодегградации метиленового синего и родамина 6G.

Для получения частиц различной формы использовали метод осаждения и гидротермальной обработки. Синтезированные наночастицы были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии, определена площадь удельной поверхности методом БЭТ. Для определения ширины запрещенной зоны были изучены спектры поглощения полученных образцов.

Согласно данным РФА, все образцы представляют собой SnO₂, дополнительных фаз не обнаружено. Показано, что при повышении времени синтеза форма частиц диоксида олова изменяется от сфер до стержней. Изменение формы не привело к значительному изменению ширины запрещенной зоны, которая близка к значению 3,5 эВ.

Фотокаталитическая активность наночастиц SnO₂ с различной морфологией была исследована на реакции фотодегградации органических красителей различной природы – метиленового синего и родамина 6G с регистрацией масс-спектров продуктов реакции, в качестве источника излучения использовали УФ-лампу с диапазоном длин волн 205–315 нм. Выбранные красители являются стандартной системой для изучения подобного рода процессов.

Нами было изучено воздействие величины рН (кислая, нейтральная и щелочная среда) на эффективность деградации красителей в предположении о влиянии концентрации гидрок-

сил-анионов на эффективность фотоиницированного образования гидроксильных радикалов.

Наиболее экологично и эффективно деградация проходит при нейтральном рН, поэтому влияние температуры на эффективность фотодегradации изучалось в нейтральной среде. Для обоих красителей максимальная деградация была зафиксирована для сферических частиц при низкой температуре и для стержнеобразных частиц при высокой температуре. Для объяснения данного факта нами была изучена «темная» адсорбция и показано, что для сфер она незначительна, а для стержней составляет около 30%. ИК спектры фотокатализатора после реакции показали отсутствие на поверхности исходных

реагентов, масс-спектры продемонстрировали наличие продуктов разложения красителей в растворе. Это позволило нам выдвинуть предположение о том, что взаимодействие в данном случае протекает через стадию адсорбции. Для его подтверждения в настоящее время проводятся квантово-химические расчеты.

Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00762.

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава и вещества», «Оптические и лазерные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

ВЛИЯНИЕ БАРИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

Н.В. Новиков

Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Самченко

Национальный исследовательский

*Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)
129337, Россия, г. Москва, Ярославское ш., 26, novikov177@yandex.ru*

В данной работе исследуются физико-механические свойства барийсодержащего композиционного материала специального назначения. На сегодняшний день бетоны, содержащие барий, активно применяются и являются перспективным направлением в области радиационно-защитных и коррозионноустойчивых строительных материалов. В работах авторов [1, 2] отмечается, что средняя плотность бетонов, в составе которых в качестве заполнителя и наполнителя применяется барит, составляет 2700–3800 кг/м³, прочность при сжатии – 16–30 МПа; прочность при растяжении – не более 3 МПа.

В ходе работы была синтезирована барийсодержащая добавка на основе натриевого жидкого стекла с силикатным модулем 2,8 и карбоната бария, с добавлением дистиллированной воды. Технология синтеза добавки подробно описана в работе [3].

Влияние добавки на физико-механические свойства цемента исследовалось путём её введения в портландцемент «Евроцемент М500 Д0 ЦЕМ I 42,5» в количестве 0,5%, 1% и 3% от массы сухого вещества. Испытание образцов на сжатие и замер их плотности производились на 7, 14 и 28 сутки. Набор прочности происходил в воздушно-влажностных условиях при темпера-

туре 23–25 °С и относительной влажности воздуха 90–100%.

Результаты исследований (таблица 1) показали, что наибольшее влияние добавки на прочность образцов проявляется в ранние сроки набора прочности, на более поздних этапах разница прочности контрольных образцов и образцов с добавкой становится менее значительной (рис. 1). Введение добавки в количестве 3% показало прирост плотности, однако, с течением времени, происходит снижение плотности образцов, что может быть связано с испарением влаги, накопленной в порах. Как видно на графике изменения плотности (рис. 2), в образцах с добавкой этот процесс происходит несколько быстрее, чем в контрольных образцах. На 7 сутки плотность образцов с добавкой в количестве 3% была больше плотности образцов без добавки на 2,96%, а на 28 сутки на 0,67%.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что синтезированная барийсодержащая добавка для строительных материалов специального назначения оказывает незначительный эффект на прочность цемента и позволяет регулировать его плотность. Отсутствие негативного влияния добавки на физико-механические свойства цемента, даёт

Таблица 1. Влияние количество добавки в пересчёте на сух. в-во по отношению к цементу на физико-механические свойства цементных образцов

Концентрация добавки, %		Прочность на сжатие, МПа				Плотность, кг/м ³			
		0%	0,5%	1%	3%	0%	0,5%	1%	3%
Возраст, сут.	7	56,1	61,0	58,6	49,5	2127	2111	2105	2190
	14	64,9	65,5	65,3	66,6	2093	2102	2124	2167
	28	67,0	66,8	69,6	70,2	2082	2055	2059	2096

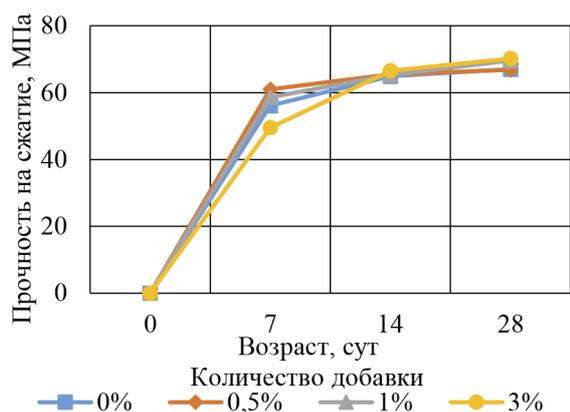


Рис. 1. Влияние количества добавки в пересчёте на сух. в-во по отношению к цементу на прочность цементных образцов

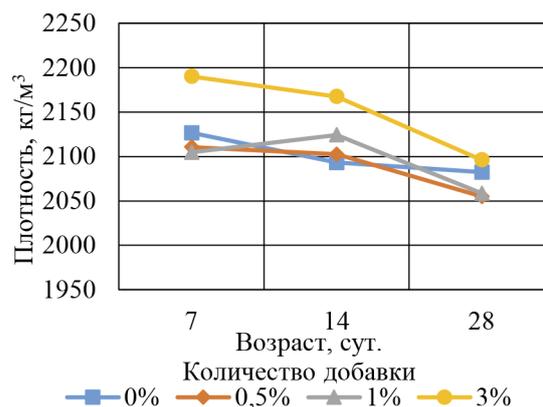


Рис. 2. Влияние количества добавки в пересчёте на сух. в-во по отношению к цементу на плотность цементных образцов

возможность дальнейшего исследования полученной барийсодержащей добавки в области

предания композиционным строительным материалам специальных свойств.

Список литературы

1. Комаровский А.Н. Строительство ядерных установок. – М.: Атомиздат, 1969. – 503 с.
2. Прошин А.П., Демьянова В.С., Калашников Д.В. Особо тяжелый высокопрочный бетон для защиты от радиации с использованием вторичных ресурсов, Пенза: ПГАСА, 2004. – 140с.
3. Новиков Н.В. // Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. – Томск, 2020. – С. 108.

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Ag/Cu НА ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $Ag_2Se-Cu_2Se-Sb_2Se_3-GeSe_2$

С.Д. Павлюк

Научный руководитель – д.х.н., профессор Ю.С. Тверьянович

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26, Sofieaka@mail.ru

Известно, что халькогенидные стёкла имеют низкую пластичность из-за того, что связи, формирующие их, носят ковалентный характер. Ковалентные связи, в свою очередь, образуются

перекрыванием атомных орбиталей, которые имеют определённую форму. В связи с этим максимальное перекрытие электронных облаков атомов возможно только при определенной

конфигурации взаимодействующих. В этом и заключается направленность и короткодействие ковалентной связи. Однако для промышленного использования халькогенидных стёкол в качестве материалов ИК-оптики, в частности, для производства оптических волокон для ИК-диапазона, необходимо улучшить механические свойства таких стёкол, в частности их пластичность. Введение химически активных материалов (таких, как щелочные металлы или галогены) в состав халькогенидных стёкол приводит к уменьшению их химической устойчивости и ускоренному износу при эксплуатации.

Следует отметить, что аномально высокой пластичностью обладают халькогениды серебра, в частности, Ag_2Se [1]. Авторы работы [2] объясняют это тем, что в этих соединениях, помимо ковалентных химических связей между атомами серебра и селена присутствуют также и ненаправленные металлофильные связи между атомами серебра.

В свою очередь атомы меди, обладая меньшим размером по сравнению с атомами серебра, менее склонны к образованию металлофильных связей. Это обусловлено, в частности, стерическими затруднениями их сближения на необходимое расстояние и меньшей поляризуемостью. Для подтверждения этой гипотезы были синтезированы системы: $x\text{Ag}_2\text{Se}-(0,3-x)\text{Cu}_2\text{Se}-0,7(0,27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0,73\text{GeSe}_2)$ и изучена их микротвёрдость. Выбор системы обусловлен широкой областью стеклования, позволяющей наглядно проследить влияние замещения меди на серебро.

Список литературы

1. Yu.S. Tveryanovich, T.R. Fazletdinov, A.S. Tverjanovich, Yu.A. Fadin, A.B. Nikolskii. Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Causing Their High Plasticity // *Russian Journal of General Chemistry*, 2020. – V. 90. – №11. – P. 2203–2204. DOI: 10.1134/S1070363220110304.
2. Evarestov R.A., Panin A.I., Tverjanovich Y.S. Argentophilic interactions in argentum chalcogenides: First principles calculations and topological analysis of electron density. // *J Comput. Chem.*, 2020; 1–6. <https://doi.org/10.1002/jcc.26451>.
3. Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V., and Golubenko A.A., *Usp. Fiz. Met.*, 2018. – Vol. 19. – P. 271. <https://doi.org/10.15407/ufm.19.03.271>.

Результаты измерения микротвёрдости (рис. 1) показали, что при увеличении содержания селенида серебра микротвёрдость падает.

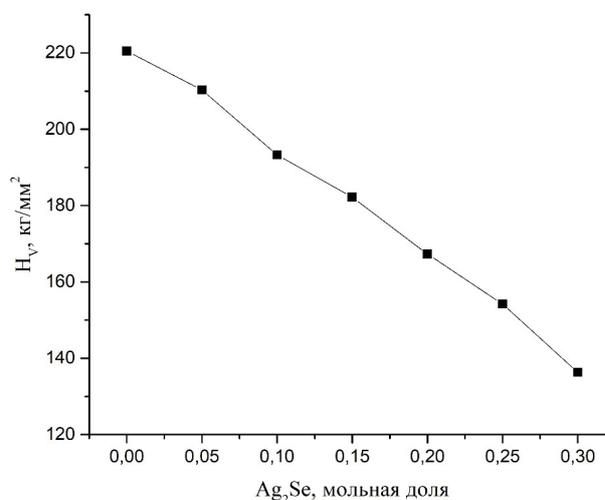


Рис. 1. Зависимость микротвёрдости полученных стёкол от состава

Существенное уменьшение микротвёрдости стёкол при введении селенида серебра подтверждает, согласно уравнению Мильмана [3], предположение об увеличении пластичности, обусловленной усилением металлофильных взаимодействий. Тем не менее, полученный результат все еще не является доказательством. Для доказательства необходимо изучить изменение упругих модулей и координационного числа атомов Cu и Ag.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-03-00185.

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

М.О. Патз

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, matheus_osmar@hotmail.com

Цеолиты – это пористые алюмосиликатные материалы, которые имеют различные области применения, особенно в качестве адсорбентов при очистке газов и, в качестве катализаторов, при нефтепереработке. Важным преимуществом цеолитов является их невысокая стоимость при достаточно высоких эксплуатационных характеристиках [1–3].

Цеолит состоит из основных элементов, Si, Al и, в форме оксидов, где символ кислорода (O) представлен в таблице Менделеева, вместе с водой, присутствующей в веществе. Таким образом, состав цеолита может быть представлен в виде [1–3]:



где: M – взаимозаменяемый катион или катион компенсации валентности n ; m – количество молекул воды; x и y представляют собой количество тетраэдров на элементарную ячейку соответствующего оксида; $x/y = Si/Al$ соотношение, которое может изменяться от 1 до бесконечности [1–3]

Поскольку основными компонентами цеолитов являются Si и Al, использование специального сырья поможет улучшить синтез этих продуктов. Для этого отлично подходит зола твердого топлива, например – уголь [1–3].

Зола материалов, образующихся при сжигании твердого топлива для производства энергии, обуславливает повышение экологической ответственности, что связано с большим количеством отходов [1–3].

Среди основных угольных и горнодобывающих регионов России основные расположены в Красноярском крае и Кемеровской области. В прошлом году в России образовалось около 20 миллионов тонн зол шлаковых отходов, состоящих из летучей золы и золоудаления [1].

Известно, что часть золы используется в стране при производстве клинкера для производства цемента в гражданском строительстве, остальная часть сбрасывается в зольные отложения или используется для укрытия вырабо-

танных шахтных стволов. Угольная зола имеет широкий разброс по составу золы: от 47% до 65% диоксида кремния (SiO_2) и от 16% до 29% оксида алюминия или триоксида диалюминия (Al_2O_3), причем, некоторая зола считается хорошим цеолитом [1–3].

Цеолиты образуются в результате перестройки атомов кремния и алюминия, как показано на рисунке 1.

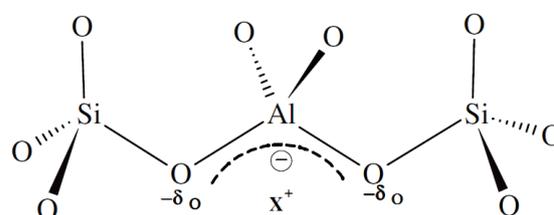


Рис. 1. Структура цеолита, где X^+ представляет собой компенсационный катион [2]

В качестве компенсационного атома обычно используется катион, такой как Na^+ (натрий) или калий (K^+). Синтез цеолита может производиться в нескольких различных форматах, однако, наиболее распространенным методом является двухстадийный метод со щелочным плавлением. В этом методе атомы кремния и алюминия извлекаются из золы щелочным сплавом с гидроксидом натрия ($NaOH$), подвергаясь процессу гидротермального синтеза с раствором $NaOH$, где происходит образование цеолита. Данный процесс происходит при температурах от 60 до 200 °C и имеет несколько переменных процесса. Однако известно, что наиболее важными из них являются: температура и время щелочного плавления и гидротермального синтеза, а также соотношение Si/Al [1–3].

Таким образом, возможно получение цеолита Y из углей, имеющих в России, особенно в Кемеровской и Северной области. Такие компоненты имеют хорошее соотношение Si/Al и низкую концентрацию железа в своем составе [1–3].

Список литературы

1. Гетин Е.В. Характеристика угольных пластов Карабульского месторождения (красноярский край). – Томск: Наука, 2020. – 40 с.
2. IZIDORO J.d.C. Dissertação (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2013. 148 f.
3. Юрьев И.Ю. Стеновые керамические изделия с использованием микродispersных алюмосиликатных отходов ТЭС. – Томск: Наука, 2013. – 23 с.

ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ГЕРМАНОФОСФАТА ЛИТИЯ С ТИТАНАТОМ ЛИТИЯ

С.В. Першина

Научный руководитель – д.х.н., зав. лаб. Л.А. Елшина

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, svpershina_86@mail.ru

Твердые электролиты для полностью твердофазных источников тока должны обладать термической стабильностью, высокой литий-ионной проводимостью при комнатной температуре (не ниже 10^{-4} См/см), иметь низкую пористость, быть химически совместимыми с электродными материалами. Среди большого разнообразия оксидных твердых электролитов, всем перечисленным требованиям удовлетворяет германофосфат лития, допированный алюминием [1]. Проводимость состава $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (или LAGP) составляет $\sim 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре. Наибольшая электропроводность и относительная плотность электролитов достигается путем направленной кристаллизации монолитного стекла благодаря низкому зернограничному сопротивлению.

В качестве перспективного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов рассматривается титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ввиду высокой теоретической емкости – 175 мА•ч/г, низкой деградации при циклировании, малого изменения объема элементарной ячейки в ходе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития [2]. Можно утверждать, что $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ не деградирует в процессе работы аккумулятора в отличие от других анодных материалов (аморфного кремния, углерод/графита, металлического лития и его сплавов).

Целью данной работы является исследование термической совместимости высокопроводящего твердого электролита LAGP с анодным материалом $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ для создания полностью твердофазного источника тока.

Стеклокерамика состава $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ была синтезирована путем направленной кристаллизации стекла, которое получали методом закаливания расплава. В качестве прекурсоров для получения стекла служили Li_2CO_3 (х.ч.), Al_2O_3 (х.ч.), GeO_2 (х.ч.) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч.д.а.). Подробно синтез LAGP описан в работе [3].

Синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ проводили по золь-гель технологии через гидролиз тетраэтоксититана. Белый осадок метатитановой кислоты растворяли разб. HNO_3 (1 : 1) и добавляли раствор Li_2CO_3 с лимонной кислотой. В результате был получен прозрачный раствор, который нагревали до образования геля при 80 °С, 12 ч. Затем гель нагревали на воздухе до 200 °С и 500 °С. Полученную шихту отжигали при 800 °С в течение 5 ч.

Термическое поведение смеси порошков LAGP и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при массовом соотношении 1 : 1 исследовали методом ДСК на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch). Измерения

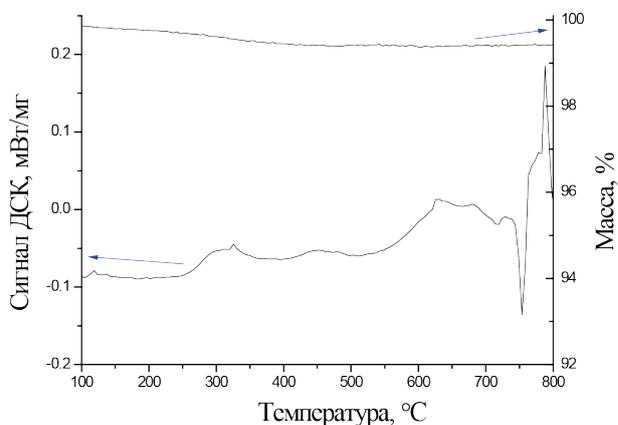


Рис. 1. Кривая ДСК и убыль массы смеси LAGP и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

были выполнены в Pt тиглях на воздухе со скоростью нагрева 10 °С/мин в температурном диапазоне 35–800 °С. Фазовый состав образцов и продуктов взаимодействия после спекания шихты при 700 °С в течение 1 ч определен с помощью рентгено-фазового анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) в интервале углов 2θ от 10° до 85° при комнатной температуре.

На рис. 1 представлено термическое поведение смеси порошков LAGP и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Экзотермические пики при 324 и 450 °С связаны с уда-

лением паров воды и сопровождаются убылью массы на 0,53 %. Обнаружено, что взаимодействие реагентов начинается при 590 °С. Согласно данным РФА, наряду с основными фазами LAGP и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ появляется Al_2GeO_5 .

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Работа выполнена при государственной поддержке молодых российских ученых (стипендия Президента РФ СП-604.2021.1).

Список литературы

1. Zhang Z., Shao Y., Lotsch B., Hu Y.-S., Li H., Janek J., Nazar L.F., Nan C.-W., Maier J., Armand M., Chen L. // *Energy Environ. Sci.*, 2018. – V. 11. – P. 1945–1976.
2. Hao Y., Lai Q., Liu D., Xu Z., Ji X. // *Mater. Chem. Phys.*, 2005. – V. 94. – P. 382–387.
3. Pershina S.V., Antonov B.D., Farlenkov A.S., Vovkotrub E.G. // *J. Alloys Compd.*, 2020. – V. 835. – № 155281.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДЛОЖЕК РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СВЕРХТОНКИХ ПЛЁНОК ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Д.Е. Петухова

Научный руководитель – к.х.н., н.с. М.С. Лебедев

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

630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, depetukhova@gmail.com

Перспективным методом получения тонких пленок является метод атомно-слоевого осаждения (АСО). В его основе лежит последовательное проведение поверхностных самолимитирующихся реакций, каждая из которых приводит к образованию субмонослоя вещества. Преимущество АСО – беспрецедентная конформность нанесения слоев на поверхности с высоким аспектным соотношением и контроль толщины покрытия с точностью до нанометра.

Черный кремний – это материал с модифицированной методом реактивного ионного травления поверхностью. Использование подложек со сложной морфологией позволяет получать пленки большего объема при фиксированном количестве циклов осаждения. В результате становится возможным применение методов исследования, недостаточно чувствительных при малой толщине образца. Целью данной работы являются синтез сверхтонких пленок сложного химического состава и исследование их фазового состава методом рентгеновской дифракции.

Методом АСО при $T=300\text{ °C}$ синтезировались пленки $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$, $\text{Sc}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$, $\text{Hf}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ толщиной 40–70 нм. Для получения слоев Sc_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 , Sm_2O_3 , использовались $\text{Sc}(\text{MeCp})_3$, TiCl_4 , $\text{Hf}(\text{EtMeN})_4$ (ТЕМАН), $\text{Sm}(\text{iPrCp})_3$ соответственно. При осаждении слоя материала в реактор подавался комплекс, содержащий атом металла, далее проводилась продувка азотом, после чего следовали импульс H_2O и заключительная продувка. Путём варьирования соотношения реакционных циклов получены пленки различного состава.

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния и чёрного кремния. Для исследования применялся комплекс аналитических методов: РФЭС, рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия.

Пленки с соотношением $[\text{Sc}]/[\text{Sc}+\text{Ti}]$ 13–25 % дают дифракционную картину, характерную для аморфного материала. Дифрактограммы образцов соотношением $[\text{Sc}]/[\text{Sc}+\text{Ti}]$

44–64% соответствуют дифрактограмме $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (PDF-31-1227, пространственная группа (пр.гр.) Fm–3m) со структурой разупорядоченного флюорита. Структура пленки оксида скандия соответствует структуре кубического Sc_2O_3 (PDF-010-84-1880, пр. гр. Ia-3). В образцах с соотношением $[\text{Sc}]/[\text{Sc}+\text{Ti}]$ 82–100%, полученных на планарном кремнии, сигналы, относящиеся к плоскостям (400), имеют большую интенсивность, чем сигналы от плоскостей (222) (рис. 1-А). В дифрактограммах плёнок $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$, полученных на чёрном кремнии, наоборот, сигнал от плоскостей (222) имеет наибольшую интенсивность (рис. 1-Б).

В плёнках $\text{Hf}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ фиксируется флюоритоподобная фаза ($\text{Hf}_2\text{Sm}_2\text{O}_7$, PDF 24-999, пр. гр. – Fm-3m). С увеличением содержания самария в плёнках происходит смещение пиков в сторону меньших 2θ , что свидетельствует об увеличении параметра элементарной ячейки.

Дифракционные отражения плёнки чистого оксида гафния соответствуют моноклинному HfO_2 (PDF 34-104, пр. гр. P21/a). Введение в решётку катионов скандия приводит к изменению структурного типа: дифрактограмма пленки $\text{Sc}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ с соотношением $[\text{Sc}]/[\text{Sc}+\text{Hf}]$ 42–80% свидетельствует об образовании фазы с разупорядоченной флюоритоподобной структурой (пр. гр – Fm-3m). Появление дополнительных пиков позволяет сделать вывод о присутствии в образцах с соотношением $[\text{Sc}]/[\text{Sc}+\text{Hf}] \sim 50\%$ упорядоченной δ -фазы ($\text{Hf}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ PDF-71-1021, пр. гр. – R-3). Ранее эту фазу фиксировали только для объемных материалов, полученных при высокой ($> 1000^\circ\text{C}$) температуре.

Таким образом, совместное использование подложек с планарной и развитой поверхностями увеличивает информативность экспериментальных данных при исследовании сверхтонких пленок.

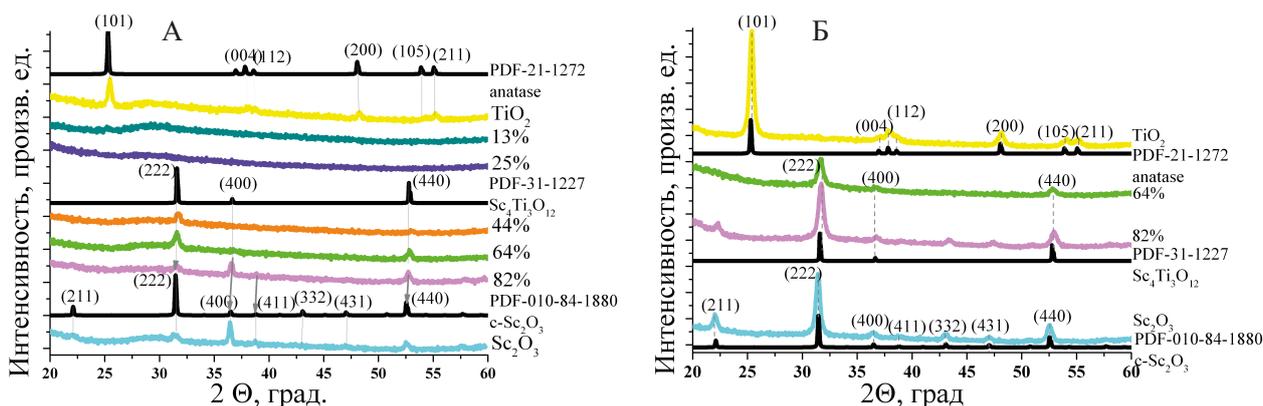


Рис. 1. Дифрактограммы плёнок $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$, полученных на различных подложках: А – планарном кремнии, Б – чёрном кремнии

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ ФЕНАНТРОЛИНОВ

М.Ю. Петюк, А.М. Агафонцев

Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. А.В. Артемьев

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

630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, petyuk@niic.nsc.ru

Одним из бурно развивающихся направлений современной химии является дизайн высокоэффективных люминесцентных материалов, на основе распространенных в Земной коре металлов. В частности, гетеролептические диимин-дифосфиновые комплексы меди(I) $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ рассматриваются в качестве

перспективной замены традиционных люминофоров [1]. $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ способны проявлять фосфоресценцию и высокоэффективную термически активированную замедленную флюоресценцию (ТАЗФ) при комнатной температуре, что делает возможным их использование при конструировании OLED-устройств II и III поколе-

ний соответственно [2]. Кроме того, комплексы такого типа могут быть использованы в сенсинге, биоимиджинге, фотокатализе, и как фотосенсибилизаторы для солнечных батарей.

В данной работе для синтеза эмиттеров на основе Cu(I) мы использовали замещенные энантиомерно-чистые 2-борнилокси- и 2-ментилоксизамещенные 1,10-фенантролины, а в качестве солигандов PPh₃ или DPEphos. Было показано, что взаимодействие [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ с соответствующими лигандами при комнатной температуре за 10 минут приводит к селективному образованию комплексов **1–3** количественными выходами (рисунок 1).

Строение и фазовая частота синтезированных комплексов установлены методами РСА, РФА, ИК. Данные ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F и ³¹P свидетельствуют о сохранении координации лигандов к катионам Cu(I) в растворе.

При комнатной температуре поликристаллические образцы комплексов **1–3** проявляют интенсивную желто-зеленую фотолуминесценцию (рисунок 2а).

Спектры эмиссии твердых образцов пар энантиомеров почти идентичны и имеют максимум в районе 540 нм (рисунок 2б). При охлаждении до 77 К наблюдается bathochromный сдвиг на ~30 нм. Квантовые выходы при 300 К близки к 100%.

Исследование температурной зависимости времен жизни показывает, что эмиссия данных соединений, может быть отнесена к ТАЗФ. Путем фитирования экспериментальных данных были получены времена затухания синглетного и триплетного возбужденных состояний, а также значения энергетических зазоров. Эта величины синглет триплетного расщепления, ΔE(S₁-T₁), лежат в диапазоне значений, типичных для комплексов меди проявляющих ТАЗФ (< 1500 см⁻¹).

Таким образом, на основе оптически-активных лигандов фенантролинового типа и фосфиновых со-лигандов синтезирован ряд оригинальных комплексов меди(I), проявляющих ТАЗФ при комнатной температуре с квантовыми выходами, близкими к 100%.

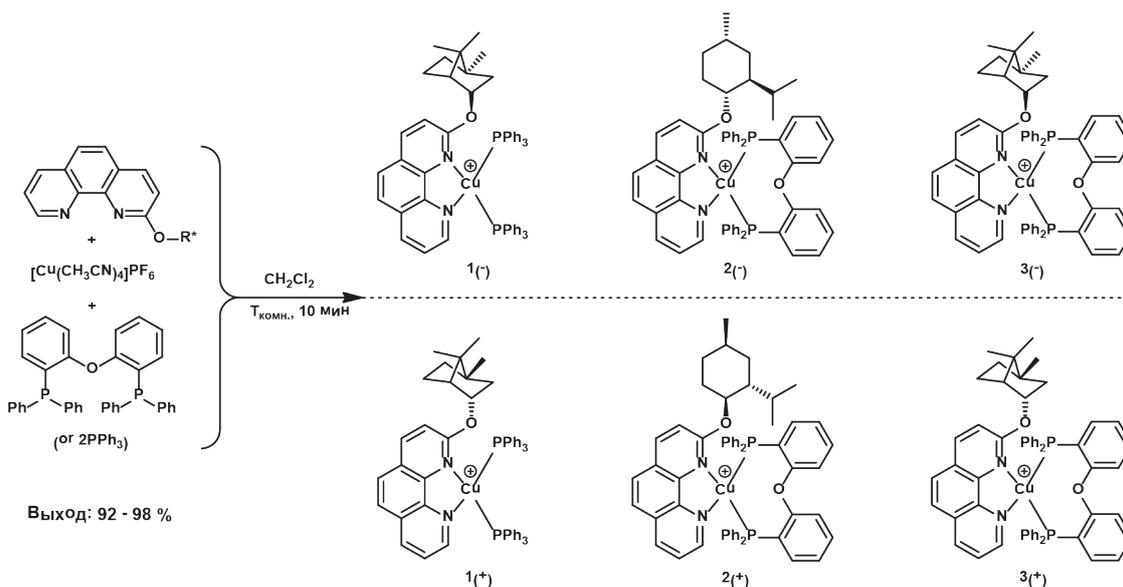


Рис. 1. Синтез энантиомерно-чистых **1–3**

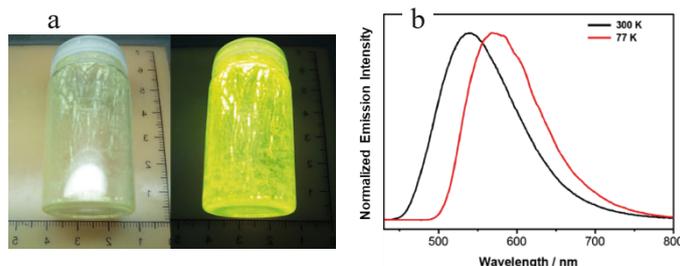


Рис. 2. Фотолуминесценция поликристаллических **1–3**

Список литературы

1. Zhang Y., Schulz M., Wächtler M., Karnahl M., Dietzek B. // *Coord. Chem. Rev.*, 2018. – V. 356. – P. 127–146.
2. Czerwieńiec R., Leiti M.J., Homeier H.H.H., Yersin H. // *Coord. Chem. Rev.*, 2016. – V. 325. – P. 2–28.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЦИИ ИТТЕРБИЯ И НЕОДИМА НА АНИОНИТЕ PUROLITE A847

М.А. Пономарева, Ю.А. Машукова, А.В. Ситко

Научный руководитель – д.т.н., заведующий кафедрой физической химии О.В. Черемисина

Санкт-Петербургский Горный университет

199106, Россия, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О., линия д. 2, mya55@mail.ru

Извлечение редкоземельных металлов является актуальной задачей ввиду их возросшей популярности на сырьевом рынке. Сорбционные методы демонстрируют высокие показатели разделения редкоземельных элементов как по группам, так и внутри групп, несмотря на существенные различия в химических свойствах данных металлов [1]. В данном исследовании в качестве ионообменной смолы для проведения сорбции неодима и иттербия из растворов сложносолевого состава был выбран слабоосновный анионит Purolite A847, предварительно переведённый в нитратную форму. Редкоземельные металлы сорбировали в виде ЭДТАнеодат и ЭДТАиттербиат-ионов [2], являющимися анионными комплексами металлов с Трилоном Б. Эксперимент проводили в статических условиях при температуре 298 К и соотношении объёмов сорбента и раствора 1:5 при непрерывном перемешивании в термостатированном шкафу со скоростью 70 об/мин и постоянном значении ионной силы моль/кг (NaNO_3). Значение pH, наиболее эффективное для извлечения катионов РЗМ, было установлено путём изучения сорбции при различной кислотности среды в диапазоне от 2 до 4, поскольку в данном интервале pH не наблюдается выпадения осадка/гидратообразование.

Наиболее высокие показатели извлечения ЭДТА-иттербиат и ЭДТА-неодат ионов были достигнуты при значении pH, равном 4. Линейные формы изотерм сорбции были построены с использованием линеаризованного закона действующих масс:

$$\frac{1}{\Gamma_{[LnTr]^-}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{[NO_3^-] \cdot \gamma_{\pm NaNO_3}^2}{[LnTr^-] \cdot \gamma_{\pm NaLnTr}^2}$$

По полученным графическим зависимостям были определены константы ионообменного равновесия ($K_{Nd} = 68,37 \pm 3,42$, $K_{Yb} = 116,96 \pm 5,85$), по которым рассчитали значения энергии Гиббса сорбции неодима и иттербия ($-11,80 \pm 0,59$ кДж/моль и $-10,47 \pm 0,52$ кДж/моль соответственно). Путём экстраполяции линейных форм изотерм адсорбции получены значения полной ёмкости анионита Purolite A847: $(4,9 \pm 0,24) \cdot 10^{-2}$ моль/кг для неодима и $(1,75 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$ моль/кг для иттербия и предельной сорбции комплексных ЭДТАнеодат и ЭДТАиттербиат-ионов ($\Gamma_{[NdTr]^-} = (0,80 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$ моль/кг, $\Gamma_{[YbTr]^-} = (1,90 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$ моль/кг). Были рассчитаны коэффициенты распределения: $K_{Nd} = 0,0731 \pm 0,0037$, $K_{Yb} = 0,1771 \pm 0,0089$, а также коэффициент разделения: $K_{Yb/Nd} = 2,42 \pm 0,05$.

Ввиду низкой растворимости ЭДТАнеодат-ионов при pH=4, экспериментально полученные значения предельной сорбции комплексного иона оказались ниже рассчитанных по экстраполированной линейной форме изотермы сорбции.

Отрицательные значения энергии Гиббса сорбции анионных комплексов редкоземельных металлов указывают на самопроизвольность изучаемого процесса и не противоречат эффекту лантаноидного сжатия, вследствие которого анионит обладает селективностью по отношению к металлам тяжёлой группы. Полученные результаты подтверждают возможность применения ионообменных смол для разделения редкоземельных элементов.

Работа выполнена в рамках проекта №19-19-00377 «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкозе-

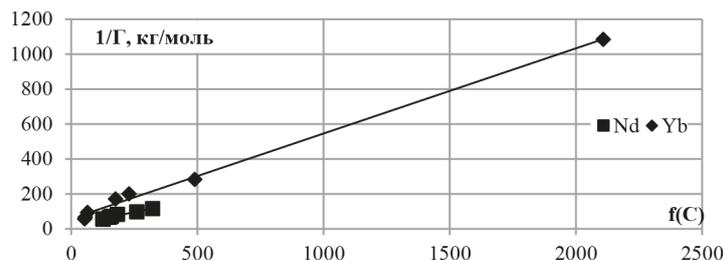


Рис. 1. Изотермы сорбции ЭДТАнеодат и ЭДТАиттербиат-ионов в линейной форме

мельных элементов из продуктов апатитового производства», поддержанного РНФ в конкурсе 2019 года «Проведение фундаментальных науч-

ных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» от 22.04.2019 г.

Список литературы

1. Araucz K., Aurich A., Kołodyńska D. Novel multifunctional ion exchangers for metal ions removal in the presence of citric acid / *Chemosphere*, 2020. – Vol. 251. – №126331.
2. Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N. Thermodynamic Characteristics of Sorp-

tion Extraction and Chromatographic Separation of Anionic Complexes of Erbium and Cerium with Trilon B on Weakly Basic Anionite / *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016. – Vol. 90. – №3. – P. 664–670.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ

Ю.С. Приходько¹, Д.Г. Токмакова¹, А.В. Мостовщиков^{1,2}, М.С. Сыртанов², И.В. Лаптев¹

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 40, prihodko.js@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Современный темп развития промышленности требует совершенствования существующих материалов либо создания новых с улучшенными свойствами. В огромном перечне материалов, используемых в промышленности, особое место занимают микро- и нанопорошки алюминия. Высокая реакционная способность порошков в сочетании с запасенной энергией обуславливает их использование в таких сферах, как: производство керамических диэлектрических теплопроводящих подложек для изделий микроэлектроники и оптоэлектроники; модифицирование смазочных и высокоэнергетических материалов; синтез интерметаллических и высокотемпературных соединений; синтез нановолокон оксигидроксида алюминия.

Среди всей совокупности свойств микро- и нанопорошков алюминия интерес к исследованию вызывают физико-химические параметры, такие как микронапряжения, область когерент-

ного рассеяния, параметры кристаллической решетки. Данные параметры в значительной степени зависят от способа получения порошка [1]. Относительно хорошо исследованы методы изменения физико-химических свойств порошков алюминия путем воздействия различными по своей природе видами излучения. В работе [2] представлено исследование влияния электронной обработки на физико-химические параметры порошков алюминия.

Одними из наиболее быстро развивающихся методов исследования физико-химических и химических превращений в веществе являются методы термического анализа (ТА) [3].

Другим методом исследования, применимым к порошкам является рентгеноструктурный анализ. Данный метод позволяет определить постоянную кристаллической решетки вещества, величину микронапряжений в образцах, сред-

ний размер дифрагирующего блока (область когерентного рассеяния) [4].

В настоящей работе было исследовано изменение параметров кристаллической структуры дисперсного алюминия методом рентгеноструктурного анализа, определено влияние нагрева и импульсного СВЧ – излучения на параметры кристаллической структуры металлической составляющей микро- и нанопорошков алюминия. В качестве объектов исследования были выбраны микро- и наноразмерные порошки алюминия.

Образцы подвергали действию импульсно-го СВЧ – излучения до интегрального значения энергии, излученной антенным рупором на образец, 100 Дж/г.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000 (излучение CuK_α). Обработ-

ка результатов проводилась в программной среде PowderCell 2.4.

Установлено, что при нагреве микро- и нанопорошков алюминия в диапазоне температур от 25 °С до 450 °С увеличиваются постоянные кристаллической решетки порошка, вместе с тем растут величины области когерентного рассеяния (ОКР), а также увеличиваются микронапряжения. В образцах, подвергнутых СВЧ – излучению, после анализа по данной методике, корреляций в изменениях параметров не выявлено. Вместе с тем, известно, что воздействие короткоимпульсного СВЧ-излучения приводит к существенному изменению термохимических свойств порошков алюминия [5]. В совокупности, это свидетельствует о том, что наиболее вероятным механизмом воздействия на порошки алюминия является модифицирование структуры защитного пассивирующего оксидного слоя.

Список литературы

1. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. *Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов. // Российские нанотехнологии, 2009. – Т. 4 (№9). – С. 56– 68.*
2. Диденко А.Н. *СВЧ-энергетика: Теория и практика. – М.: Наука, 2003. – 446 с.*
3. Голубков А.Н. *Методы термического анализ. // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM 08, 2008. – С. 71 – 73.*
4. Громилов С.А. *Введение в рентгенографию поликристаллов: учебно-методическое пособие. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского государственного университета, 2008. – 50 с.*
5. Mostovshchikov A.V., Il'in A.P., Chumerin P.Y., Yushkov Y.G. *Parameters of iron and aluminum nano- and micropowder activity upon oxidation in air under microwave irradiation. // Technical Physics, 2018. – V. 63(8). – P. 1223–1227.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЕБРА, ИРИДИЯ И РОДИЯ С ТЕТРАФТОРБРОМАТОМ КАЛИЯ

А.А. Путинцева

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ Р.В. Оствальд

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, putinceva.anastasia@mail.ru*

В последние годы наблюдается повышение научного, а также промышленного интереса к переработке техногенных отходов. Это объясняется тем, что такие отходы содержат ценные компоненты, такие как благородные металлы и редкоземельные элементы.

Одним из перспективных методов при переработке материалов, содержащих благородные металлы является использование фторидов гало-

генов или их современных форм в виде координационных соединений с щелочными и щелочноземельными металлами – фторброматы (III) щелочных и щелочноземельных металлов. Они позволяют обеспечить высокую скорость и полноту вскрытия с минимальным количеством стадий [1]. Одним из таких реагентов, получивших наиболее широкое распространение, является тетрафторбромат (III) калия KBrF_4 , что связано с

экономической целесообразностью и, как следствие, с большим числом работ, посвященных исследованию его свойств. При комнатной температуре $KBrF_4$ представляет собой твердое порошкообразное соединение, проявляющее свои окислительные способности при нагревании.

В данной работе было исследовано взаимодействие тетрафторбромата калия с серебром. С помощью рентгенофазового анализа были идентифицированы продукты реакции.

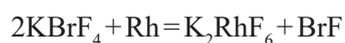
Взаимодействие тетрафторбромата калия с серебром описывается следующей реакцией:



Взаимодействие иридия с тетрафторброматом калия описывается следующей реакцией:



Взаимодействие родия с тетрафторброматом калия описывается следующей реакцией:



Подготовка образца проводилась в сухом герметичном боксе в атмосфере аргона. Количественное окисление проводится в стеклоуглеродном стаканчике объемом 50 мл. Исходное количество реагентов брали с 6-ти кратным избытком от стехиометрии ($Me : 12KBrF_4$ моль), что составило, при взаимодействии серебра с тетрафторбромата калия 0,072 г и 0,39 г, при взаимодействии иридия с тетрафторбромата калия 0,033 г и 0,402 г, а при взаимодействии с родием 0,052 г и 1,181 г соответственно.

Список литературы

1. Шагалов В.В. Дисс. ... канд. хим. наук. Томск: Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2010. – 148 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРБРОМАТА КАЛИЯ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

К.А. Путинцева

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ Р.В. Оствальд

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

В настоящее время в современной химической промышленности накапливается большое количество техногенных отходов. Такие отходы

На аналитических весах отбирали рассчитанные массы металлов и тетрафторброматов. Затем смешивали в ступке, пересыпали в стеклоуглеродный стакан и закрыли крышкой. Далее стаканчик с образцом нагревали в муфельной печи до 400 °С в течение 120 минут, выдерживали при этой температуре в течение 150 минут и затем медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 240 минут. Продукты реакции измельчали и направляли на рентгенофазовый анализ для подтверждения образования AgF , $KIrF_6$ и K_2RhF_6 соответственно.

Дифрактограммы продуктов реакций серебра и иридия и родия с тетрафторброматом калия были получены на дифрактометре XRD-7000 и расшифрованы с помощью базы данных PDF-2. Образцы были предварительно растерты в тонкий порошок и запрессованы в таблетки для получения четких дифрактограмм.

Рентгенофазовый анализ показал, что для реакции взаимодействия серебра с тетрафторброматом калия основными продуктами является фторид серебра, для реакции взаимодействия иридия с тетрафторброматом калия является $KIrF_6$, а для реакции взаимодействия родия с тетрафторброматом калия является K_2RhF_6 . Также было выявлено содержание некоторого количества $KBrF_4$. Нерасшифрованные пики могут быть отнесены к продуктам гидролиза $KBrF_4$ ($KBrO_3$, KHF_2).

содержат ценные компоненты, такие как благородные, редкоземельные и другие металлы.

Существуют различные методы переработки отходов, с помощью которых можно выде-

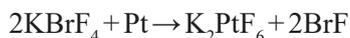
лить ценные компоненты. Также существуют соединения, способные заменять традиционные реагенты, используемые для извлечения благородных металлов, в том числе обладающие высокой окислительной способностью. Такими веществами являются фториды галогенов или их современные формы в виде координационных соединений с щелочными и щелочноземельными металлами – фторброматы (III) щелочных и щелочноземельных металлов [1]. Наиболее широкое распространение из таких реагентов получил тетрафторбромат (III) калия KBrF_4 , который при комнатной температуре представляет собой твердое порошкообразное соединение и проявляет свои окислительные способности при нагревании.

В настоящей работе было исследовано взаимодействие осмия, платины и золота с тетрафторброматом калия, продукты реакции были идентифицированы с помощью рентгенофазового анализа.

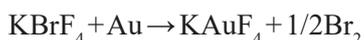
Взаимодействие осмия с тетрафторброматом калия описывается следующей реакцией:



Взаимодействие платины с тетрафторброматом калия описывается следующей реакцией:



Взаимодействие золота с тетрафторброматом калия описывается следующей реакцией:



Подготовка образцов проводилась в сухом герметичном боксе в атмосфере аргона. Количество окисления проводилось в стеклоуглеродном стаканчике объемом 50 мл, устойчивое

к окислительному воздействию изучаемых фторидных систем. Исходное количество реагентов выбирали с 6-ти кратным избытком от стехиометрии ($\text{Me}:12\text{KBrF}_4$ мольн.), что составило для реакции взаимодействия осмия с тетрафторброматом калия 0,073 г и 0,898 г, для реакции взаимодействия платины с тетрафторброматом калия 0,041 г и 0,492 г и для реакции взаимодействия золота с тетрафторброматом калия 0,019 г и 0,225 г, соответственно. Стаканчик с образцом нагревали в муфельной печи до 400°C в течение 120 минут, выдерживали при этой температуре в течение 150 минут и затем медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 240 минут. Продукты реакции измельчали и направляли на рентгенофазовый анализ для подтверждения образования KOsF_6 , K_2PtF_6 и KAuF_4 .

Дифрактограммы продуктов реакции осмия, платины и золота с KBrF_4 были получены на дифрактометре XRD-7000 и расшифрованы с помощью базы данных PDF-2. Для получения четких дифрактограмм образец предварительно был растерт в тонкий порошок и запрессован в таблетку. Анализ показал, что основным продуктом для реакции взаимодействия осмия с тетрафторброматом калия является KOsF_6 , для реакции взаимодействия платины с тетрафторброматом калия является K_2PtF_6 и для реакции взаимодействия золота с тетрафторброматом калия является KAuF_4 . Также было выявлено содержание некоторого количества KBrF_4 . Нерасшифрованные пики могут быть отнесены к продуктам гидролиза KBrF_4 (KBrO_3 , KHF_2), а также к побочным продуктам, таким как KF , BrF и Br_2 .

Список литературы

1. Шагалов В.В. Дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2010. – 148 с.

ФЛОКУЛЯНТЫ В ТЕХНОЛОГИИ ОСВЕТЛЕНИЯ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

И.В. Распутин, Н.А. Журавлев, В.А. Карелин
Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ Карелин В.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, rasputin.ilia@yandex.ru

Перед экстракционной переработкой облученного оксидного ядерного топлива (ОЯТ) реакторов на тепловых нейтронах при его растворении в азотной кислоте образуется раствор, содержащий коллоидные взвеси. Обычно их удаляют методом центрифугирования, недостаток которого – наличие движущихся деталей в центрифугах, приводящее к их частым остановкам и необходимости проведения технического обслуживания.

Для обеспечения надежности и безаварийности осветления коллоидных растворов необходима разработка принципиально нового метода. Одним из перспективных процессов является применение флокулянтов, которые увеличивают размеры коллоидных частиц осадка в результате их слипания.

Для определения принципиальной возможности применения флокулянтов для осветления азотнокислых растворов ОЯТ с концентрацией урана 1000 г/л, использованы неионогенные (высокомолекулярные флокулянты К4000 и К4020), анионный (К4032 низкомолекулярный с низкой плотностью заряда) и катионный (К6651 среднемолекулярный с высокой плотностью заряда).

Для создания нерастворимого осадка в качестве имитатора использовали мелкодисперсный

порошок графита. Исследования с полученным раствором (раствор имитатора), представленные на рис. 1, проводили при 90 °С и соотношении объемов раствора флокулянта к урансодержащему раствору, равном 1 : 10.

При использовании BESFLOC K4032 и BESFLOC K6651 флокулянтов эффекта осветления коллоидных растворов ОЯТ практически не наблюдается.

Для определения возможности использования неионогенных флокулянтов BESFLOC K4000 и K4020 выполнены исследования по разрушению коллоидных растворов, содержащих в качестве имитатора платиновый порошок. Его выбор обоснован нерастворимостью частиц платины в растворах с высокой концентрацией азотной кислоты. Однако при этом не происходит осветления коллоидного раствора.

При взаимодействии флокулянта BESFLOC K6651 с раствором, содержащим коллоидные частицы платины, в течение 1 часа происходило образование устойчивых комплексов. При перемешивании они не разрушались (рис. 2).

Таким образом для осветления растворов ОЯТ целесообразно использовать неионогенный BESFLOC K4000 и катионный BESFLOC K6651.

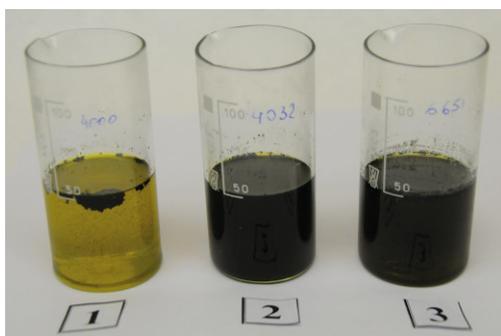


Рис. 1. Уранилнитратные растворы с концентрацией 1000 г/л по U и графитовым порошком после взаимодействия с флокулянтами: 1 – BESFLOC K4000; 2 – BESFLOC K4032; 3 – BESFLOC K6651

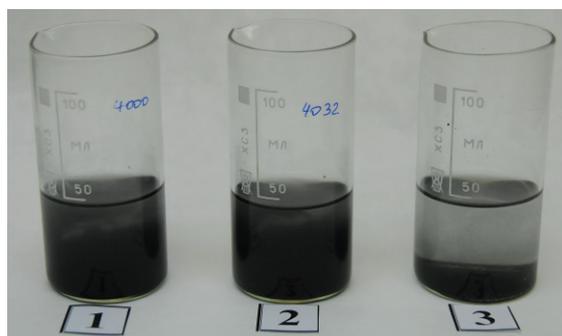


Рис. 2. Имитаторы коллоидных растворов платинового порошка после взаимодействия с флокулянтами: 1 – BESFLOC K4000; 2 – BESFLOC K4032; 3 – BESFLOC K6651

Список литературы

1. Распутин И.В., Журавлев Н.А., Карелин В.А. *Переработка облученного ядерного топлива с применением флокулянтов // Химия и химическая технология в XXI веке. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – С. 448–449.*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ С МАРШАЛИТОМ НА ВЫХОД β -SiAlON ПРИ АЗОТИРОВАНИИ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

А.А. Регер^{1,2}, К.А. Болгару²

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Верещагин¹

¹Национально исследовательский Томский политехнический университет
634034, Россия, г. Томск, проспект Ленина 30, regerwork1@gmail.com

²Томский научный центр СО РАН
634055, Россия, г. Томск, проспект Академический 10/4 kbolgaru2008@yandex.ru

Нитрид кремния и соединения на его основе (оксинитрид кремния, сиалон) являются востребованными материалами ввиду их уникальных физико-химических свойств. Наиболее интересным материалом на основе нитрида кремния является β -SiAlON, который представляет собой твердый раствор переменного состава на основе β -Si₃N₄, где атомы кремния замещены атомами алюминия, а атомы азота атомами кислорода [1].

Одним из способов получения сиалона является метод фильтрационного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Данный метод основан на проведение высоко экзотермичных реакций в форме волны горения. СВС является экспрессным, экологичным и энергоэффективным методом [2].

В качестве исходного материала для получения композитов на основе сиалона был взят ферросиликоалюминий (ФСА) марки ФС65А15, маршалит и продукт азотирования смеси ФСА с добавкой маршалита (10%). По результатам рентгеннофазового анализа ФСА является многофазным материалом и содержит фазы: Si, Fe_xSi_y, Al_{0,5}Fe_{0,5} и Al₃Fe₂Si₃. Маршалит представлен кварцем (SiO₂) с примесями Al₂O₃, Fe₂O₃. Перед синтезом исходные материалы измельчали до размера частиц менее 80 мкм и высушивали в сушильном вакуумном шкафу для удаления влаги и летучих примесных соединений.

В нашей публикации [3] было показано, что в продуктах азотирования смеси ФСА и марша-

лита содержится повышенное содержание фазы Fe_xSi_y, наличие которой свидетельствует о незавершенности процесса азотирования. Также в работе [3] было показано, что максимальный выход сиалоновой фазы наблюдается при добавке маршалита от 10 до 20 масс. %.

С целью увеличения выхода сиалоновой фазы и уменьшения интенсивности фазы Fe_xSi_y в смесь порошков ФСА с 10 масс. % маршалита был добавлен порошок предварительно азотированной смеси ФСА с 10%-ной добавкой маршалита в количестве до 30 масс. %. Добавка предварительно азотированного порошка более 30 масс. % приводит к невозможности протекания реакции азотирования. На рисунке 1 показано изменение фазового состава в зависимости от количества добавки азотированного компонента. Из рентгенограмм следует, что увеличение добавки предварительно азотированного порошка приводит к постепенному уменьшению фазы Fe_xSi_y. При добавке 30 масс. % (рис. 1с) на рентгенограмме наблюдается наименьшая интенсивность промежуточной фазы и наблюдается максимальный выход β -SiAlON.

Таким образом введение добавок предварительно азотированной смеси приводит к значительному уменьшению фазы Fe_xSi_y и увеличению выхода β -сиалона в полученных материалах. Основными фазами полученных композитов являются β -SiAlON и α -Fe.

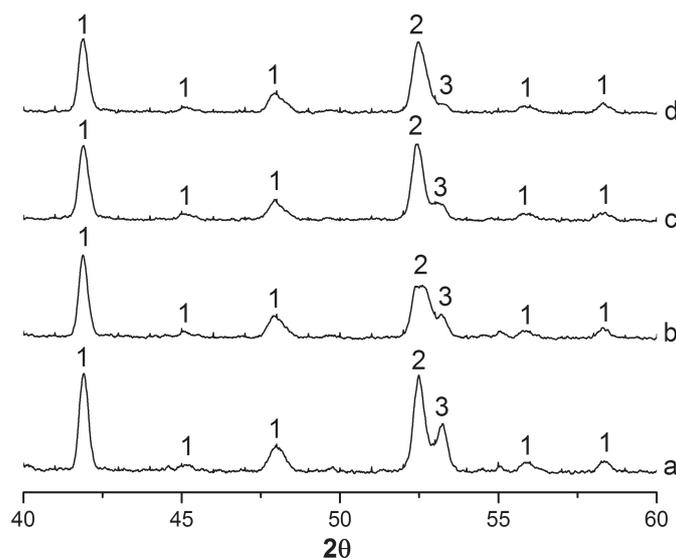


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм продуктов азотирования ФСА, 10% маршалита и предварительно азотированного порошка (добавка предварительно азотированного: а – 10%, б – 20%, в – 28,5%, д – 30%; 1 – β -SiAlON, 2 – α -Fe, 3 – Fe_xSi_y)

Список литературы

1. Low I.M. // *Ceramic matrix composites. Microstructure, Properties and applications*. Woodhead publishing limited: Cambridge England, 2006. – P. 596.
2. Болгару К.А. Дисс. ... канд. техн. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2015. – 142 с.
3. Болгару К.А., Верецагин В.И., Регер А.А., Скворцова Л.Н. // *Синтез сиалона и нитридных фаз на основе ферросиликаолюминия с добавками маршалита в режиме горения*, 2020. – №11. – С. 34–37.

НАНЕСЕНИЕ ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА МОЛИБДЕНОВУЮ ПОДЛОЖКУ

И.И. Рудых

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ Ф.А. Ворошилов

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, iir4@tpu.ru

Изготовление тугоплавких металлических покрытий, обладающих высокой температурой плавления, прочностью, а также коррозионной стойкостью в агрессивных средах на сегодняшний день является актуальной проблемой. Металлом, соответствующим вышеперечисленным требованиям, является вольфрам.

В связи с развитием атомной энергетики и использованием ядерного топлива важное значение приобретают методы прямого термоэмиссионного преобразования ядерной энергии в электрическую, так как они позволяют осуществить наиболее экономичный способ преобразования энергии с помощью реакторных термоэмиссионных преобразователей, далее по тексту ТЭП.

В этих установках молибден, а также вольфрам используются для изготовления катодов и коллекторов ТЭП, которые работают длительное время в парах цезия.

Для получения более высокой работы выхода электронов молибденовых катодов ядерных ТЭП на них наносят тонкие ориентированные вольфрамовые покрытия с кристаллографической текстурой, к которым предъявляются важнейшие требования: хорошая адгезия в течение всего ресурса работы аппарата, т.е. более 10000 часов при температуре около 1900 °С, а также

сохранение высокой работы выхода электронов, более 4,9 эВ.

Существуют различные методы, позволяющие осуществить нанесение вольфрама на поверхность деталей: осаждение из газовой фазы, напыление плазменной горелкой и электролиз из расплавленных солей [1].

Выполнение работы

В данной работе рассмотрен способ получения вольфрамового покрытия, толщиной до 100 мкм, на молибденовой подложке электроосаждением из расплавленных солей.

Для проведения экспериментов были использованы поливольфрамат аммония, далее по тексту ПВА, и натрий вольфрамовокислый 2-водный, оба реактива соответствовали квалификации «ЧДА».

В кристаллической структуре $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, присутствовала вода, являющаяся примесью для процесса электролитического осаждения. Экспериментально, при помощи дифференциально термического анализа, было установлено, что при 250 °С происходит полное удаление воды из структуры реактива. Используя полученную информацию, было произведено прокаливание натрия вольфрамовокислого 2-водного в муфельной печи при 250 °С в течение 4 часов. Также термическому воздействию, в течение 5 часов, был подвергнут ПВА, температура процесса – 600 °С. В результате эксперимента был получен триоксид вольфрама, необходимый для получения электролита. В качестве электролита для проведения процесса электро-

литического осаждения вольфрама выступала смесь Na_2WO_4 и WO_3 , в массовом соотношении 10 : 1, соответственно [2].

Для осуществления процесса электролитического осаждения вольфрама был спроектирован электролизер периодического действия. В качестве катода выступал молибденовый стержень, стеклографитовый тигель по совместительству являлся и анодом, и емкостью для загрузки электролита. Электролиз расплава солей проводился под атмосферой аргона при температуре 800 °С. При данных условиях процесса происходит диссоциация Na_2WO_4 в соответствии с уравнением (1):



Образующийся катион натрия под воздействием электрического тока восстанавливается до металла и взаимодействует с триоксидом вольфрама. В результате взаимодействия натрия вытесняет вольфрам из оксида, и высвобожденный вольфрам выделяется на катоде. На аноде выделяется, образующийся в результате реакции замещения, кислород [3].

В ходе проведения данной работы были приобретены практические навыки, позволяющие проводить электроосаждение тугоплавких металлов из расплавов солей. При электролизе смеси натрия вольфрамового кислого и триоксида вольфрама удалось получить вольфрамовое покрытие на молибдене толщиной слоя 70 мкм. Полученные результаты опытов послужат основой для проведения электролитического осаждения вольфрама на трубчатую основу.

Список литературы

1. Емельянов В.С. Молибден в ядерной энергетике. – Москва: Атомиздат, 1977. – 160 с.
2. Молчанов А.М. Электроосаждение вольфрама из расплавленных солей. – Екатеринбург: АНО УЦАО, 2014. – 160 с.
3. Кобяков В.П. // Журнал технической физики, 2002. – №72. – №10. – С. 107–113.

ПРОБЛЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ

А.Ю. Рыбаченко

Научный руководитель – к.х.н., доцент отделения ядерно-топливного цикла В.В. Шагалов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, anjela-ya2013@yandex.ru

В рамках данной работы рассматривались различные методы определения концентрации фосфорной кислоты с дальнейшей целью изучения растворимости фосфатов редкоземельных элементов.

Фосфорная кислота является трехосновной, поэтому ее титрование отличается некоторыми особенностями. С помощью прямого титрования практически можно оттитровать только первые два иона водорода, поскольку значение третьей константы диссоциации кислоты очень мало ($K_3 = 3,6 \cdot 10^{-12}$) [1].

Для того чтобы оттитровать H_3PO_4 как трехосновную кислоту применяли метод обратного титрования. Ион PO_4^{3-} осаждали в виде малорастворимой соли $Ca_3(PO_4)_2$. В качестве осадителя использовали хлорид кальция. Анализируемый раствор фосфорной кислоты титровали 0,1 N гидроксидом натрия с добавкой индикатора фенолфталеина до появления розовой окраски. Далее раствор титровали избытком $CaCl_2$ до выпадения осадка $Ca_3(PO_4)_2$ и затем снова титровали гидроксидом натрия до растворения образовав-

шегося осадка. Опыт повторяли 3 раза. Полученные данные занесены в таблицу 2.

С помощью соответствующих расчетов было установлено, что концентрация исследуемой фосфорной кислоты составляет 9,25 N, а погрешность метода равна 36,86%.

Для потенциометрического титрования H_3PO_4 в качестве электрода сравнения был выбран хлоридсеребряный электрод, а в качестве индикаторного – платиновый. стакан с анализируемой кислотой и соответствующими электродами помещали на магнитную мешалку, титровали 0,1 N раствором NaOH, приливая по 0,5 мл титранта и измеряя потенциал индикаторного электрода. На основании полученных данных была построена кривая титрования в координатах потенциал в мВ E – от объема в мл V_{NaOH} .

Из графика видно только две ступени диссоциации H_3PO_4 и две точки эквивалентности, по которым можно определить, что на первую ступень пошло 13 мл гидроксида натрия, на вторую 14 мл. Третью ступень диссоциации данным способом зафиксировать не удалось.

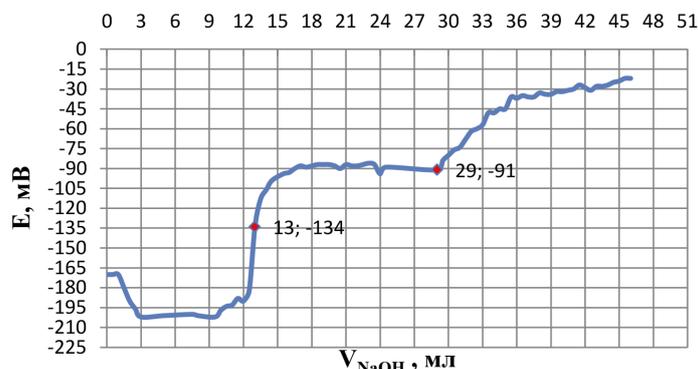
Гравиметрическое определение концентрации H_3PO_4 заключалось в растворении в фосфорной кислоте хлорида бария. Образовавшийся в результате реакции осадок фосфата ба-

Таблица 1. Результаты титрования

№ опыта	V_{NaOH} для титрования кислоты до HPO_4^{2-} , мл	V_{CaCl_2} до образования осадка $Ca_3(PO_4)_2$, мл	V_{NaOH} для титрования третьей ступени кислоты, мл
1	27,3	1,8	0,9
2	27,5	1,8	0,8
3	27,4	1,8	0,9

Таблица 2.

№ опыта	$m(Ba_3(PO_4)_2)$, г	$C_N(H_3PO_4, N)$
1	0,94	9,2
2	0,91	9,2
3	0,96	9,2

Рис. 1. Кривая титрования H_3PO_4

рия $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ отделяли от раствора с помощью фильтра, промывали водой, сушили, помещали в тигель и прокаливали в печи на протяжении 4 часов при температуре 600°C . Масса полученного осадка фосфата бария составила 0,94 г. Кон-

центрации фосфорной кислоты составила 9,2 N. Опыт проводили 3 раза. Погрешность данного определения составила 37,2%.

Полученные результаты приведены в таблице 2.

Список литературы

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Книга 2. – Москва: Химия, 1976. – 480 с.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

И.А. Северенков^{1,2}, Е.В. Устюгова², Т.В. Зайчук²
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.А. Спиридонов¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, ivan-severenkov@mail.ru

²АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»
249031, Россия, Калужская область, г. Обнинск, Киевское шоссе 15, info@technologiya.ru

Развитие новых поколений перспективной авиационно-космической техники и электроники требует разработки и внедрения широкого класса материалов, обладающих улучшенными показателями физико-химических, механических, термических и электрических характеристик [1–2].

Применяемая в настоящее время для изготовления головных антенных обтекателей радиопрозрачная литий- и магнийалюмосиликатная стеклокерамика с хорошим уровнем радиотехнических характеристик, обладает недостаточно высокой, 1100°C , для современных радиотехнических материалов температурой эксплуатации.

В связи с этим большое внимание исследователей привлекают стеклокристаллические материалы на основе стекол в системе $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (SAS) [3]. Однако стекла известных составов нетехнологичны из-за высокой температуры синтеза, более 1600°C , а получаемые из них стеклокерамические материалы не удовлетворяют современным требованиям по диэлектрическим характеристикам.

В настоящей работе предложена модификация одного из базовых составов SAS стекла путем контролируемого введения модифицирующих добавок, не изменяющих фазовый состав стеклокристаллического материала, изучено влияние CaF_2 , V_2O_5 и ZnO на стеклообразование и кристаллизацию стекол стронцийалюмосиликатной системы.

Синтез образцов стекол базового состава и составов с содержанием модифицирующей до-

бавки от 2 до 3 масс.% (таблица 1) выполняли в лабораторных электрических печах при температуре 1560°C с выдержкой 2 часа.

Было установлено, что наилучший провар и однородность имеют составы с добавками CaF_2 и V_2O_5 . При выработке эти стекла имеют наименьшую вязкость и не закристаллизовываются при отливке образцов, тогда как образцы стекол базового состава (без добавок) и с добавкой ZnO имеют частичную поверхностную и объемную кристаллизацию.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены характеристические температуры кристаллизации и установлено, что у всех составов с функциональными добавками наблюдается снижение температуры стеклования (T_g), а также смещение экзотермических пиков (T_k) в область низких температур, в сравнении с базовым составом. Это означает, что при получении из них стеклокристаллического материала, температуры зародышеобразования и температуры кристаллизации основных фаз у стекол большинства модифицированных составов будут ниже, чем у базового состава.

Таким образом, экспериментально показано, что модифицирующие добавки улучшают провар и гомогенизацию стекол стронцийалюмосиликатных составов при технологически приемлемых температурах синтеза, их присутствие в указанных количествах приводит к улучшению кристаллизационной способности.

Таблица 1. Составы экспериментальных стекол

Компоненты	Базовый состав, масс. %	Составы с модифицирующей добавкой, масс. %		
		ZnO	B ₂ O ₃	CaF ₂
SiO ₂	36,8	36,1	35,7	35,7
Al ₂ O ₃	31,3	30,7	30,4	30,4
SrO	22,1	21,7	21,5	21,5
TiO ₂	9,8	9,6	9,5	9,5
ZnO	–	2	–	–
B ₂ O ₃	–	–	3	–
CaF ₂	–	–	–	3

Список литературы

1. Каблов Е.Н. // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. – №1 (34). – С. 3–33.
2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. // *Российский химический журнал*, 2010. – Т. LIV. – №1. – С. 20–24.
3. Уварова Н.Е., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Орлова Л.А., Саркисов П.Д. // *Авиационные материалы и технологии*, 2010. – №1. – С. 16–21.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОСТАВОВ ГИПСОВЫХ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ

В.В. Северенкова, А.А. Анашкина, Д.В. Харитонов
Научный руководитель – к.т.н., профессор Л.И. Сычева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, severenkova.valeriya@gmail.com

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»
249031, Россия, Калужская область, г. Обнинск, Киевское шоссе 15, info@technologiya.ru

Несмотря на многообразие методов получения изделий, в керамической промышленности наиболее распространенным способом остается шликерное литье в пористые гипсовые формы. Однако опыт показывает, что при проведении формований керамических заготовок в гипсовых формах происходит достаточно быстрое ухудшение состояния активной поверхности в процессе эксплуатации, это сказывается на качестве продукта. Кроме того, гипсовые формы имеют низкий срок службы и требуют частой перегипсовки [1].

Добиться улучшения свойств пористых форм представляется возможным путем смешивания различных модификаций гипсовых вяжущих. Помимо этого, одним из эффективных способов контроля свойств вяжущих считается введение в их состав различного рода добавок [2].

Целью данной работы является исследование свойств вяжущих на основе сульфата кальция, полученных смешением α - и β -модифи-

каций полугидрата, а также изучение влияния модифицирующих добавок на свойства гипсовых смесей.

В работе использовали высокопрочный гипс производства ЗАО «Самарский гипсовый комбинат» и строительный гипс производства ООО «Пешеланский гипсовый завод». В качестве модифицирующих добавок были выбраны пластификаторы: на меламинформальдегидной основе – Melment F 15 G, на поликарбоксилатной основе – Melflux 5581 F, Sika ViscoCrete G2.

В ходе работы были получены гипсовые смеси с различным соотношением α - и β -полугидратов сульфата кальция, изучены их технологические и физико-механические свойства. Результаты испытаний представлены в таблице 1. Предел прочности при сжатии образцов-балочек определяли через 2 ч после смешивания вяжущего с водой.

Повышение количества β -полугидрата в составе гипсовой формовочной смеси приводит к ускорению схватывания материала, что является

нежелательным, так как при использовании быстрохватывающейся смеси появляется вероятность не успеть заполнить крупногабаритную форму. Для того, чтобы увеличить сроки схватывания, повысить пластичность гипсовой смеси и прочность образцов, в её состав вводили пластифицирующие добавки.

Оптимальным составом выбрана смесь 60% α -ПГ + 40% β -ПГ, так как при данном соотношении полугидратов разной модификации наблю-

дается одновременно высокая прочность, пористость и водопоглощение образцов.

Оценка влияния добавок-пластификаторов на свойства гипсовой формовочной смеси состава 60% α -ПГ и 40% β -ПГ показала, что более выраженный замедляющий эффект наблюдается у добавок на поликарбоксилатной основе – Melflux 5581 F и Sika ViscoCrete G2. При этом прочность образцов из смешанного вяжущего в присутствии пластифицирующих добавок повышается на 10–15%.

Таблица 1. Свойства гипсовых смесей

Состав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии, МПа	Пористость, %	Водопоглощение, %
		начало	конец			
α -ПГ	39	9,5	14	16,1	24,8	16,3
90% α + 10% β	41	8	12	14,7	25,1	17,0
80% α + 20% β	42	7,5	11,5	14,0	25,5	18,5
70% α + 30% β	43	7,5	11,5	13,5	27,0	19,8
60% α + 40% β	44	7	11,5	12,3	27,8	20,5
50% α + 50% β	45	6,5	11,5	11,6	28,7	21,1
40% α + 60% β	47	6,5	11	10,2	29,2	22,0
30% α + 70% β	50	6,5	10,5	8,6	29,7	22,5
20% α + 80% β	52	6	10,5	8,4	30,9	23,4
10% α + 90% β	54	6	11	8,3	31,7	25,0
β -ПГ	60	6	11	5,6	33,1	27,0

Список литературы

1. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Анашкина А.А. // *Новые огнеупоры*, 2010. – №2. – С. 30–38.
2. Ферронская А.В. *Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): справочник*. – М.: АСВ, 2004. – 488 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПОР СТЕКЛОКОМПОЗИТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРАЙНЕВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

В.И. Семенова

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

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

Электромагнитные волны крайневисокой частоты (30–300 ГГц) характеризуются миллиметровой длиной волны (10 мм–1 мм) (рис. 1). Волны КВЧ применяются для исследования объектов и передачи сигналов на небольшом расстоянии (сотни метров). В последние годы данный диапазон частот осваивается для вне-

дрения 5G поколения связи [1]. Взаимодействие данного излучения с композиционными радиопоглощающими материалами малоизучено и практически интересно. В работе рассмотрены закономерности поглощения излучения КВЧ пористым стеклокомпозитом со средним размером сферических пор порядка 3 мм.

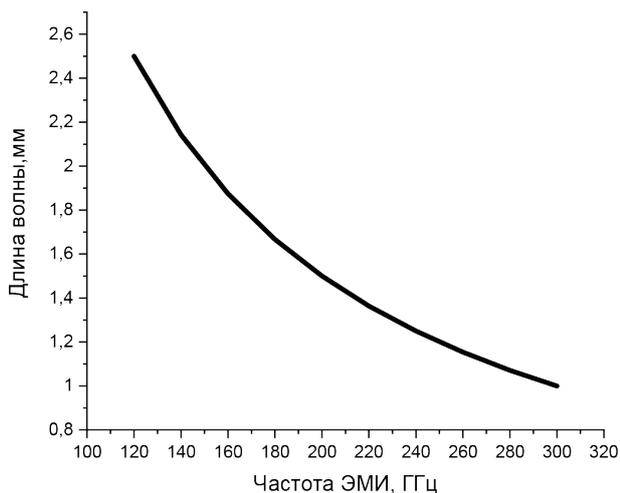


Рис. 1. Зависимость длины электромагнитной волны КВЧ от частоты

Электромагнитные волны при взаимодействии с пористой структурой, состоящей из пор и межпоровых перегородок, претерпевают изменения в виде поверхностного и внутреннего преломления и отражения [2]. Размер пор должен коррелировать с длиной электромагнитной волны и обеспечивать минимальное несоответствие импеданса. Если размер пор превышает длину волны, то их взаимодействие будет минимальным. Если размер пор значительно меньше – электромагнитное излучение будет отражаться в большей степени.

Рассмотрим взаимодействие ЭМИ на примере стеклокомпозита со средним размером пор 1,2 и 3,1 мм (рис. 2). Так, в диапазоне частот 120–180 ГГц эффективное взаимодействие с излучением будет обеспечивать материал с размером пор 2–3 мм. Для диапазона частот от 180–240 ГГц предпочтителен размер пор составляет от 1,2–1,6 мм. Согласно результатам измерения коэффициентов поглощения, отражения и прохождения электромагнитного излучения на частоте 120 ГГц образец с размером пор 1,2 мм обеспечивает поглощение излучения на уровне 74%, а образец с размером пор 3,1 мм порядка 89%. На частоте 240 ГГц зависимость сохраняется, хотя и с незначительной разницей (97 и 92% соответственно).

Теоретически и экспериментально установлено, что размер пор является управляемым параметром для снижения интенсивности ЭМИ. Пористый стеклокомпозит со сферическими порами размером до 3 мм, выступает эффективным радиопоглощающим материалом в диапазоне крайневысоких миллиметровых частот 120–250 ГГц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90099.

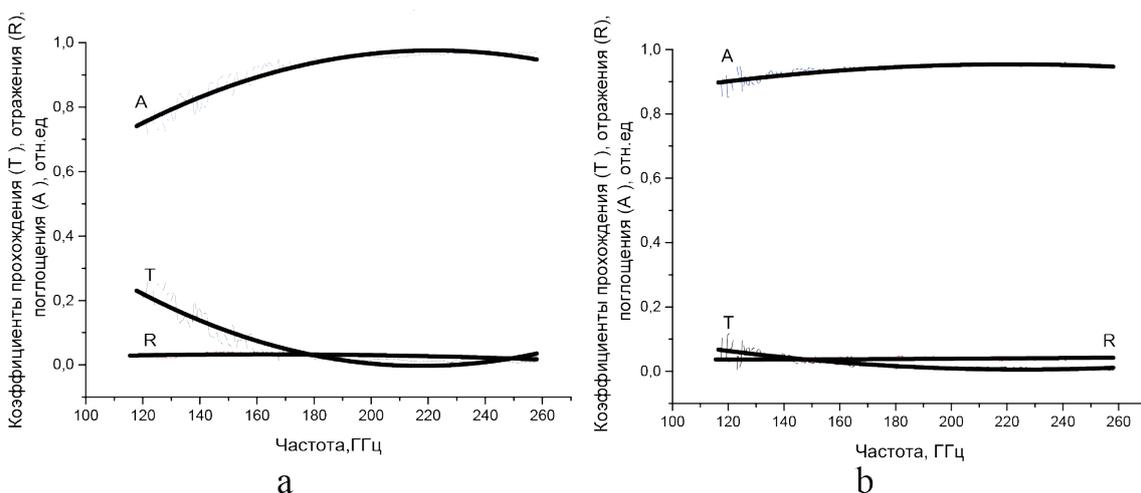


Рис. 2. Зависимость коэффициентов поглощения (A), отражения (R) и прохождения (T) ЭМИ от частоты для пористого стеклокомпозита со средним размером пор на поверхности: а – 1,2 мм; б – 3,1 мм

Список литературы

1. *Chávez-Santiago R, Szydelko M, Kliks A. // Wireless Personal Communications, 2015. – Vol. 83. – №3. – P. 1617–1642.*
2. *Короленко А.В. // Электронный журнал. Автоматика. Автоматизация. Электротехнические комплексы и системы, 2004. – №2(14). – С. 37–45.*

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНИЛНИТРАТА ТРИБУТИЛФОСФАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСАЛИВАТЕЛЕЙ

З.С. Сидорова, В.А. Карелин

Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ В.А. Карелин

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

Методы экстракционной очистки урановых растворов являются основными при извлечении урана из многокомпонентных систем. Сравнительная простота технологии и высокая селективность являются неоспоримыми преимуществами экстракции перед другими методами.

В процессе экстракционного разделения целевые компоненты, например уранилнитрат, экстрагируются из водной фазы в органическую, а примеси остаются в водной фазе [1]. Однако некоторые элементы вместе с ураном в процессе экстракции могут переходить в органический растворитель и загрязнять как органическую фазу, так и урановый продукт, выделяющийся в процессе реэкстракции [2].

Одним из способов устранения этого недостатка является применение высаливателей – веществ непосредственно не участвующих в экстракционном процессе, но значительно изменяющих коэффициенты распределения основного компонента и примесей [3].

Выделение урана в органическую фазу (ОФ) без высаливателя проводили в двукратном избытке водной фазы (ВФ). В этом процессе контактировали 5 мл 20% раствора уранил-нитрата и 2,5 мл 30% раствора ТБФ в бензине галоша в течение трех минут. После расслаивания фаз, верхний органический слой отделяли от ВФ. Из водной фазы пипеткой в мерную пробирку отбирали 2 мл раствора на анализ.

Аналогично экстрагировали нитрат уранила в присутствии высаливателей – 40% раствора $Al(NO_3)_3$ и 40% $Ca(NO_3)_2$. Для этого приготавливали растворы, содержащие 2, 4 и 6 мл высаливателей.

Концентрацию урана в ВФ определяли по стандартной титриметрической методике с ванадатом аммония.

Результаты экстракционного извлечения урана без высаливателя приведены в табл. 1, при использовании в качестве высаливателя 40% $Al(NO_3)_3$ – в табл. 2 и с 40% $Ca(NO_3)_2$ – в табл. 3.

Показано, что при использовании высаливателей в водной фазе концентрация уранилнитрата значительно меньше, чем при использо-

Таблица 1. Экспериментальные данные после экстракции $UO(NO_3)_2$ 30% ТБФ без высаливателя

№ опыта	$V_{\text{титр.}}$, мл
1	33,6
2	31,6
3	33,5

Таблица 2. Экспериментальные данные после экстракции $UO(NO_3)_2$ 30% ТБФ и 40% $Al(NO_3)_3$

№ опыта	$V_{\text{высал.}}$, мл	$V_{\text{титр.}}$, мл
1	2	0,8
2	4	0,5
3	6	0,1

Таблица 3. Экспериментальные данные после экстракции $UO(NO_3)_2$ 20% ТБФ и 40% $Ca(NO_3)_2$

№ опыта	$V_{\text{высал.}}$, мл	$V_{\text{титр.}}$, мл
1	2	21,1
2	4	16,7
3	6	9,8

вании высаливателя. Необходимо отметить, что высаливающая способность возрастает по мере уменьшения радиуса катиона высаливателя и увеличения его заряда.

Исследовано влияние уменьшения концентрации ТБФ на степень выделения уранилнитрата в ОФ. Установлено, что при использовании

нитратов двухвалентных металлов, например $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, их высаливающая способность падает.

Установлено, что высаливающая способность растет по мере уменьшения радиуса катиона и увеличения его заряда. Таким образом нитрат алюминия является наилучшим высаливателем по сравнению с нитратом кальция.

Список литературы

1. Громов Б.В., Савельева В.И., Шевченко В.Б. *Химическая технология облученного ядерного топлива*. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 352 с.
2. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. *Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива*. – М.: Атомэнергоиздат, 2006 г. – 576 с.
3. Колбягин Н.П., Сергиевский В.В., Яковлев Г.Н. *Химическая переработка облученного ядерного топлива*. – М.: МИИМ, 1991 – 52 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.С. Синько, Д.В. Мартемьянов

Научный руководитель – к.х.н., доцент отделения ядерно-топливного цикла С.П. Журавков

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

Одними из наиболее вредных и опасных видов примесей в водных средах являются химические загрязнители [1]. Тяжелые металлы занимают особое положение среди наиважнейших химических веществ, загрязняющих гидросферу. Эти металлы и некоторые их соединения отлично растворяются в воде, а так же взаимодействуют с ферментами в организме человека, подавляют их активность [2]. Присутствие тяжелых металлов в человеческом теле по медицинским сведениям влечет за собой снижение иммунитета и риск тяжелых заболеваний.

Для очищения сточных вод, имеющих в своем составе тяжелые металлы, в основном используют мембранные, электрохимические, биохимические, реагентные и сорбционные методы. Одним в числе самых применяемых и эффективных способов очищения воды от тяжелых металлов является сорбционный метод. Поэтому важной задачей является сравнительное исследование известных сорбентов на эффективность извлечения ими ионов тяжелых металлов из воды.

В рамках данной работы проводились исследования сорбционной активности трех фракций глауконита с размером частиц: <0,1 мм; 0,5–1 мм; 1,5–2,5 мм. С помощью метода тепло-

вой десорбции азота проводилось определение величины удельных объема и поверхности пор. Так же производились сорбционные испытания на удаление из модельного раствора ионов Fe(III). Данный раствор готовился на дистиллированной воде при использовании FeCl_3 (хлорид железа) с исходной концентрацией 10,12 мг/дм³. Использовали соотношение – на 100 см³ модельного раствора 1 г образца глауконита с различным фракционным составом, и далее раствор отправлялся на перемешивание в магнитной мешалке и отделение фильтрата от сорбента.

Данные величины, а именно удельная поверхность и удельный объем пор глауконита представлены в таблице 1.

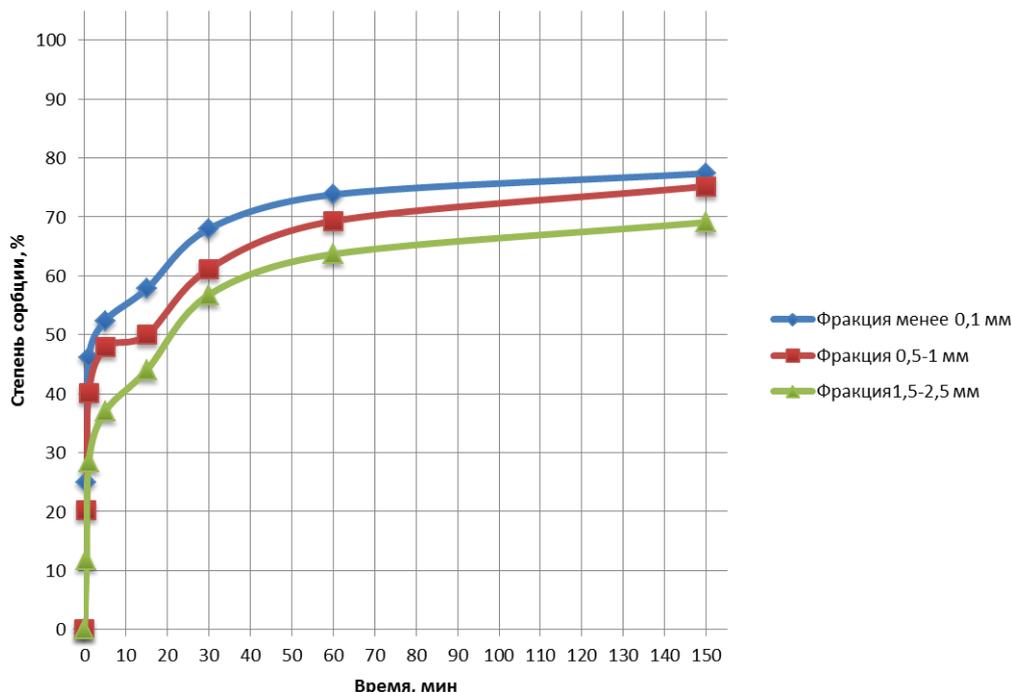
Из данных, представленных в таблице 1, видно, что измельчение образца глауконита приводит к увеличению его физико-химических свойств.

Результаты анализа сорбционных характеристик представлены на рисунке 1.

На основании проделанной работы показана существенная возможность очищения воды минералом глауконитом от ионов Fe(III). Лучший результат показал образец глауконита (фракция менее 0,1 мм) на извлечение ионов Fe(III) из модельного раствора.

Таблица 1. Физико-химические свойства

Образец	Размеры частиц, мм	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объём пор, см ³ /г
Глауконит	Менее 0,1	47,2	0,019
	0,5–1	39,6	0,017
	1,5–2,5	30,4	0,012

**Рис. 1.** Определение степени сорбции ионов Fe(III) из модельного раствора с помощью исследуемых образцов глауконита

Список литературы

1. Тягунова Г.В. Экология: учебник / под редакцией Ю.Г. Ярошенко. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 300 с.
2. Беляев Р.А. // Водоснабжение и санитарная техника. – М.: Издательство, 1999. – 246 с.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПТИЦЕПРОИЗВОДСТВА

А.В. Ситко, Ю.А. Машукова, М.А. Пономарева
 Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Черемисина
 ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»
 Россия, 21 линия В.О., 45

На современном этапе функционирования металлургических, химических и других промышленных производств актуальной задачей является уменьшение содержания катионов металлов до значений норм ПДК в сточных водах. Это необходимо, прежде всего, для уменьшения негативного влияния на окружающую среду. В

первую очередь это относится к тяжёлым металлам. Основным методом, который является применимым для решения этой задачи, может служить использование сорбции на различных активных углях и углях биологического происхождения [1–2]. В роли перспективного сорбционного материала может выступать уголь био-

логического происхождения на основе отходов птицепроизводства, полученный термической газификацией просушенного куриного помета в среде кислорода [3].

В работе были проведены исследования сорбционных и термодинамических свойств органического материала биологического происхождения, полученного из отходов птицефабрики, установлены значения удельной поверхности, пористости, массовая доля влажности, значения истинной и насыпной плотности, определен химический, элементный, фракционный (гранулометрический) и фазовый состав. По полученным данным сделан вывод о том, что применение нового органического материала биологического происхождения на основе отходов птицепроизводства в качестве сорбента для очистки сточных вод от катионов таких тяжёлых металлов, как ртуть (II), марганец (II), железо (III) и свинец (II), является перспективным. В результате исследований получено оптимальное значение pH, которое составляет не менее 2, что связано с тем, что при более низких значениях происходит разрушение материала (биоугля).

Перед проведением сорбционных исследований биоуголь промывали дистиллированной водой до значения нейтральной среды промывного раствора.

В результате исследования нового сорбента (фракция > 1 мм) его удельная поверхность составила и $49,76 \pm 2,49 \text{ м}^2/\text{г}$.

Значение пористости составило $18,03 \pm 0,90 \text{ \AA}$.

Массовая доля влажности составила 3,5%.

Значение истинной плотности составило $2,007 \text{ г/см}^3$, а значение насыпной плотности $703,786 \text{ кг/м}^3$.

По данным гранулометрического (фракционного) состава установлено, что в образце преобладают мелкие и средние частицы крупностью от 2 до $0,25 \text{ мм}$ (промытый материал).

В результате химического и элементного состава было выявлено, что количество общего углерода в образце составило 26,5% и неорганического углерода 3,54%.

Фазовый анализ показал, что основными кристаллическими фазами в составе органического материала являются CaCO_3 , KCl , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В результате исследования процесса сорбции Mn^{2+} в статических условиях ($t:j=100$ ($0,2 \text{ г} : 20 \text{ мл}$), $\text{pH} \approx 2$, время контакта 2 часа, фракция > 1 мм) получены следующие термодинамические и сорбционные характеристики: полная ёмкость $\Gamma_{\infty} = 0,204 \pm 0,001 \text{ моль/кг}$; константа ионообменного равновесия $K = 175,05 \pm 8,7$ и энергия Гиббса ионного обмена $\Delta G_{298}^0 = -43,35 \pm 2,2 \text{ кДж/моль}$.

Исследования сорбции катионов свинца Pb^{2+} , ртути Hg^{2+} , железа Fe^{3+} и также марганца Mn^{2+} проводились в динамических условиях (скорость элюирования $0,5 \text{ об/мин}$, фракция > 1 мм). Поглощение катионов Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} происходит вследствие механического удерживания осадка (малорастворимого соединения металлов) в зернах органического материала.

Значения полной динамической ёмкости для металлов составило: $0,99 \pm 0,05$; $0,35 \pm 0,02$; $0,41 \pm 0,02 \text{ моль/кг}$ для свинца, ртути и железа, соответственно. Значение полной динамической ёмкости для марганца $0,19 \pm 0,01 \text{ моль/кг}$.

Список литературы

1. Gao J., Liu Y., Li X., Yang M., Wang J., Chen Y. *A promising and cost-effective biochar adsorbent derived from jujube pit for the removal of Pb(II) from aqueous solution // Scientific Reports, 2020. – Vol. 10. – №1. – Номер статьи 7473.*
2. Teng D., Zhang B., Xu G., Wang B., Mao K., Wang J., Sun J., Feng X., Yang Z., Zhang H. *Efficient removal of Cd(II) from aqueous solution by pinecone biochar: Sorption performance and governing mechanisms // Environmental Pollution, 2020. – Vol. 265. – Номер статьи 115001.*
3. Batool S., Idrees M., Hussain Q., Kong J. *Adsorption of copper(II) by using derived-farmyard and poultry manure biochars: Efficiency and mechanism // Chemical Physics Letters, 2017. – Vol. 689. – P. 190–198*

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ЖИДКОСТЕКЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ

К.В. Скирдин

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, skirlin.kirill@mail.ru

На сегодняшний день разработано значительное количество стеклокомпозиатов на основе жидкого стекла с различными физико-механическими свойствами [1]. Важными достоинствами композиатов являются негорючесть и экологическая безопасность, что обусловлено неорганической природой материалов. В тоже время при использовании композиатов, полученных на основе жидкого стекла, в некоторых случаях необходимо повышать водостойкость материалов. Данное свойство напрямую связано с процессом отверждения жидкостекляной композиции. В работе рассматривается пористый стеклокомпозит, который может найти применение в качестве теплоизолятора, радио- и звукопоглотителя.

Цель работы – повысить водостойкость пористого стеклокомпозита, полученного по низкотемпературной технологии из жидкостекляной композиции.

Пористый стеклокомпозит получали при температурах до 100 °С из композиции, состоящей из жидкого стекла, порошка стеклобоя и алюминиевой пудры. Технология получения описаны в работе [2]. Известен широкий спектр отверждающих жидкое стекло веществ [3]. В ряду отвердителей оксидов металлов II группы Mg–Ca–Zn–Sr–Cd–Ba прочность отвержденного жидкого стекла увеличивается, коррелируя с увеличением атомной массы. Для повышения водостойкости опробован вариант дополнительного введения в композицию оксида цинка, как нетоксичного вещества с высокой атомной массой.

Содержание отвердителя ZnO варьировалось в пределах 0–10 мас.%. При более высоком содержании оксида цинка процесс вспенивания системы снижается и материал имеет слабо пористую неравномерную структуру. Оценка водостойкости стеклокомпозита проводилась согласно методике ГОСТ 10134.1-2017 «Стекло и изделия из

него. Методы определения химической стойкости. Определение водостойкости при температуре 98 °С».

По полученным результатам установлено снижение количества объема HCl израсходованного на титрование порошков композиатов с увеличением содержания оксида цинка (рисунок 1). Согласно классификации стекол по химической устойчивости материал без добавления оксида цинка относится к пятому гидролитическому классу. При содержании в составе композита оксида цинка в количестве 10% класс повышается до четвертого. С целью повышения гидролитического класса изменен режим отверждения пористого стеклокомпозита, а именно увеличена температура его термообработки до 230 °С в течении 3-х часов. Это позволило снизить количество кислоты, идущей на титрование, т.е. увеличить водостойкость материала.

В результате полученных экспериментальных данных установлено, что для повышения водостойкости пористого стеклокомпозита, синтезируемого из жидкостекляной композиции, необходимо скорректировать состав дополнительным введением оксида цинка в количестве 10% от жидкого стекла и проводить термообработку материала при температуре 230 °С.

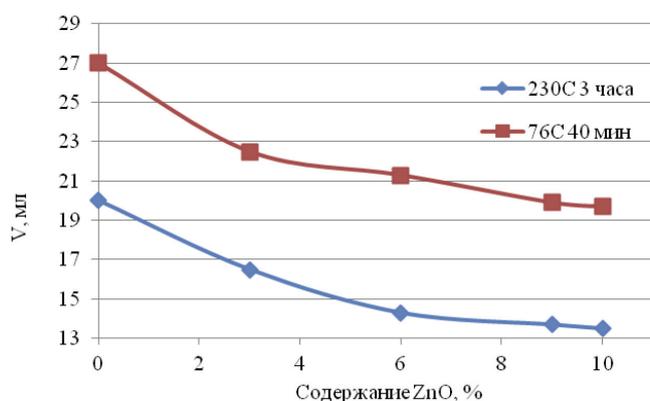


Рис. 1. Зависимость объема HCl израсходованного на титрование от содержания в составе композита оксида цинка

Список литературы

1. Марков С.В., Завалишин Е.В., Юнкевич А.В. Физико-механические свойства композитов на основе жидкого стекла для зданий и сооружений // Вестник МГСУ, 2015. – №7. – 69–78 с.
2. Semenova V.I., V.A. Kutugin, O.V. Kazmina. Synthesis and properties of silicon-carbide-modified porous glass composite // Glass and Ceramics, 2020. – №77. – 127–134 с.
3. Малявский Н.И., Зверева В.В. Кальций-силикатные отвердители жидкого стекла для получения водостойких щелочносиликатных утеплителей // Интернет-вестник ВолгГАСУ, 2015. – Вып. 2(38). – С. 5.

РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ НОВОГО ПОДХОДА К ПОЛУЧЕНИЮ И ПРИМЕНЕНИЮ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Е.А. Сюккалова, Н.Д. Демидова, А.В. Садецкая, М.Г. Осмоловский, Н.П. Бобрышева, М.А. Вознесенский, О.М. Осмоловская

Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры ОиНХ Института Химии СПбГУ Н.П. Бобрышева

Санкт-Петербургский государственный университет

199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, evgenia.syukkalova@gmail.com

Гидроксиапатит является основным минеральным компонентом костных тканей живых организмов. Синтетические аналоги природного материала находят широкое применение в биотехнологии, биомедицине, инженерии костных тканей и косметологии.

Обладая высокой удельной поверхностью, материалы на основе гидроксиапатита могут использоваться как эффективные сорбенты для биологических молекул. Новым трендом в косметологии и пищевой индустрии сегодня является использование неорганических компонентов, в частности, наночастиц гидроксиапатита, как стабилизаторов эмульсий. Для улучшения функциональных свойств стабилизаторов на основе наночастиц проводят модификацию их поверхности веществами, имеющими средство к стабилизируемой среде.

Цель настоящей работы – создание неорганических материалов на основе наночастиц гидроксиапатита с различным составом поверхности, выступающих в качестве стабилизирующих компонентов при создании эмульсий типа «масло в воде».

Частицы гидроксиапатита с модифицированной поверхностью получали методом осаждения в присутствии кэппирующих агентов, их морфологические параметры были охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, БЭТ, ДСР. Полученные наночастицы име-

ли стержнеобразную форму, их размеры составляли 8–15 нм в толщину и 26–48 нм в длину.

В качестве кэппирующих агентов использованы салициловая, винная, янтарная кислоты, пирокатехин и 1,10-фенантролин. Такой набор агентов обусловлен наличием в молекулах различного соотношения гидрофильных/гидрофобных участков [1]. Известно, что на эффективность стабилизации эмульсий наночастицами влияет то, как наночастицы взаимодействуют с дисперсной фазой находясь на границе раздела фаз, что приводит к уменьшению поверхностной энергии капель и увеличению стабильности эмульсий. В свою очередь эффективность взаимодействия наночастиц с поверхностью дисперсной фазы зависит от таких факторов как состав поверхности наночастиц – средство наночастиц к дисперсной фазе, контактный угол – угол смачивания (считается, что значение этого параметра в диапазоне 15–90 градусов приводит к успешной стабилизации эмульсий типа «масло-вода»), заряд поверхности – электростатическое взаимодействие, а также рН среды. Именно эти параметры стали ключевыми при изучении стабильности образуемых эмульсий с использованием наночастиц гидроксиапатита, выступающих в качестве стабилизатора.

На первом этапе было изучено влияние рН водной фазы на стабильность свежеприготовленных эмульсий (кислая, нейтральная и щелочная среды) и показано, что нейтральная среда

является более предпочтительной для формирования стабильных эмульсий с использованием всех образцов как стабилизаторов.

На втором этапе было изучено влияние состава поверхности наночастиц на стабильность эмульсий. Было показано, что дзета-потенциал полученных нами образцов изменяется от -4 до -35 эВ, а угол смачивания – от 12 до 53 градусов. Полученные данные о поведении свежеприготовленных суспензий указывают на то, что оба этих фактора оказывают значительное влияние на процесс стабилизации, и только их подходящее сочетание позволяет получать системы с оптимальными характеристиками.

По результатам первых двух этапов в качестве объекта исследования были выбраны наночастицы, полученные в присутствии салициловой кислоты.

Список литературы

1. S.V. Kotelnikova, V.V. Suslonov, M.A. Voznesenskiy, N.P. Bobrysheva, M.G. Osmolowsky, F. Rajabi, O.M. Osmolovskaya. *Effect of capping agents on Co polyol particles morphology, mag-*

На третьем этапе были изучены зависимости стабильности свежеприготовленных эмульсий от массового соотношения стабилизатор : масло : вода и определены условия получения эмульсий, поведение которых остается неизменным в течение более чем полугода.

Таким образом показано, что наночастицы гидроксипатита могут быть успешно использованы в качестве перспективных неорганических стабилизаторов эмульсий типа «масло-вода».

Авторы работы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в том числе ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

netic and catalytic properties. Mater. Chem. Phys., 2019. – 223. – P. 745–750. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.046>.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА PMo(V) -КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГПК СТРУКТУРЫ КЕГГИНА

В.В. Тимошкина, Н.В. Точилин, С.В. Юдинцев, Н.А. Виноградов,
С.П. Веревкин, Ал.А. Пимерзин

*Самарский государственный технический университет
Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, timoshkina.vv@samgtu.ru*

Гидроочистка является одним из наиболее важных процессов в современной нефтяной промышленности. В связи с ужесточением экологических требований, предъявляемым к моторным топливам, необходимо постоянно оптимизировать процесс гидроочистки, и основным направлением является совершенствование катализаторов.

Традиционный катализатор гидроочистки включает в свой состав оксиды Co(Ni) и Mo(W) , нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На эффективность катализаторов могут оказывать: тип носителя, вид и содержание основного активного компонента, наличие промоторов и модификаторов, хелатирующие добавки, способ приготовления, условия активации и др. [1].

Модифицирование носителя путем обработки поверхности или введения в состав дополнительных компонентов позволяет модифицировать его свойства и влиять на механизм формирования активной фазы катализаторов. При нанесении на поверхность оксида алюминия какого-либо покрытия изменяется изоэлектрическая точка. При контакте пропиточного раствора с поверхностью носителя образуется заряд, который может влиять на структуру и стабильность прекурсоров активной фазы [2]. Если изоэлектрическая точка носителя будет близка к рН пропиточного раствора, то можно ожидать меньшего изменения состава раствора, что должно положительно сказаться на каталитической активности катализаторов.

В рамках работы были определены изоэлектрические точки модифицированных носителей. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Изоэлектрические точки модифицированных форм оксида алюминия

№	Модификатор	Изоэлектрическая точка	Δ
1	–	7,15	
2	Диэтиленгликоль	8,03	+0,88
3	Полиэтиленгликоль	7,61	+0,46
4	Тиогликолевая кислота	7,44	+0,29
5	Лимонная кислота	3,51	-3,64

Из таблицы видно, что образцы носители 2–4, имеют большее значение изоэлектрической точки, чем немодифицированный оксид. Эти носители могут быть рекомендованы для использования с пропиточными растворами с щелочным рН. Оксид алюминия, модифицированный лимонной кислотой, характеризуется изоэлектрической точкой 3,51 и может быть рекомендован для применения с пропиточными растворами с кислотным рН.

Известно что, добавление небольших количеств ванадия в состав катализаторов гидроо-

чистки увеличивает их активность [3], поэтому целью данного исследования является изучение катализаторов, приготовленных с использованием гетерополикислот (ГПК) структуры Кеггина на основе Мо, состава: $(H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40})$; $x=0, 1, 2, 3$) в качестве предшественников.

Серия V-содержащих ГПК была приготовлена по методу, описанному в [4]. Структуру синтезированных ГПК подтверждали методом ИК-спектроскопии.

На рис. 1 представлены ИК-спектры синтезированных РМoV-ГПК в области скелетных колебаний. ИК-полосы в серии полученных ГПК при увеличении числа атомов V в молекуле смещаются в сторону меньших волновых чисел, что указывает на включении V в структуру ГПК.

Растворы приготовленных прекурсоров характеризуются кислотным рН, поэтому особый интерес представляет влияние изоэлектрической точки носителя на каталитические свойства приготовленных катализаторов. Данный вопрос является актуальным продолжением представленного исследования.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038, и Российского научного фонда, проект № 19-79-00293.

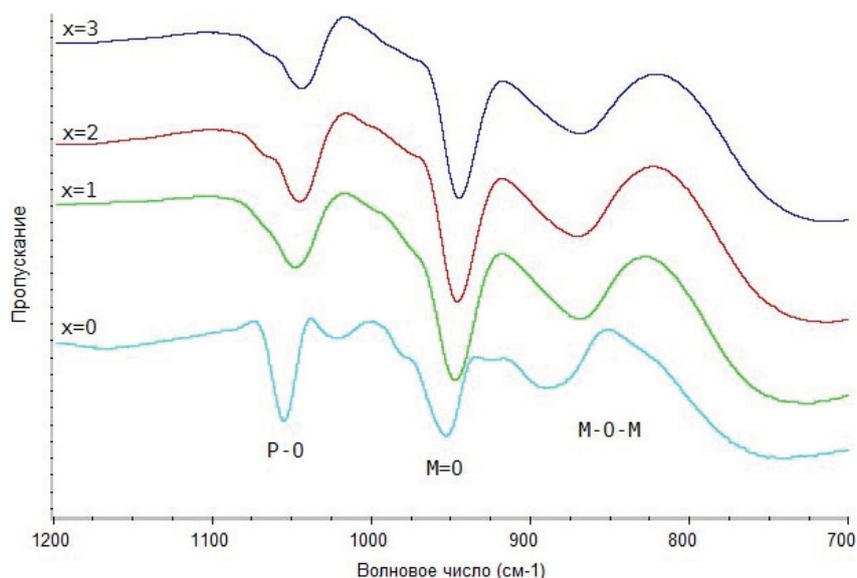


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ГПК

Список литературы

1. Weng X., Cao L., Zhang G., Chen F., Zhao L., Zhang Y., Gao J., Xu C. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020. – V. 59. – №49. – P. 21261–21274.
2. Стайлз, Элвин Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
3. Puello-Polo E., Pájaro Y., Márquez E. // *Catalysts*, 2020. – V. 10, – №8. – P. 1–19.
4. Tsigdinos G.A., Hallada C.J. // *Inorg. Chem.*, 1968. – V. 7. – №3. – P. 437–441.

БЛИЗКИЕ К СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ КРИСТАЛЛЫ LiNbO_3 :В КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Р.А. Титов, Н.В. Сидоров

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор, г.н.с. Н.В. Сидоров

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
ФИЦ КНЦ РАН

184209, Россия, г. Апатиты, Мурманской обл., ул. Академгородок, 26а, r.titov@ksc.ru

Нелинейно-оптический кристалл ниобата лития (LiNbO_3) является хорошо востребованным функциональным материалом электронной техники, что обусловлено успехами в оптимизации состояния его вторичной структуры и практически значимых физических характеристик. Для практического применения в качестве функциональных нелинейно-оптических материалов электронной техники актуальны монокристаллы стехиометрического ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $R=\text{Li}/\text{Nb}=1$) и близкого к нему составов. Выращивание кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, в отличие от кристаллов конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $R=0,946$), сильно осложняется особенностями диаграммы состояния $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ в пределах фазы ниобата лития. Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ выращивают из расплава, содержащего 58,6 мол. % Li_2O . Не смотря на то, что такие кристаллы обладают гораздо меньшей величиной коэффциентного поля по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ($\sim 2,5$ и $\sim 23,0$ кВ/см), они характеризуются высокой неоднородностью состава вдоль оси роста, что делает их непригодными для использования в качестве функциональных нелинейно-оптических материалов электронной техники.

В последние годы развивается абсолютно новый подход, заключающийся в применении V_2O_3 в качестве флюса при выращивании близких к стехиометрическим кристаллов LiNbO_3 :В из расплава конгруэнтного состава [1, 2]. Применение флюса V_2O_3 позволяет осуществить комплексное воздействие на систему кристалл-расплав. Во-первых, как сильный ком-

плексообразователь, бор определенным образом структурирует расплав и связывает в процессе комплексобразования избыточный в расплаве конгруэнтного состава ниобий, приближая по величине друг к другу эффективные коэффициенты распределения Li и Nb. Приближение величины R кристаллов LiNbO_3 :В (0,55, 0,69 и 0,83 мол. % V_2O_3 в шихте) к 1 подтверждают данные ИК-спектроскопии поглощения, согласно которым R для исследованных кристаллов принимает значения 0,967, 0,977 и 0,970, соответственно. Уменьшение ширины линий в спектрах КРС с частотами 254, 274 и 880 см^{-1} , соответствующих внутритроэдрическим колебаниям катионов (Nb и Li) и валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров вдоль полярной оси кристалла в мостике Me–O–Me (Me – Li, Nb) исследуемых кристаллов по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ указывает на повышенное упорядочение в них структурных единиц катионной подрешётки. Во-вторых, на этапе выращивания бор и борпроизводные косвенно понижают эффект фоторефракции в кристалле LiNbO_3 :В путём снижения концентрации катионов примесных металлов в расплаве. Для теоретического подтверждения данной гипотезы был произведён расчёт изобарно-изотермического потенциала образования ряда боратов ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7 , $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, PbB_2O_4) в удовлетворяющем температурном интервале применимости уравнений истинной теплоёмкости с учётом фазовых переходов участников реакций согласно

методике, изложенной в [3]. Значение изменения энергии Гиббса для всех рассматриваемых реакций до $T=1500$ К много меньше нуля (от $-234,669$ до $-39,873$ кДж/моль, соответственно). В-третьих, обладая маленьким ионным радиусом ($0,15$ Å для V^{3+} (III)), катионы бора в следовых количествах ($\approx 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %) локализуются в гранях вакантных тетраэдрических пустот в составе группы $[BO_3]^{3-}$, тем самым снижают концентрацию дефектов NbLi в рассматриваемом фрагменте структуры кристалла [2]. Концентрация дефектов NbLi, рассчитанная из спектров ИК-поглощения кристаллов $LiNbO_3$ конг

и $LiNbO_3$:B равна $0,976$, $0,553$, $0,385$ и $0,503$ мол. %, соответственно.

Таким образом, использование неметаллического элемента бора для оптимизации физических характеристик кристалла $LiNbO_3$, оказывающего многофакторное воздействие на расплав, структурные особенности и оптические свойства монокристаллов $LiNbO_3$:B, позволяет получать кристаллы, по упорядочению катионной подрешётки приближающиеся к кристаллам $LiNbO_3$ стех, а по оптическим характеристикам не уступающие $LiNbO_3$ конг.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90025).

Список литературы

1. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н. // Журн. техн. физ., 2020. – Т. 90. – №4. – С. 652–659.
2. Сидоров Н.В., Титов Р.А., Воскресенский В.М., Палатников М.Н. // Журн. структ. химии, 2021. – Т. 62. – №2. – С. 235–243.
3. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: АТОМИЗДАТ, 1971. – 240 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИСПЕРСНЫЕ МЕТАЛЛЫ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Д.Г. Токмакова¹, Ю.С. Приходько¹, А.В. Мостовщиков^{1,2}, И.С. Егоров², И.В. Лаптев¹

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 40, dashytka.tokmakova@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Металлические порошки всегда играли важную роль в развитии технологий, поскольку они позволяли получать новые материалы и продукты, которые не могут быть изготовлены с использованием традиционных технологий. В последние десятилетия они использовались для создания принципиально новых материалов с микрокристаллическими, наноразмерными и аморфными структурами. Значительно улучшить физические, механические и функциональные свойства изделия позволяет их уникальная структура [1]. Микро- и нанопорошки железа и алюминия на самом деле стали более широко использоваться. Они связаны с производством высокоэнергетических материалов, производством водорода в водородной энергетике, добавками и компонентами в синтезе неорга-

нических материалов, аддитивной технологией и материалами электронной техники [2].

В связи с развитием технологий нано-и субмикронных материалов влияние электронных пучков на наноструктуры представляет значительный интерес. Ускоренные потоки электронов (электронные пучки) используются в технологиях, которые изменяют свойства полупроводниковых кристаллов, изменяют микроструктуру металлических поверхностей [2].

В настоящей работе было исследовано влияние электронного пучка на теплофизические свойства микро- и нанопорошков металлов. В качестве объектов исследования выбраны микро- и нанопорошки алюминия и железа. В качестве основного метода исследования закономерностей изменения свойств порошков металлов

после облучения был использован метод дифференциального термического анализ [3].

Для облучения микро- и нанопорошков Al и Fe использовали поток ускоренных электронов с кинетической энергией до 360 кэВ, который генерировали с использованием импульсного электронного ускорителя АСТРА-М, разработанного в Томском политехническом университете. Излучение образцов выполняли с шагом по поглощённой дозе 7 кГр.

Дальнейший дифференциальный термический анализ проводился с использованием термоанализатора SDT Q600 TA Instrument (USA).

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что воздействие электронного пучка на нанопорошки металлов приводит к увеличению количества сорбирован-

ной воды, что указывает на заряджение поверхности частиц после облучения и формирование активных центров на их поверхности (центров сорбции). Микронные порошки имеют меньшее соотношение площади поверхности к объёму, вследствие чего на них этот эффект не так сильно выражен. Изменение температуры и теплоты начала окисления свидетельствуют о влиянии электронного облучения на дефектность кристаллической структуры.

Таким образом установлено, что облучение нано- и микронных порошков металлов электронными пучками влияет на температуру и теплоту окисления. На основании этого электронное облучение с энергией 360 кэВ можно рекомендовать для модифицирования структуры и изменения свойств порошков металлов.

Список литературы

1. В.Л. Гиришов, С.А. Котов, В.Н. Цеменко *Современные технологии в порошковой металлургии: учеб. пособие* / В.Л. Гиришов, С.А. Котов, В.Н. Цеменко. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2010. – 385 с.
2. А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, А.В. Коришунов, Л.О. Роот *Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие* / А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, А.В. Коришунов, Л.О. Роот; Томский политехнический университет. – 2-е изд., испр. и доп. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 212 с.
3. У. Уэндландт, *Термические методы анализа* / Пер. с англ. под ред. В.А. Степанова и В.А. Берштейна. – Издательство «Мир», 1978. – 526 с.

СТОЙКОСТЬ КАМНЯ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОЖЕЛЕЗИСТОГО КЛИНКЕРА В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА И ХЛОРИДА НАТРИЯ

Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко

Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю.Р. Кривобородов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, phaymyint.mgwe@gmail.com

В настоящее время разработаны различные составы и способы получения цементов для бетонов с особыми условиями службы. При твердении этих цементов интенсивно образуются гидросульфоалюминат кальция трехсульфатной формы или гидросульфогеррита кальция. Это дает предпосылку создания быстротвердеющих, высокопрочных, безусадочных, расширяющихся и напрягающих цементы [1, 2]. Также показано эффективность использования сульфатированных клинкеров для создания коррозионно-стойких цементов [3].

Однако, вопросы совместной сульфатно-хлоридной агрессии остаются, невыяснен-

ными, как не выяснены вопросы хлоридной коррозии специальных цементов.

В данной работе изучали стабильность ТГСАК и МГСАК в 4% водном растворе хлорида натрия.

Синтезированные кристаллы ТГСАК и МГСАК выдерживались в растворе при температуре +20°C в течение 28 сут. В установленные периоды времени отбиралась аликвотная часть раствора, в которой химическим методом анализа проводилось определение содержания ионов Ca^{2+} ; SO_4^{2-} и Al^{3+} .

Химический анализ суспензий гидросульфоалюмината кальция показал, что с течением времени растворимость этtringита в растворе

NaCl повышается. При этом резко возрастает содержание в растворе ионов SO_4^{2-} , при сравнительно монотонном повышении концентрации ионов Ca^{2+} и Al^{3+} . Это обусловлено образованием хлорсодержащих соединений в твердой фазе.

Рентгенофазовый анализ твердых остатков показал, что помимо этtringита ($d=9,86; 5,66; 3,91$ А) на дифрактограммах присутствуют аналитические линии с $d=8,32; 4,18; 3,35; 2,87; 2,44; 2,39; 2,37$ А, которые могут быть отнесены по международной картотеке JCPDS к соединению состава $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Наиболее интенсивные линии этого соединения присутствуют в образцах длительного твердения (28 сут), а линии этtringита характеризуются повышенной размытостью.

У МГСАК максимальное содержание ионов SO_4^{2-} при температуре 20°C достигается в течение первых суток. Подобный быстрый переход сульфат иона в раствор свидетельствует о разрушении кристаллов МГСАК. По данным РФА в образцах присутствует соль Фриделя. Повышенные концентрации ионов Ca^{2+} ; SO_4^{2-} и Al^{3+} при хранении МГСАК в растворе NaCl по сравнению с этtringитом свидетельствует о его большей подверженности разложению в этом растворе.

Список литературы

1. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе: Монография / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2004. – 120 с.
2. Самченко С.В., Зорин Д.А. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов // Техника и технология силикатов. – М., 2006. – Т. 13. – №2. – С. 2–7.
3. Тхет Наинг Мьинт. Свойства портландцемента с добавкой сульфоалюмоферритного клинкера // XXI Межд. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2020. – С. 135.
4. Самченко С.В. Коррозионностойкие цементы на основе сульфатированных клинкеров // Сухие строительные смеси, 2013. – №2. – С. 26–27.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСШИРЯЮЩЕГОСЯ ЦЕМЕНТА НА СТОЙКОСТЬ КАМНЯ ПРИ СУЛЬФАТНОЙ АГРЕССИИ

Тхет Наинг Мьинт, Тхет Паинг Аунг
Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю.Р. Кривобородов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, phaymyint.mgwe@gmail.com

Известно, что наибольшему агрессивному воздействию в сооружениях подвергается цементный камень, так как наполнитель в бетоне является инертным по отношению к агрессив-

Для выявления устойчивости цементного камня из сульфожелезистых клинкеров в сульфатных и хлоридных средах изучались их образцы, твердевшие в воде и растворах Na_2SO_4 и NaCl.

Исследованиями затвердевших сульфожелезистых цементов с помощью электронно-микроскопического анализа установлено, что структура камня плотная, что согласуется с результатами других исследователей [4]. В поровом пространстве наблюдаются кристаллы «железистого» этtringита и отдельные блоки камня сцеплены между собой гелеобразной массой. Обращает на себя внимание, что в камне гидросиликаты хорошо закристаллизованы в виде мелких свернутых в трубочки пластинок. В целом все кристаллогидраты находятся в тесном прорастании между собой, что приводит к увеличению прочности и плотности цементного камня [4].

Процессы гидратации изучали рентгеновским методом и ДТА. Установлено, что в сульфожелезистых цементах количество гидроксида кальция уменьшается с увеличением длительности твердения. Это дает предпосылки повышения коррозионной стойкости цементного камня на основе сульфожелезистых клинкеров.

ному воздействию среды. Наиболее подвержена воздействию среды фаза $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Однако и другие продукты гидратации подвержены химическому влиянию агрессивной среды, что при-

водит к их разложению, снижению прочности и долговечности цементного камня.

К проблемам сульфатной коррозии относят вопрос о позднем образовании этtringита в затвердевшем цементном камне. Такое позднее образование возможно в результате взаимодействия и перекристаллизации гидроалюминатов кальция с ионами SO_4^{2-} , адсорбированными CSH-фазами. В образцах из сульфатированных цементов этtringит остается устойчивым длительное время в структуре цементного камня и поэтому в них не происходит образование вторичного этtringита во внутренних слоях образца.

Для исследований были приготовлены следующие цементы: сульфатостойкий портландцемент, портландцемент с добавкой сульфферритного и сульфалюмоферритного клинкеров. Для изготовления ССПЦ использовали клинкер нормированного состава согласно действующему стандарту, а для сульфатированных цементов использовали рядовой портландцементный клинкер.

Клинкеры размалывали совместным помолом в шаровой мельнице до удельной поверхности $320 \text{ м}^2/\text{кг}$. Вещественный состав цементов приведен в таблице 1.

Коррозионную стойкость образцов оценивали по изменению физико-механических свойств образцов, приготовленных из цементного теста 1:0 нормальной густоты и хранившихся в воде и в агрессивной среде, в качестве которой служил 5% водный раствор Na_2SO_4 .

Введение в состав цемента сульфферритного и сульфалюмоферритного клинкеров способствует образованию плотной прочной структуры цементного камня с меньшим со-

держанием $Ca(OH)_2$. Это обусловлено тем, что гидратация сульфферритов кальция и сульфалюмоферритов кальция сопровождается связыванием $Ca(OH)_2$ с образованием железистого этtringита. Формирование плотной прочной структуры обеспечивает повышенную коррозионную стойкость сульфатированных цементов (рис. 1). Результаты определения основных строительно-технических свойств цементов приведены в таблице 2.

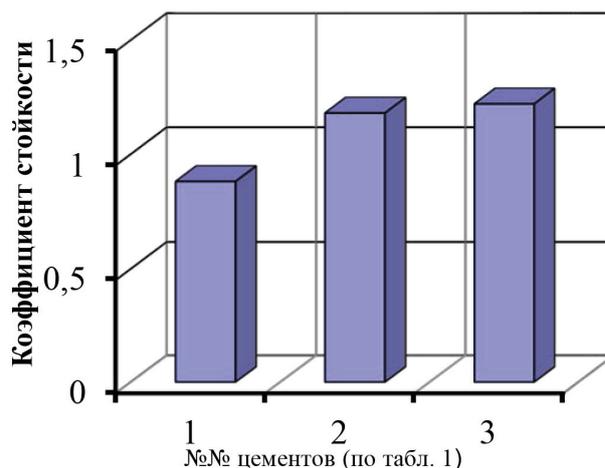


Рис. 1. Стойкость цементов в карбонатно-сульфатной среде

Высокая коррозионная стойкость сульфатированных цементов обусловлена формированием плотного и прочного цементного камня. Получение коррозионностойких цементов возможно с использованием рядовых портландцементных клинкеров с добавлением к ним сульфферритных и сульфалюмоферритных клинкеров.

Таблица 1. Вещественный состав цементов

№№ пп	Наименование цементов	Содержание в %			
		ПЦ-клинкер	СФК	САФК	Гипс
1	ССПЦ	100	–	–	5
2	ПЦ+СФК	93	7	–	5
3	ПЦ+САФК	93	–	7	5

Таблица 2. Строительно-технические свойства цементов

№№ по табл. 1	Прочность, МПа через 6 мес.		Δl , % 6 мес.	Трещино-стойкость, сут.
	сжатие	изгиб		
1	143	35	–	31
2	155	62	0,07	53
3	162	68	0,08	55

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАКУУМИРОВАНИЯ ШЛИКЕРА НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА НА СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

М.С. Тычинская, А.А. Анашкина, Д.В. Харитонов

Научный руководитель – д.т.н., заместитель директора научно-производственного комплекса по производственной деятельности – начальник цеха Д.В. Харитонов

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»

249031, Россия, Калужская область, г. Обнинск, Киевское шоссе, 15, totornovamariya@gmail.com

В современном производстве головных антенных обтекателей из кварцевой керамики актуальной является проблема образования раковин в изделиях и неоднородности значений плотности материала по высоте керамической оболочки [1]. Одним из способов сокращения раковин в керамическом материале и повышения однородности и уровня значений плотности шликера в керамической промышленности является вакуумирование [2]. Однако до настоящего момента данный метод не применяли для больших объемов шликера (до 30 л) при изготовле-

нии крупногабаритных изделий из кварцевой керамики.

В рамках настоящего исследования было разработано устройство, позволяющее вакуумировать шликер в емкости объемом 30 л при непрерывном механическом перемешивании. Вакуумирование шликера на основе кварцевого стекла осуществляли перед формованием изделий из него. Было установлено, что изменение свойств шликера (плотности, вязкости, влажности) происходит в первые 30 мин вакуумирования. За это время разность значений плотности и влажности шликера до и после вакуумирования

Таблица 1. Свойства оболочек из кварцевой керамики после обжига в результате вакуумирования шликера

№ оболочки	h от торца, мм	Плотность, г/см ³		Пористость, %		Водопоглощение, %		
		По образцам	Среднее	По образцам	Среднее	По образцам	Среднее	
	0–150	1,968	1,968	10,57	10,57	5,36	5,35	
		1,968		10,56		5,35		
	150–300	1,971	1,973	10,46	10,40	5,29	5,26	
		1,974		10,34		5,22		
	300–450	1,977	1,977	10,18	10,20	5,13	5,15	
		1,976		10,23		5,16		
	450–600	1,981	1,982	10,02	9,99	5,04	5,03	
		1,982		9,96		5,01		
	600–700	1,995	1,993	9,42	9,47	4,71	4,74	
		1,991		9,53		4,77		
	Среднее		1,978		10,12		5,10	
	2 (с вакуум.)	0–150	1,983	1,983	9,90	9,91	4,98	4,99
1,983			9,91		4,99			
150–300		1,984	1,984	9,86	9,88	4,96	4,97	
		1,983		9,90		4,98		
300–450		1,984	1,986	9,85	9,79	4,95	4,92	
		1,987		9,72		4,88		
450–600		1,987	1,987	9,73	9,72	4,88	4,88	
		1,987		9,71		4,87		
600–700		1,994	1,996	9,36	9,30	4,68	4,64	
		1,998		9,23		4,61		
Среднее		1,987		9,72		4,88		

достигает $0,03 \text{ г/см}^3$ и $1,6\%$, соответственно, а плотность отливки возрастает на $0,01 \text{ г/см}^3$.

В таблице 1 представлены данные по изменению плотности, пористости и водопоглощения по высоте двух параллельно отформованных оболочек, которые затем обожгли в печи при температуре 1265°C в течение 2 часов.

Как показал анализ, плотность материала после вакуумирования действительно возросла на $0,01 \text{ г/см}^3$, при этом разность значений плотности в торце и носке заготовки уменьшилась более, чем на 30% .

Список литературы

1. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. *Кварцевая керамика и огнеупоры. Том. 1. Теоретические основы и технологические процессы. Справочное издание.* – М.: Теплоэнергетик, 2008. – 672 с.
2. Царев В.Ф., Соломин Н.В., Конева Л.С., Пивинский Ю.Е. *Исследование влияния вакуумирования на некоторые свойства шликеров // Синтез, технология производства и методы испытаний жаропрочных неорганических материалов: сб. научн. тр. / ОНТИ, НИТС. – М., 1975. – Вып. IV. – С. 35–42.*

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРВИЧНО АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ Ag_2Se , ПОЛУЧЕННОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

Т.Р. Фазлетдинов

Научный руководитель – д.х.н., профессор Ю.С. Тверьянович

Санкт-Петербургский Государственный Университет

198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, пр. Университетский 26, seagherkineses@yandex.ru

Ag_2Se представляет собой полупроводниковое соединение при комнатной температуре, переходящее в суперионное состояние при температурах выше 140°C , из-за чего возможность стабилизации суперионного состояния Ag_2Se представляет значительный интерес. Этому была посвящена работа [1], в ходе которой авторы показали возможность стабилизации $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ в многослойной пленке, полученной лазерной абляцией. В данной работе будут обсуждаться особенности кристаллизации и фазовых переходов в тонкой пленке селенида серебра. Основными преимуществами метода лазерной абляции являются возможность точного контроля толщины слоев путем подсчета количества лазерных импульсов и возможность мгновенного изменения химического состава нанесенного вещества в результате переключения лазерного луча между мишенями. Последнее преимуще-

По результатам визуально-оптического контроля оболочек раковин ни в одной из них обнаружено не было.

Таким образом, исследование показало, что вакуумирование шликера на основе кварцевого стекла непосредственно перед формованием изделий позволяет стабилизировать и повысить уровень значений плотности керамического материала. Кроме того, вакуумирование шликера показало себя как эффективный способ для устранения дефектов внутри материала заготовок. Данный метод удалось впервые применить в серийном производстве крупногабаритных изделий из кварцевой керамики.

ство особенно важно при создании многослойных пленок.

Для изучения кристаллизации был проведен РФА при различных температурах. Рентгенограммы снимались в течение трех циклов нагрева (до 100°C , 150°C и 200°C) и последующего охлаждения до комнатной температуры. Анализ полученных рентгенограмм показал, что пленка являлась изначально аморфной и оставалась такой, по крайней мере, до второго охлаждения. Как и в работе [1], в первую очередь образовывались кристаллы низкотемпературной β -модификации селенида серебра несмотря на то, что нагрев происходил до температур, существенно превышающих температуру фазового перехода. При третьем нагреве происходил фазовый переход из β в α -модификацию, а при последующем охлаждении происходил обратный переход. Стоит отметить присутствие гистерезиса фазового

перехода: если $\beta \rightarrow \alpha$ переход происходил при температуре 140°C , обратное превращение происходило при охлаждении при 90°C .

На рис. 1 представлено изменение содержания различных кристаллических фаз селенида серебра в ходе циклов нагрев-охлаждение.

Видно, что кристаллизация пленки из аморфного состояния происходит только при охлаждении. Кроме того, независимо от температуры прогрева, из аморфного состояния селенид серебра переходит только в кристаллическую β -мо-

дификацию, в то время как высокотемпературная α -модификация может быть получена только фазовым переходом.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00185).

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ.

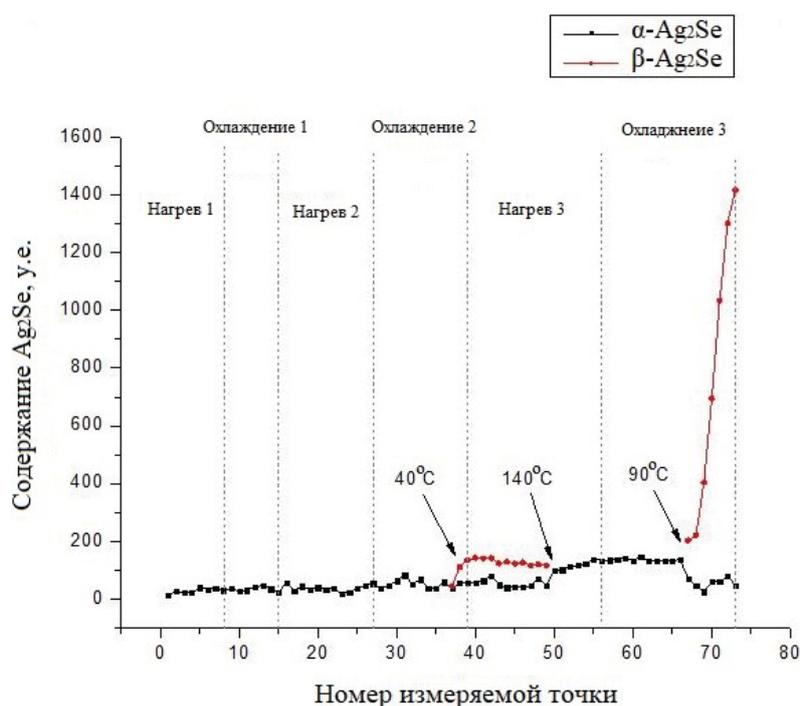


Рис. 1. Изменение содержания кристаллических фаз селенида серебра (α -модификация – черные точки; β -модификация – красные точки) в ходе циклов нагрев-охлаждение

Список литературы

1. Tveryanovich Y.S., Razumtcev A.A., Fazletdinov T.R., Krzhizhanovskaya M.G., & Borisov E.N. *Thin Solid Films*, 2020. – Vol. 709. – P. 1–7.

ОСАЖДЕНИЕ ЗОЛОТА В ВИДЕ ФОЛЬГИ

П.А. Хныкин

Научный руководитель – к.х.н. доцент (ОЯТЦ, ИЯШТ) В.В. Шагалов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

Теоретическая часть

Фольга – металлическая «бумага», тонкий и гибкий металлический лист из металла.

Фольга может иметь весьма разную толщину, начиная от 200 микрон вплоть до сотых долей микрон. Фольгу производят из таких металлов, как алюминий, олово, серебро, сталь и

золото. Самая тонкая золотая фольга называется сусальным золотом и имеет толщину около 0,1 нм. Пластичность золота даёт возможность получать такие тонкие листы металла [1].

Золотую фольгу и, в частности, сусальное золото получают благодаря прокату, после чего полученные листы разрезают на квадраты, складывают через прослойку из пергаментной бумаги и подвергают механическому воздействию молотом.

Два наиболее крупных потребителя золотой фольги – это космическая и электротехническая промышленности.

В электротехнике золотую фольгу применяют для золочения деталей приборов из-за высокой электропроводности и коррозионной стойкостью этого металла [2].

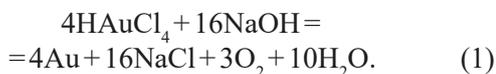
На технику работающей в открытом космосе оказывается колоссальное воздействие окружающей среды, такие как значительные перепады температура, космическое излучение, поэтому оборудование нужно оградить в первую очередь от прямого воздействия инфракрасного излучения [3].

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента был использован очищенный от примесей раствор $\text{H[AuCl}_4\text{]}$, содержащий 0,9 г золота.

В зависимости от скорости восстановления металлическое золото может принимать различные формы. При большой скорости реакции золото восстанавливается в виде мелкодисперсного чёрного порошка. При более низкой скорости золото оседает на стенках в виде золотого покрытия различной толщины.

Восстановление золота с гидроксидом натрия идёт по следующей реакции:



Скорость осаждения зависит от концентрации раствора щёлочи, таким образом при до-

бавлении очень разбавленного раствора щёлочи золото оседает в виде фольги, как представлено на рисунке 1.

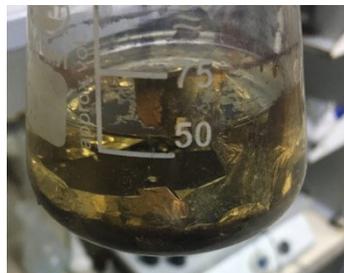


Рис. 1. золото в виде фольги, восстановленное из раствора разбавленным гидроксидом натрия

Для повторения успешного осаждения золота в виде фольги был проведён ряд дополнительных экспериментов для определения необходимых соотношений раствора гидроксида натрия и золотосодержащего раствора.

Раствор был очищен от хлорида натрия, путём растворения всего осаждённого золота и последовательных осаждения, фильтрации, промывки и повторного растворения. Полученный раствор был упарен до 20 мл и разделён на 12 пробирок, для определения минимальной концентрации щёлочи, вызывающей мгновенное осаждение золота. При добавлении 1 мл $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ к 1 мл NaOH мгновенное осаждение прекратилось при массовой доле золота в растворе ниже 4%.

Заключение

В ходе проделанной работы была получена золотая фольга методом химического осаждения при помощи гидроксида натрия, так же была определена его максимальная концентрация для избежание мгновенного осаждения золота в тонкодисперсной форме. После определения эффективных условий осаждения, будут проведены исследования получаемой фольги.

Список литературы

1. ГОСТ 6835-2002 Золото и золотые сплавы. Марки – ВЗАМЕН ГОСТ 6835-83; введ. 2002-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2007. – 8 с.
2. «Металлообрабатывающее оборудование» [Электронный ресурс]: <https://www.stankoff.ru/blog/post/110> (дата обращения 10.12.2020 г.).
3. «АртСтройСтекло» [Электронный ресурс]: <http://www.artsteklo.com> (дата обращения 10.01.2021 г.).

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ЕВРОПИЯ В СЛОЖНЫХ ФТОРИДНЫХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ МАТРИЦАХ

А.П. Худяков

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.П. Смагин

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет

656049, Россия, Алтайский край, г. Барнаул, пр-т Ленина, 61, hudyakov.aleksandr@inbox.ru

Новые пути синтеза и свойства оптических композиций на основе оксидов иттрия и алюминия являются предметом многочисленных исследований [1, 2]. Фторирование оксидов оказывает существенное влияние на состав структуру и оптические свойства композиций [3]. Одним из значимых направлений является разработка оптической керамики и ее прекурсоров.

Целью данного исследования является разработка синтеза фторированных алюмоиттриевых композиций сложного состава и установление влияния его условий на люминесценцию ионов европия, выступающих в качестве люминесцирующих активаторов. Предлагаемый синтез включает две стадии [4]. Первая стадия заключается в подготовке гелеобразных систем на основе органических растворителей. На второй стадии системы разрушаются при нагревании с образованием фторированных оксидных композиций сложного состава. Применение органических растворителей различной полярности исключает из процесса воду, которая является одним из эффективных тушителей люминесценции ионов лантаноидов, а также создает условия формирования активаторных центров за счет сильных координационных взаимодействий солей в среде органических растворителей. В качестве реакционной среды нами выбран этилацетат (ЭА) и диметилформамид (ДМФА). Навески исходных солей иттрия и европия рас-

творяли в соответствующем растворителе. В раствор вносили соль алюминия. Массу навесок солей европия и алюминия рассчитывали таким образом, чтобы содержание Eu^{3+} в композиции составляло до 10,0 ат. % от содержания атомов иттрия, а атомарное соотношение $\text{Y}^{3+}/\text{Al}^{3+} = 3/5$. При комнатной температуре испаряли растворитель до образования гелеобразной массы. Образовавшиеся смеси помещали в муфельную печь и нагревали при температурах 800 °С и 900 °С в течение 4 часов. В результате получены белые порошки, которые были исследованы методами колебательной и электронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Люминесценция композиций связана с собственным свечением ионов Eu^{3+} (рис. 1). Возбуждение люминесценции происходило в полосы собственного поглощения ионов Eu^{3+} , а также в результате переноса колебательной энергии матрицы на возбужденные уровни Eu^{3+} и перехода $2p$ -электронов ионов O^{2-} на $4f$ -орбиталь ионов Eu^{3+} (< 320 нм). Предложена схема, отражающая состав основных продуктов, образующихся при увеличении температуры и времени синтеза композиций, выявлены соответствующие особенности в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции. Проведено сопоставление результатов для систем, приготовленных с применением на первой стадии синтеза ЭА и ДМФА.

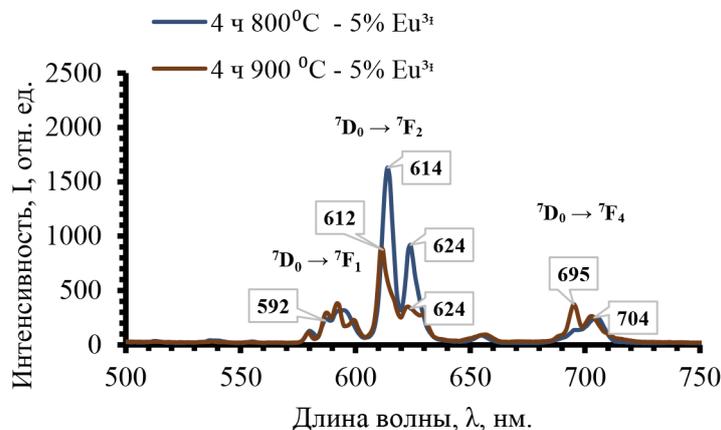


Рис. 1. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 394$ нм) композиций, синтезированных из исходных смесей состава $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 5,0$ ат. % $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{ДМФА}$, 4 ч, 800 °С (1), 900 °С (2)

Список литературы

1. Ikesue A., Aung Y.L., Taira T. // *Annual Review of Materials Research*, 2006. – V. 36. – P. 397.
2. Jusza A., Lipińska L., Baran M., Polis P., Olszyńska A., Piramidowicz R. // *Opt. Mater*, 2019. – V. 97. – P. 109365.
3. Rakov N., Maciel G.S. // *Opt. Mater*, 2013. – V. 35. – P. 2372.
4. Смагин В.П., Худяков А.П. // *Неорган. матер.*, 2020. – Т. 56. – №10. – С. 1095.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭКСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

О.В. Черемисина, А.Т. Федоров

Научный руководитель – д.т.н., зав. кафедрой физической химии О.В. Черемисина

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»

199106, Россия, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2, E-mail: rectorat@spmi.ru.

При переработке апатитового концентрата до 15–20% редкоземельных элементов (РЗЭ), включая наиболее ценную тяжелую группу, переходит в промышленные растворы фосфорных кислот. Предложено введение в основную схему кислотного выщелачивания апатитового концентрата ступенчатой жидкостной экстракции для попутного извлечения и разделения редкоземельных элементов [1].

Целью настоящей работы является разработка технологии извлечения индивидуальных лантаноидов при переработке фосфорсодержащего сырья (апатита), базирующейся на определении физико-химических факторов экстракции РЗМ из фосфорнокислых растворов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.

Анализ исследуемых веществ проводился с применением фотометрических методов, инфракрасной и рентгенофлуоресцентной спектроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния. Исследования выполнялись в лабораторном и укрупненном лабораторном масштабах с использованием модельных и реальных технологических растворов.

Предварительное разделение иттербия Yb, иттрия Y, эрбия Er и диспрозия Dy осуществляется на этапе экстракции ди-2-этилгексилфосфорной кислотой за счет изменения концентрации экстрагента: для извлечения Yb применяется концентрации от 30 до 40 об.%. Y, Er и Dy извлекаются раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты концентрацией 70 об.% и более [2].

Установлено, что при проведении многостадийной экстракции происходит вытеснение ионов иттрия, эрбия, диспрозия и железа в экс-

тракте иттербием до их равновесного содержания. Показано, что отделение иттербия от иттрия, эрбия и диспрозия в процессе экстракции возможно за счет различной прочности комплексов Д2ЭГФК-Yb.

Очистка насыщенного экстракта от примесей железа(III) и титана(IV) заключается в их селективной реэкстракции щавелевой кислотой концентрацией до 0,75 моль/л. Извлечение железа после каждой стадии насыщения позволяет повысить емкость экстрагента по целевым редкоземельным металлам более чем в 2 раза [3].

Извлечение РЗМ из органической фазы реэкстракт обеспечивается использованием минеральных кислот высоких концентраций. Выбор серной кислоты обусловлен ее доступностью ввиду использования в головной операции вскрытия апатитового концентрата. в силу разной устойчивости сольватных комплексов РЗМ с Д2ЭГФК при использовании серной кислоты одинакового содержания наблюдаются различные значения степени извлечения индивидуальных РЗМ. Таким образом, варьируя концентрацию серной кислоты в диапазоне 2–6 моль/л можно достигнуть высоких коэффициентов разделения конкретных пар РЗМ.

Выявлен синергетический эффект добавления трибутилфосфата в органический экстракт тяжелой группы редкоземельных металлов на процесс реэкстракции серной кислотой. С увеличением содержания трибутилфосфата в органической фазе до 20 об.%, степень извлечения иттербия в реэкстракт повышается с 60% до 97%.

Разработана технологическая схема концентрирования и разделения эрбия, иттербия,

иттрия и диспрозия с выделением РЗЭ в виде индивидуальных карбонатов. Получены соединения РЗЭ из технологических растворов фосфорных кислот, содержащие менее 0,01% примесных компонентов.

Работа выполнена по проекту №19-19-00377 «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства», продержанным Российским научным фондом.

УДАЛЕНИЕ ЙОДА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА Мо-99

Е.В. Черноокая¹, В.Г. Аббязова¹, А.В. Борзова¹,

А.Ю. Енизеркина¹, В.А. Сивкова², Р.Г. Абдуллов¹

Научный руководитель – к.х.н., начальник лаборатории К.В. Ротманов¹

¹АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
433510, Россия, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе, д. 9., niiar@niiar.ru.

²Димитровградский инженерно-технологический институт
филиал национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»
433511, Россия, Ульяновская область, г. Димитровград, ул. Куйбышева, д. 294, diti@mephi.ru

Одним из способов получения радионуклида Мо-99, применяемого в ядерной медицине, является облучение урансодержащих мишеней в ядерном реакторе. Помимо целевого радионуклида, образуется множество осколков деления, в частности, изотопы йода (около 15% от общего количества радиоактивных примесей) [1]. Содержание йода в конечном препарате радионуклида Мо-99 не должно превышать $5 \cdot 10^{-3}\%$ от общей активности [2]. Для выполнения этого требования проводят операцию очистки от йода на серебросодержащем сорбенте. В рассматриваемом технологическом процессе операция удаления йода представляет собой фильтрацию полученного при растворении облученной мишени щелочного раствора через колонку с серебросодержащим сорбентом [3]. Удаление йода при этом происходит за счет образования малорастворимых соединений йода с серебром. Соответственно, чем выше содержание серебра в сорбенте, тем эффективнее очистка от йода. В штатном технологическом процессе на данной стадии применяют Al_2O_3 с восстановленным на его поверхности металлическим серебром. Несмотря на высокую эффективность очистки (~98%), существует риск попадания йода на следующие стадии очистки и в конечный продукт. Также данный сорбент довольно мелкодисперсный (размер частиц Al_2O_3 составляет 50–200 мкм), что может вызвать трудности при пропускании вязкого щелочного раствора.

В настоящее время существует достаточно много йод-селективных сорбентов [1, 4, 5], среди которых можно выделить серебросодержащие сорбенты на основе инертной матрицы (оксиды металлов, пористая керамика, цеолиты). В работе исследовались серебросодержащие сорбенты на основе оксида алюминия и цеолита. Рассматривались различные методы нанесения серебра на поверхности выбранной матрицы. Проведены сравнительные исследования образцов йодоулавливающих сорбентов на основе оксида алюминия и синтетического цеолита NaX. Получены значения статических коэффициентов распределения йода ($D_{\text{стат}}$) на рассматриваемых образцах для модельного раствора ($C(NaOH)=3$ моль/л, $C(NaNO_3)=4$ моль/л, $C(Al^{3+})=0,6$ моль/л, $C(I^-)=0,01$ моль/л) и некоторые другие сорбционные характеристики (величина проскока йода, значения статической обменной ёмкости (СОЕ), динамической ёмкости до проскока (ДОЕ) и полной динамической обменной ёмкости (ПДОЕ) образцов по отношению к йоду, (см. таблицу)).

Минимальное значение $D_{\text{стат}}$ и СОЕ имеет образец №2 на основе Al_2O_3 , полученный с использованием в качестве восстановителя глюкозы [1]. Остальные исследуемые образцы имеют значение $D_{\text{стат}}$ и СОЕ соизмеримые с действующим сорбентом, что свидетельствует о возможности их применения в данных условиях для удаления йода из раствора.

Таблица 1. Значения статических коэффициентов распределения иода и СОЕ по отношению к йоду на исследуемых образцах сорбентов для модельного раствора (соотношение $m_{\text{сорбента}} : V_{\text{раствора}} = 1 : 20$)

№	Образец	$D_{\text{стат}}$	СОЕ, мг/г	Примечание
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ag}$	$(9,2 \pm 1) \cdot 10^2$	$0,21 \pm 0,07$	Восстановитель – муравьиная кислота. Штатный сорбент.
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ag}$	$26,3 \pm 5,7$	$0,10 \pm 0,01$	Восстановитель – глюкоза
3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ag}_2\text{O}$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$0,19 \pm 0,01$	Обработка NaOH
4	$\text{NaX} + \text{Ag}$	$(8,5 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$0,20 \pm 0,02$	Восстановитель – муравьиная кислота
5	$\text{NaX} + \text{Ag}$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$0,13 \pm 0,06$	Восстановитель – глюкоза
6	$\text{NaX} + \text{Ag}_2\text{O}$	$(5,1 \pm 2,5) \cdot 10^3$	$0,17 \pm 0,02$	Обработка NaOH

Список литературы

1. Kim T. et al. // *Applied Radiation and Isotopes*, 2017. – Vol. 129. – P. 215–221.
2. *Европейская фармакопея на русском языке, версия 7.0. – 7-е изд. – М.: Ремедиум, 2011. – С. 1399–1400.*
3. Muenze R. et al. // *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2013. – Vol. 2013.
4. Bo A. et al. // *Journal of hazardous materials*, 2013. – Vol. 246. – P. 199–205.
5. M.V. Wilkinson, A.V. Mondino, and A.C. Manzini // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2003. – №3. – P. 413–415.

ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ГРАНУЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, ВОЛЛАСТОНИТА И ЖЕЛАТИНА ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ КОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ

Е.С. Чиканова^{1,2}, А.П. Солоненко¹, А.Е. Шевченко¹, Г.Г. Дзюба¹

¹Омский государственный медицинский университет
644099, Россия, г. Омск, ул. Ленина, 12

²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644077, Россия, г. Омск, пр-т Мира, 55А, chikanova_es@mail.ru

Разработка и создание новых материалов для восстановления поврежденных костных тканей является актуальной задачей современного химического материаловедения. Перспективными компонентами функциональных структурированных лекарственных систем являются сочетания фосфатов и силикатов кальция с различными биосовместимыми полимерами, позитивно влияющими на процессы остеосинтеза и остеогенезиса.

Сферические гранулы (рис. 1) заданного размера (0,5–2 мм) синтезировали путем смешения 1 г порошка гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) в смеси с волластонитом ($\beta\text{-CaSiO}_3$) (от 0 до 100 масс.%) с водным раствором желатина до образования однородной суспензии при температуре 40 °С, которую прикапывали в растительное масло при постоянной скорости перемешивания 850 об/мин. После этого гранулы отмывали в этиловом спирте и высушивали

при температурах 25 °С и 100 °С. Морфологию, структуру, состав и свойства образцов исследовали физико-химическими методами – сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) на электронном микроскопе «JCM-5700» (JEOL),

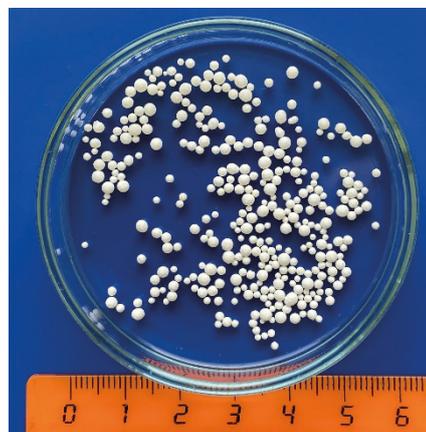


Рис. 1. Вид гранул

ИК-Фурье-спектроскопией на ИК-спектрометре «ФТ-801» (Simex), микротвёрдость образцов измеряли по методу Виккерса на микротвердометре «ПМТ-3М» (ЛОМО) согласно ГОСТ Р ИСО 6507-4-2009, среднюю плотность гранул определяли как отношение массы к объёму, истинную плотность и пористость определяли пикнометрическим методом, содержание желатина в гранулах рассчитывали по потере массы образцов при их прокаливании на воздухе в муфельной печи «ЭКПС-5» (Смоленское СКТБ СПУ) при 400 °С, долю минеральных фаз устанавливали по данным об исходной массе материала и после термообработки.

Установлено, что композиты имеют шероховатую поверхность (рис. 2) с развитой системой пор, которые пронизывают весь объем частиц. При этом, в центре – полости более крупные и объемные и образуют систему каналов. Все образцы имеют открытую пористость около 50%. Это может быть использовано для депонирования дополнительных лекарственных средств. По данным ИК-Фурье спектроскопии установлено наличие полос поглощения, характерных для валентных и деформационных колебаний функциональных групп в молекулах желатина,

волластонита и апатита. В полученной серии гранулированных материалов содержание желатина варьируется от 13 до 20 масс.%, остальное приходится на минеральную компоненту, что обеспечивает прочность и микротвердость порядка 17 НВ. Средняя и истинная плотность гранул составляют не менее 1,9 и 1,0 г/см³, соответственно.

Соотношения фосфата и силиката кальция в композитах – 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20 создают различную скорость резорбции материалов и, следовательно, выделения в окружающую среду ионов кальция, фосфатов и силикатов, участвующих в процессах построения костного минерала *de novo*.

Таким образом, полученные гранулы на основе гидроксиапатита и волластонита могут быть использованы для восполнения дефектов костных тканей различной локализации, формы и размеров в хирургической стоматологии, травматологии и ортопедии.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований микроструктуры материалов доценту кафедры «Физика» ОмГТУ, к.п.н. Д.А. Полонянкину директору НОРЦ «Нанотехнологии», к.т.н. А.И. Блесману.

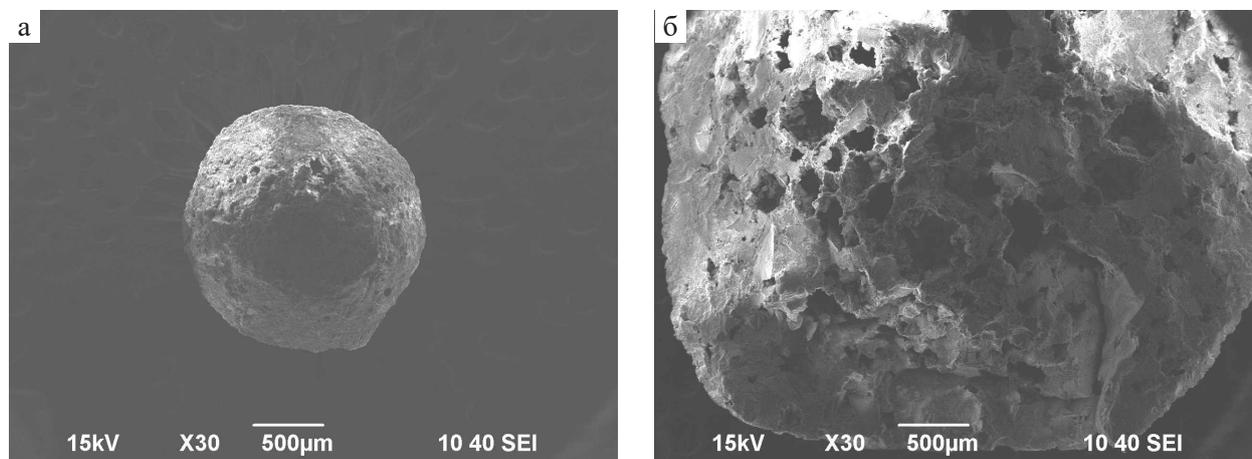


Рис. 2. Микрофотографии гранул с соотношением гидроксиапатит/волластонит 80/20 масс. %: общий вид (а) и скол (б)

Список литературы

1. Солоненко А.П., Блесман А.И., Полонянкин Д.А., Горбунов В.А., // Журн. Неорг. Химии, 2018. – Т. 63. – №8. – С. 953–960.
2. Скрипникова Н.К., Тогидний М.Л. Методы определения основных свойств строитель-

ных материалов: методические указания к лабораторным работам. – Томск: Изд-во Томского архитектурно-строительного университета, 2013. – 20 с.

АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РУТЕНИЯ С ТЕТРАФТОРБРОМАТОМ КАЛИЯ

А.М. Шакимова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.В. Оствальд

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ams29@tpu.ru

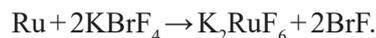
В последние годы во всем мире быстрыми темпами растет производство электроники различного назначения. Следовательно, растет объем выработанной электроники, которая пригодна для переработки с целью извлечения благородных и редкоземельных металлов [1].

Традиционные методы извлечения благородных металлов характеризуются рядом недостатков. В качестве альтернативы можно использовать фториды галогенов и их соединения с щелочными и щелочноземельными металлами, которые обеспечивают высокую скорость и полноту вскрытия с минимальным количеством стадий. Наиболее широкое распространение получил тетрафторбромат калия.

В данной работе изучается взаимодействие рутения с тетрафторброматом калия в открытой системе термогравиметрическим методом анализа с совмещенной калориметрией на анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США).

Подготовка образца проводилась в сухом герметичном боксе в атмосфере осушенного аргона. Соотношение рутения и тетрафторбромата калия выбиралось согласно стехиометрии реакции, что составило 0,0066 г и 0,0254 г, соответственно. Смесь нагревалась от 20 до 500 °С со скоростью нагрева 10 °С в минуту в потоке аргона.

При данной температуре окисление рутения, предположительно, проходит по следующей реакции [2]:



Результаты термогравиметрического анализа взаимодействия рутения с тетрафторброматом калия представлены на рисунке 1.

На кривой изменения теплового потока отражены пять эндотермических и один экзотермический эффект. Первые два эндотермических эффекта при 64,3 и 118,6 °С можно отнести к процессу удаления газообразных продуктов из пор фторбромата, в том числе брома, трифторида брома, фтористого водорода и фреона. Экзотермический эффект при температуре 201,7 °С соответствует процессу фторирования рутения и образования K_2RuF_6 , что подтверждается значительным уменьшением массы образца. Эндотермические эффекты, наблюдаемые при температуре 258,7, 249,2, 275 и 304,7 °С, предположительно, относятся к плавлению и разложению остаточных количеств тетрафторбромата калия.

На кривой изменения массы выделены перегибы, отмеченные точками А, В, С, D, и Е. На участках АВ и ВС происходит удаление остаточных газообразных продуктов из пор образца. Точка С соответствует началу процесса фторирования рутения, кривая CD характеризует про-

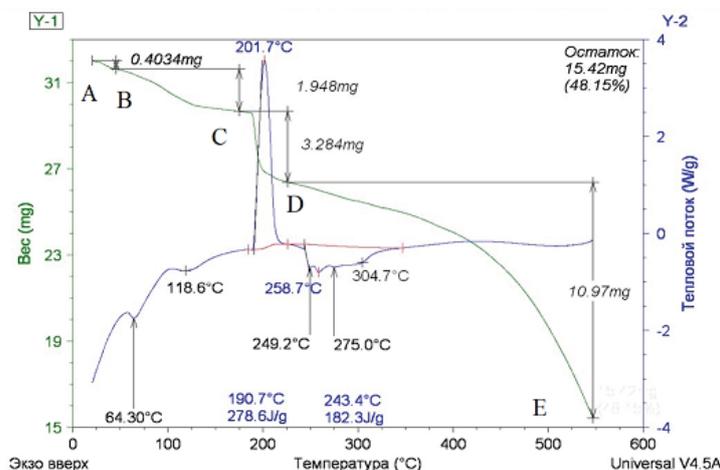


Рис. 1. Термограмма взаимодействия Ru с KBrF_4 (соотношение 1 : 2 M)

цесс окисления рутения и выделение газообразных продуктов в соответствии с реакцией 1. На участке DE происходит плавление и разложение остатков тетрафторбромата калия с выделением трифторида брома в газовую фазу.

В ходе проведенных исследований было определено, что взаимодействие тетрафторбромата калия с рутением в открытой системе при 500 °С протекает в одну стадию с образовани-

ем K_2RuF_6 . Процесс окисления начинается при температуре 175 °С, заканчивается при 230 °С, тепловой эффект реакции составил 278,6 Дж/г.

Также было доказано, что тетрафторбромат калия обладает достаточной окислительной способностью для перевода металлического рутения в четырехвалентное состояние при температуре ниже температуры его разложения и образования трифторида брома.

Список литературы

1. Baldé C.P., Forti V., Gray V., Kuehr R., Stegmann P. *The Global E-waste Monitor 2017*. – Tokyo: UNU Press, 2017. – 116 p.
2. Ivlev S.I., Malin A.V., Karttunen A.J., Ostvald R.V., Kraus F. // *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019. – Vol. 218. – P. 11–20.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

П.В. Шишков

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ Ф.А. Ворошилов

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pvs17@tpu.ru

Области применения металлического лития очень широки и чаще всего связаны с использованием высоких технологий, включая производство термоэлектрических материалов, производство химических источников тока, производство лазерных материалов, использование в черной и цветной металлургии, производство силикатных материалов, а также использование в текстильной, пищевой промышленности. Изотопы лития играют особую роль в ядерной энергетике [1]. Литий-6 может применяться как замена радиоактивного, нестабильного и невыгодного в обращении трития как в военных так и в мирных целях. В ядерных реакторах применение жидкого лития-7 в качестве эффективного теплоносителя обусловлено очень высокой удельной теплоемкостью и низким сечением захвата тепловых нейтронов.

Выполнение работы

В данной работе рассмотрен электрохимический способ получения лития из расплавов, в качестве солей практикуется использование смеси хлоридов [2]. В частности, снижение температуры электролита добиваются применением смеси хлоридов калия и лития в соотношении 1:1, поскольку такое содержание обеспечивает состав близкий к составу эвтектике в системе LiCl – KCl (при мольной доле LiCl, равной 60%,

$T_{\text{пл.}} = 364$ °С). Температурный диапазон электролиза находится в пределах от 410 до 460 °С.

На катоде количество выделяемого калия увеличивается по мере расходования LiCl, что обуславливает необходимость поддерживать постоянный состав электролита за счет обогащения хлоридом лития. Содержание последнего должно быть выше 53–58%. Для получения более чистого металлического лития необходимо применять в качестве расплава хлорид лития высокого уровня чистоты.

Также нужно учитывать высокую гигроскопичность хлорида лития и хранить его в хорошо изолированной емкости.

В настоящее время в промышленности литий получают в электролизерах открытого типа. Съём жидкого металла с поверхности расплава происходит с помощью сетчатых черпаков. При этом происходит активное захватывание кислорода воздуха, что приводит к снижению качества продукта.

Для получения металлического лития можно использовать электролизер с разделенным анодным и катодным пространством в среде аргона [3]. Графитовый анод окружен катодом из стали. Для разграничения анодного и катодного пространства применяют железную сетчатую диафрагму. Жидкий литий, поднимающийся на поверхность электролита, собирают в прием-

ник, расположенный над катодом. В верхнем перекрытии электролизера располагают канал для удаления хлора и трубы, обеспечивающие питания электролизера расплавом LiCl и отбора жидкого металла.

В силу определенных причин данный вид электролизера до сих пор существует в виде лабораторного образца. Основной проблемой является сбор всплывающего лития на поверхности электролита и его отделения от самого расплава в автоматическом режиме. Нами предприняты

попытки для отработки технологических режимов с целью последующего внедрения данного способа получения на производстве. На основе имеющейся информации изготовлен лабораторный электролизер на 3 литра и составлен план экспериментов для получения опытных партий металлического лития высокой чистоты в контролируемой атмосфере. При этом основной упор в экспериментах сделан на технику отбора металла.

Список литературы

1. Эйдензон М.А. *Металлургия магния и других легких металлов.* – М.: *Металлургия*, 1964.
2. Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев. *Химия и технология получения соединений лития из литиевого гидроминерального сырья.* – Новосибирск: *Академическое изд-во «ГЕО»*, 2008.
3. Москвитин В.И., Николаев И.В., Фомин Б.А. *Металлургия лёгких металлов. Учебник для вузов.* – М.: *Интермет Инжиниринг*, 2005. – 416 с., ил.

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ МЕДЬ- И ЦЕРИЙ-МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

А.А. Шнайдемиллер

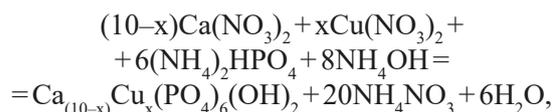
Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии Н.М. Коротченко

*Национальный исследовательский Томский государственный университет (НИ ТГУ)
634050, Россия, Томская обл., Томск, пр. Ленина, 36, shnaimiller97@gmail.com*

Гидроксиапатит (ГА) является биосовместимым и биоактивным материалом. Из-за своего структурного сходства с костным минералом гидроксиапатит широко исследован как материал костного имплантата, используется в медицине, включая стоматологию и ортопедию [1, 2]. Для целевого изменения таких свойств, как антибактериальная активность, механическая прочность, биорезорбируемость, биосовместимость и остеоиндуктивность проводят катионное замещение в структуре гидроксиапатита. Установлено, что антибактериальная активность соединений гидроксиапатита, в разной степени замещенных ионами серебра, меди, цинка и церия, выше, чем у незамещенного гидроксиапатита [3].

Образцы медь- и церий-замещенного ГА (CuГА и CeГА соответственно) были получены осаждением из водных растворов с последующей СВЧ-обработкой согласно методике [4]. В качестве источника ионов Cu^{2+} использовался тетрагидрат нитрата меди(II), ионов Ce^{3+} – гекса-

гидрат нитрата церия(III). Реакцию синтеза для CuГА можно описать следующим уравнением:



где x – количество (моль) ионов меди: 0,01; 0,025 и 0,05. Синтез CeГА происходил аналогично.

Для образцов CuГА и CeГА проведен рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре XRD-6000 с CuK_α -излучением; фазовый состав и структурные параметры образцов определены с использованием баз данных PDF 4+ и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Согласно результатам РФА образцы CuГА в основном двухфазные, в них обнаружены медь-содержащие фосфаты. Наличие этих фаз, а также уменьшение параметров элементарной ячейки фазы ГА в образцах CuГА №1 и №2 по сравнению с чистым ГА ($a=9,425 \text{ \AA}$, $c=6,887 \text{ \AA}$), является доказательством того, что ионы меди входят в кристаллическую решетку ГА.

Образцы СеГА также двухфазные, однако для них не обнаружено соединений с церием. По уменьшению параметров решетки фаз ГА (для СеГА №1 и №3) и трикальцийфосфата (ТКФ, $a=b=10,439 \text{ \AA}$; $c=37,375 \text{ \AA}$) можно сделать вывод, что происходит встраивание ионов церия в структуру данных фаз.

Определение растворимости образцов СиГА и СеГА в физиологическом растворе показывает, что для первых она уменьшается с увеличением степени замещения, в то время как у вторых она меняется нелинейно.

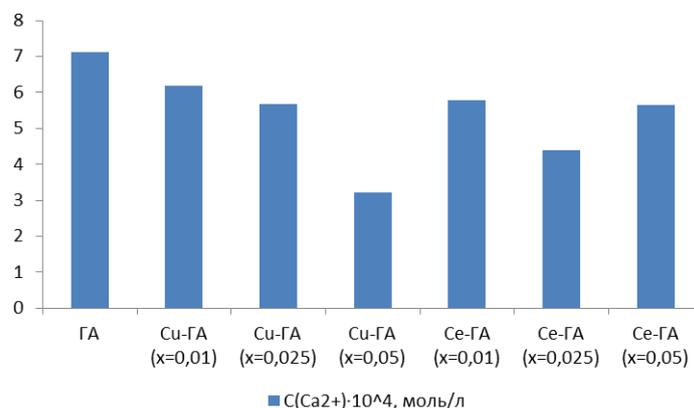


Рис. 1. Результаты растворимости образцов СиГА и СеГА в 0,9% (масс.) растворе NaCl

Таблица 1. Результаты РФА образцов СиГА и СеГА

№	x	Фаза	Содержание, %	Параметры решетки, \AA
CuGA				
1	0,01	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	91,8	$a=b=9,412$; $c=6,872$
		$\text{Ca}_{18}\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_{14}$	8,2	$a=b=10,335$; $c=36,992$
2	0,025	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	95,7	$a=b=9,406$; $c=6,867$
		$\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{1,36}\text{H}_{2,24}(\text{PO}_4)_{14}$	4,3	$a=b=10,326$; $c=37,109$
3	0,05	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	92,7	$a=b=9,429$; $c=6,883$
		$\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{1,36}\text{H}_{2,24}(\text{PO}_4)_{14}$	4,0	$a=b=10,476$; $c=37,030$
		$\text{Ca}_{18}\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_{14}$	3,3	$a=b=10,350$; $c=37,202$
CeGA				
1	0,01	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	94,1	$a=b=9,397$; $c=6,862$
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	5,9	$a=b=10,414$; $c=36,716$
2	0,025	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	96,7	$a=b=9,433$; $c=6,885$
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3,3	$a=b=10,359$; $c=37,159$
3	0,05	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	96,3	$a=b=9,385$; $c=6,842$
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3,7	$a=b=10,280$; $c=36,950$

Список литературы

1. Байтус Н.А. // Вестник ВГМУ, 2014. – Т. 13. – №3. – С. 29–34.
2. Micalo M. Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications. Woodhead Publishing, 2015. – P. 269–287.
3. Kolmas J., Groszyk E., Kwiatkowska-Różycka D. // BioMed Research International, 2014. – P. 1–15.
4. Рассказова Л.А., Коротченко Н.М., Зеер Г.М. // Журн. прикладной химии, 2013. – Т. 86. – №5. – С. 744–748.

АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА ОСАДКА ОКСИДА КРЕМНИЯ ОТ pH СРЕДЫ

М.Е. Шушпанова

Научный руководитель – к.т.н. доцент (ОЯТЦ, ИЯТШ) А.С. Кантаев

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

Введение

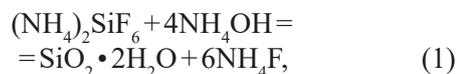
Кремний содержится практически во всех рудных материалах и, в некоторых случаях, усложняет получение ценного компонента. Для отделения кремния от основной части материала возможно использование фторидной переработки исходного сырья с получением гексафторосиликата аммония. При действии щелочи на раствор гексафторосиликата аммония возможно получить осадок оксида кремния.

Теоретическая часть

Измерение pH важная часть технологического процесса, так как, чтобы производить продукцию с предписанными свойствами, необходимо поддерживать pH в заданном значении [1]. Одним из вариантов электрода, чувствительного к ионам водорода, является сурьмяный электрод. Необходимость применения металлооксидных электродов возникает при измерениях концентрации водородных ионов в агрессивных средах, содержащих фторид ионы. Поэтому для анализа был исследован и применен сурьмяный электрод и пластиковый электрод сравнения [1].

Экспериментальная часть

Для сравнения, в анализе были использованы в качестве осаждающих реагентов 25 % раствор NH_4OH и 25 % раствор KOH . Предполагаемые реакции взаимодействия:



Для проведения опыта был получен раствор гексафторосиликата аммония, начальное значение pH составило 6,71. Затем провели эксперименты, в которых постепенно увеличивали добавляемый объем щелочи к 50 мл раствора гексофторосиликата аммония. Наблюдали постепенное увеличение количества осадка оксида кремния. Затем провели фильтрацию и сушку

полученных осадков. Также было измерено значение pH каждого раствора после проведения процесса осаждения.

По результатам экспериментов был построен график зависимости массы SiO_2 от pH осаждения (рисунок 1).

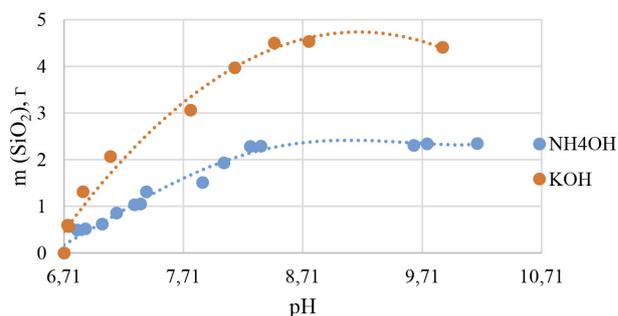


Рис. 1. Зависимость массы SiO_2 от pH осаждения

По теоретическим расчетам максимальная масса осадка составляет 2,7 грамма. Исходя из рисунка 1 при использовании NH_4OH выход осадка от теоретического составил 86,9%, в то время как при использовании KOH это значение составляет 168%.

Заключение

В результате экспериментов были сделаны выводы, что при использовании раствора KOH полученный осадок оксида кремния может содержать соединения калия, который увеличивает массу полученного осадка, а также повышает возможность протекания побочных реакций, в результате которых образуется твердая фаза. Также, после сушки осадков, полученных в результате осаждения раствором KOH , процент потерь массы находился в диапазоне от 60 до 80%. Такой результат может говорить о том, что осадки имеют переменный состав в зависимости от pH среды.

Таким образом наиболее эффективно использование 25 % раствора NH_4OH в количестве, соответствующем pH=9,71.

Список литературы

1. Головченко А.Н. Кулаков М.В. Шкатов Е.Ф. Автоматические контрольно-измерительные приборы для химических производств. – Москва: Машигиз, 1961. – 552 с.

СИНТЕЗ ГИДРОКСОКАРБОНАТА АММОНИЯ-АЛЮМИНИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

К.А. Яковлев

ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН

184209, Россия, Апатиты, Академгородок, 26а, k.iakovlev@ksc.ru, тел. 8(81555)79-569

В работе представлены результаты исследования синтеза такого прекурсора оксида алюминия как гидроксокарбонат алюминия-аммония (ammonia alumina carbonate hydroxide, далее – ААСН) с использованием в качестве исходного реагента гидратированного оксида

алюминия, который получали описанным ранее методом [1]. Типовая экспериментальная процедура синтеза осуществлялась следующим образом. Навеска гидратированного оксида алюминия $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (содержание Al_2O_3 50 % мас.) помещалась в термостатированный при $80^\circ C$

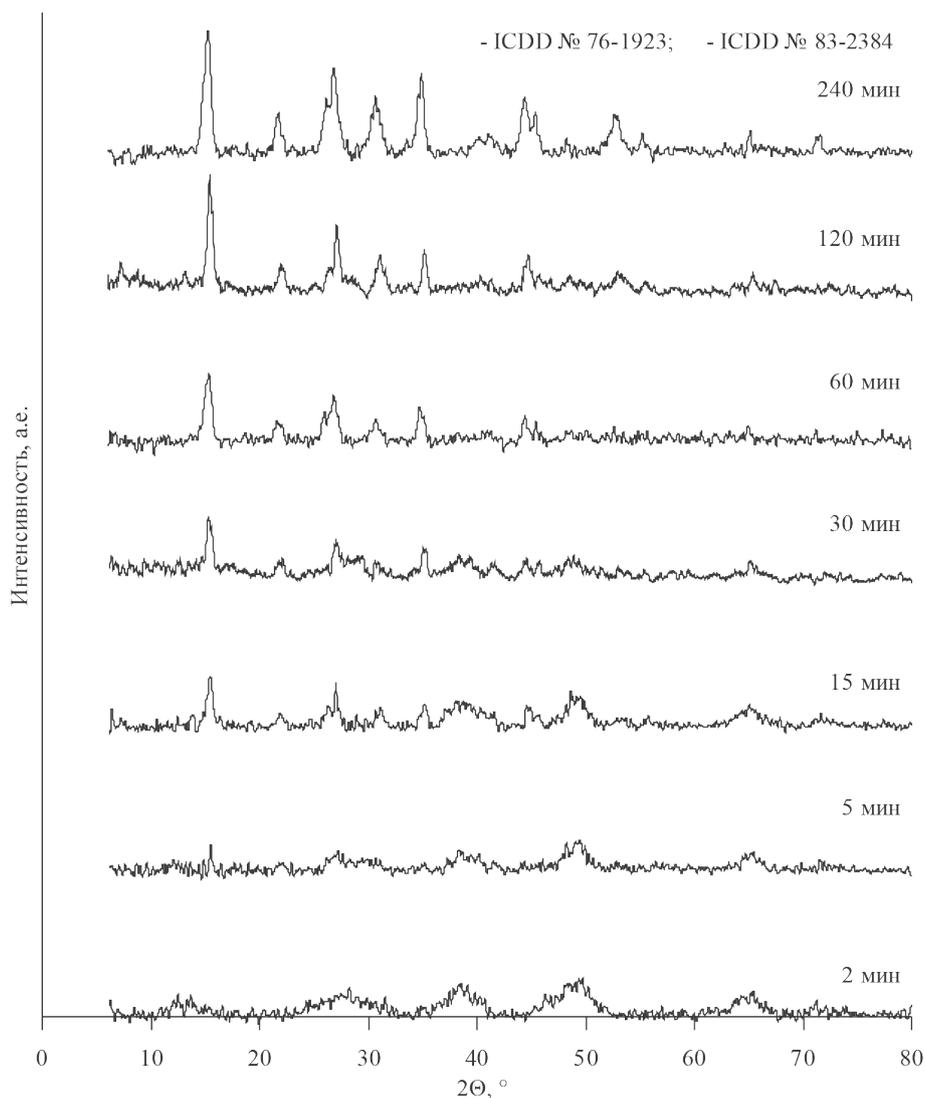


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов реакции при различной продолжительности синтеза

реактор, содержащий 20% раствор карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, и выдерживалась при постоянном перемешивании в течение заданных временных промежутков. После этого осадок отделяли фильтрованием под вакуумом, промывали дистиллированной водой и сушили при 80°C до постоянной массы. Образцы, полученные при различной продолжительности обработки, анализировали с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK α -излучение с длиной волны $\lambda=0,154059$ нм) в интервале 2Θ от 6° до 70° при скорости съемки $8^\circ/\text{мин}$. Согласно представленным на рисунке 1 данным видно, что в течение первых 10–15 минут синтеза в изначально аморфном гидратированном оксиде алюминия наблюдается формирование структуры псевдобемита (ICDD №21-1307), что согласуется с полученными ранее данными [2]. По мере увеличения продолжительности обработки

пики псевдобемита исчезают, происходит формирование структуры AACN (ICDD №76-1923), которое завершается в данных условиях через 30 мин, а дальнейшая обработка приводит только к росту кристаллов $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$. Потеря массы после прокаливания при 300°C образца синтезированного в течение 30 мин составляет 61,86%, что близко к теоретическому значению для AACN (63%) и вызвано присутствием незначительного количества фазы псевдобемита в продукте. Кроме того, процесс синтеза происходит без формирования промежуточного состава $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_6(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ICDD №83-2384) описанного в работе [3]. Таким образом, результаты работы показали принципиальную возможность синтеза AACN из гидратированного оксида алюминия, при этом формирование целевого продукта происходит без промежуточных фаз.

Список литературы

1. Матвеев В.А. // *Химическая технология*, 2009. – Т. 10. – №8. – С. 449–453.
2. Матвеев В.А. // *ЖНХ*, 2019. – Т. 64. – №4. – С. 357–364. doi: 10.1134/S0044457X19040135.
3. Guang-Ci Li // *Materials Research Bulletin*, 2012. – Vol. 47. – P. 1073–1079. doi: 10.1016/j.materresbull.2011.12.026.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИДРОКАРБОНАТОВ МАГНИЯ

Е.А. Ярулина, В.С. Логунова, Л.В. Тарасова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.А. Митина

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

Классическое магниезиальное вяжущее, производимое и используемое для получения различных композиционных материалов, содержит в своем составе гидрооксихлориды магния или гидрооксисульфаты магния, получаемые при использовании в качестве жидкости затворения растворов хлоридов и сульфатов магния. Такие кристаллогидраты, имея игольчатую форму кристаллов и дающие прочную структуру твердения, характеризуются хорошей растворимостью в воде, что не обеспечивает водостойкость композиционных материалов.

Для повышения водостойкости необходимо в структуре магниезиальных цементных материалов синтезировать кристаллогидраты с низкой растворимостью или нерастворимые в воде. Такими веществами являются гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и гидрокарбонаты магния с

общей формулой $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Данные вещества получают при взаимодействии каустического магнезита MgO с раствором бикарбоната магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Каустический магнезит – активный оксид магния, как основа магниезиального вяжущего может иметь различное происхождение. Так его могут получать из таких высокомагнезиальных пород как брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$, магнезит MgCO_3 и доломит. Происхождение и условия получения активного MgO оказывают значительное влияние на формирование кристаллов гидрокарбонатов. Поэтому целью настоящей работы является исследование образования кристаллов гидрокарбоната магния – несквигонита в зависимости от происхождения порошка каустического магниезиального порошка.

Были использованы промышленные каустические магниальные порошки, полученные обжигом во вращающихся печах бруситовой породы Кульдурского месторождения, Еврейская автономная область (каустический брусит КБ) и крупнокристаллической магнезитовой породы Савинского месторождения, Иркутская область (каустический магнезит КМ). Содержание активного MgO не менее 75%. В качестве жидкости затворения использовали водный раствор бикарбоната магния $Mg(HCO_3)_2$ с концентрацией относительно HCO_3^{2-} 13 г/л.

Исследования проводились с помощью поляризационного микроскопа Полам – P213M с системой визуализации, общее увеличение составило 150×. Были приготовлены иммерсионные образцы из магниального порошка с затворением раствором бикарбоната магния. Фиксирование образования и роста кристаллов выполнялась в течение 60 мин.

Результаты исследований представлены на рис. 1.

Микроскопические исследования показывают, что при равных условиях и использовании одинаковой жидкости затворения – водного раствора бикарбоната магния столбчатые кристаллы несквигонита образуются интенсивнее и больших размеров из каустического брусита. В обоих случаях установлено, что через 45 мин взаимодействия систем кристаллы несквигонита начинают разветвляться от центра стремясь к образованию большого количества столбчатых сферолитов. Данные образования переплетаются, наслаиваются друг на друга, образуют цепочки, формируя структуру твердения.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что использование каустического брусита позволяет получать более полную кристаллизацию в начальный период времени взаимодействия магниальной системы, что в дальнейшем положительно скажется на прочностных свойствах и водостойкости структуры твердения.

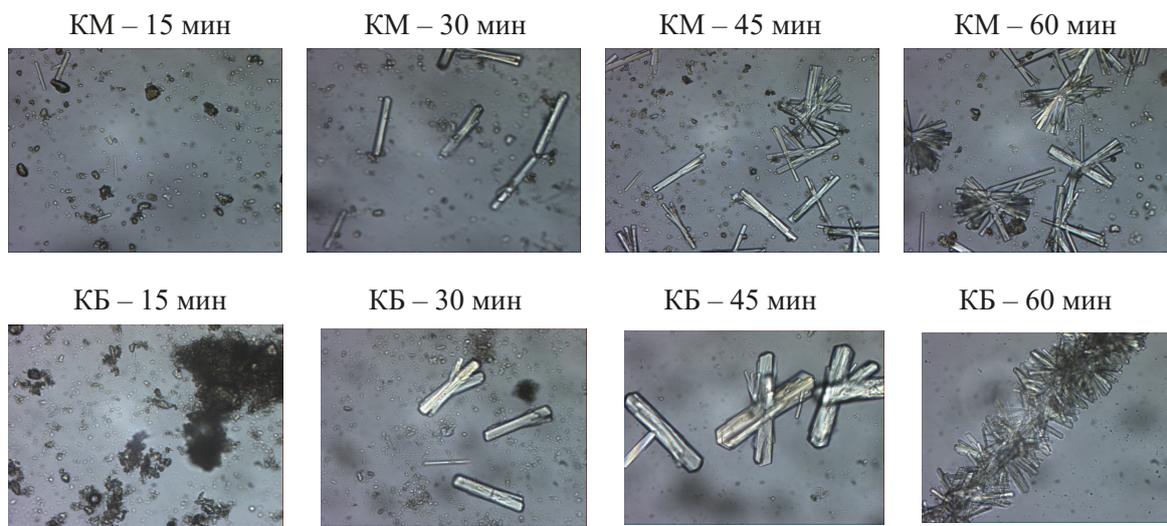


Рис. 1. Формирование кристаллов несквигонита $MgCO_3 \cdot 3H_2O$

Секция 2

Химия и химическая технология органических веществ и материалов

ИНГИБИТОРЫ ФЕРМЕНТОВ СИСТЕМЫ РЕПАРАЦИИ ДНК В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АГЕНТОВ

К.П. Волчо¹, О.И. Лаврик², Н.Ф. Салахутдинов¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 9, volcho@nioch.nsc.ru

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 8

Тирозил-ДНК-фосфодиэстераза 1 (Tdp1) является важным ферментом системы репарации ДНК, участвующим в целом ряде процессов [1]. В частности, Tdp1 играет ключевую роль в удалении повреждений ДНК, возникающих в результате действия ингибиторов топоизомеразы 1 (Topo1), таких как камптотecin и его аналоги, снижая эффективность их противоопухолевого действия. Считается, что именно Tdp1 является ответственной за лекарственную устойчивость ряда опухолей. Таким образом, применение противоопухолевых препаратов, особенно нацеленных на ингибирование Topo1, совместно с ингибиторами Tdp1 может значительно повысить эффективность противоопухолевой терапии. В настоящее время описано лишь небольшое количество ингибиторов Tdp1, проявляющих, как правило, умеренную активность.

Нами проведены систематические исследования по направленному дизайну ингибиторов Tdp1 на основе природных соединений различ-

ных структурных типов, включая монотерпеноиды, холевые кислоты, усниновую кислоту, алкалоид берберин. В результате, в каждом типе производных природных соединений нами обнаружен целый ряд новых ингибиторов Tdp1, в том числе и превосходящих по активности все опубликованные ранее ингибиторы. Впервые продемонстрирована способность найденных ингибиторов Tdp1 многократно усиливать цитотоксичность ингибиторов Topo1 в отношении опухолевых линий клеток и, что особенно важно, усиливать противоопухолевое и антиметастатическое действие топотекана, клинически используемого ингибитора Topo1, в экспериментах *in vivo*. Таким образом, найдены высокоэффективные ингибиторы фермента Tdp1, высокоперспективные для применения в комплексной терапии онкологических заболеваний.

Исследование поддержано грантом РНФ №19-13-00040.

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ СНОТВОРНЫХ СРЕДСТВ

В.И. Павловский

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

Обеспечение хорошего сна необходимо человеку для полноценного отдыха и восстановления сил. Расстройства сна приводят к развитию различных неврозов, снижению качества жизни, работоспособности и др.

С целью улучшения сна человечество использовало различные продукты растительного или искусственного происхождения начиная с незапамятных времен (так ассирийцы около 2000 г. до н.э. использовали препараты бел-

ладонны, а египтяне применяли опиум уже в 1550 г. до н. э.).

Широко в народной практике использовались спиртные напитки в качестве средства для общей анестезии. В XIX веке был изобретён ингаляционный наркоз смесью паров опиума, дурмана, гашиша, аконита, мандрагоры и других наркотических и токсических веществ.

С развитием органической химии арсенал снотворных средств резко расширился. В настоящее время применяют лекарственные препараты, относящиеся к различным фармакологическим группам (транквилизаторы, седативные средства, многие антигистаминные средства,

оксибутират натрия, клофелин и др.). Многие лекарственные препараты (люминал, веронал, барбамил, нитразепам и др.) могут снижать уровень возбуждения нервной системы, обеспечивая в той или иной степени удовлетворительный сон, но при этом у каждого из этих препаратов имеются ряд побочных эффектов.

В связи с этим продолжается поиск безопасных и эффективных препаратов, которые формируют нормальный физиологический сон, проявляют безопасность для разных групп людей, не вызывают нарушений памяти и других побочных эффектов.

УГЛЕВОДНЫЕ БАЗЫ ДАННЫХ

Ф.В. Тоукач

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т 47, netbox@toukach.ru

Углеводы – один из наиболее химически-разнообразных классов биомакромолекул. К настоящему времени объем накопленной информации об них многократно превысил уровень, позволяющий ориентироваться в этом океане данных без специальных средств. Прогресс в их изучении зависит от наличия единого информационного пространства данных по структуре, свойствам и функциям углеводов, связанных с таксономией и свойствами их природных источников. Главные средства формирования этого пространства – базы данных гликомики и прогностические сервисы, использующие данные из этих баз [1].

В рамках систематической работы по информатизации гликомики [2], проводимой коллективом проекта Carbohydrate Structure Database (CSDB), сформированы критерии качества продуктов гликоинформатики, созданы стандарты и онтологии компьютерного представления и визуализации углеводных данных, разработана платформа гликоинформатики CSDB, включающая тематические базы данных и расчетные модули. Все возможности проекта бесплатно доступны гликохимикам и гликобиологам через Интернет (<http://csdb.glycoscience.ru>).

Из важнейших компонентов CSDB можно выделить:

- Базу данных природных углеводов бактерий, архей, грибов, растений и простейших [3]. По прокариотам и грибам база обеспе-

чивает покрытие, близкое к полному (т.е. включает практически все опубликованные данные, что делает даже отрицательный ответ на поисковый запрос значимой научной информацией). База содержит данные о первичной структуре гликанов и гликоконъюгатов, их таксономию вплоть до штаммов, подробные библиографические аннотации, спектры ЯМР, и отчасти – биохимические, генетические, медицинские и другие аннотации.

- Базу данных конформаций гликозидных мостиков в олигосахаридах и родственных структурных фрагментах, заполненную данными низкотемпературной молекулярной динамики с явным учетом растворителя [4]. Интерфейс базы позволяет изучать и экспортировать карты энергий и заселенностей с размерностью до 4.
- Базу данных гликозилтрансфераз с полным покрытием по трем наиболее изученным представителям каждого царства: бактерии *E.coli*, грибу *S. Cerevisiae*, растению *A. thaliana* [5–7].
- Базу данных структурных компонентов природных углеводов (моносахаридов, полиолов, аминокислот, жирных кислот, растительных агликонов и других молекулярных строительных блоков) с подробными структурно-химическими аннотациями.

- Многочисленные инструменты поиска, фильтрации [8–9], сопоставления, статистической обработки [10] и кластеризации структурных, таксономических, биосинтетических, конформационных, библиографических, ЯМР-спектроскопических и прочих данных по нескольким десяткам критериев.
- Визуальный онлайн-редактор углеводных структур, позволяющий собирать сложные биомолекулы с помощью интуитивных операций в браузере. Редактор способен экспортировать результат во все современные форматы гликоинформатики, в атомарные форматы (MOL, PDB), структурные формулы, трехмерные модели, и имеет собственный оптимизатор и визуализатор геометрии [11], оптимизированный для молекулярной механики сложных углеводов.
- Модуль предсказания одно- и двумерных спектров ЯМР произвольных углеводов [12] и предсказания структуры по спектрам [13] и данным других экспериментов. Предсказание спектров базируется на собственной теории [14] и использовании базы данных и обеспечивает точность 0,07 м.д. (^1H) и 0,6 м.д. (^{13}C), намного превосходящую аналоги, в том числе нейросетевые и квантовомеханические [15].
- Интеграцию с другими проектами [16] глико-, хемо- и био-информатики на уровне программного интерфейса, кросс-ссылок, универсальных идентификаторов, RDF-онтологии [17], договоренностей о стандар-

тах и форматах данных. Используемая собственная углеводная нотация (язык CSDB Linear [18]) имеет трансляторы на другие углеводные языки и из них.

- Инструменты автоматизации аннотирования оригинальных публикаций, выявления ошибок в публикациях и в базах данных, программы для повышения эффективности и снижения стоимости ретроспективного анализа публикаций коллективом CSDB.

Каждый год обновляется и дополняется контент, ищутся и устраняются ошибки (в том числе в публикациях гликологов), появляются новые сервисы.

В докладе также рассмотрены основные достижения научных конкурентов и существующие проекты близких направлений. Вместе с CSDB они в последнее десятилетие вывели гликомику на уровень информационной обеспеченности, достигнутый ранее в геномике и протеомике. В отличие от CSDB, большинство из них ориентировано на изучение гликома млекопитающих и работу с характерными для них структурными особенностями и экспериментами. Обзор состояния мировой гликоинформатики дает пользователям представление обо всем арсенале существующих способов получения и обработки информации (экспериментальной, систематизированной или предсказанной) о природных углеводах.

Работа выполнена при поддержке РФФ 18-14-00098П. Материалы к докладу доступны на сайте автора: <http://toukach.ru/rus/glyco-db.htm>.

Список литературы

1. Egorova K.S., Toukach P.V. *Glycoinformatics: bridging isolated islands in the sea of data // Angewandte Chemie Intl. Ed.*, 2018. – Vol. 57. – №46. – P. 14986–14990. DOI: 10.1002/anie.201803576.
2. Тоукач Ф.В. Дисс. «Информационные технологии в структурной гликохимии и гликобиологии», докт. хим. наук. – Москва: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 2019.
3. Toukach P.V., Egorova K.S. *Carbohydrate structure database merged from bacterial, archaeal, plant and fungal parts // Nucleic Acids Research*, 2016. – Vol. 44. – №D1. – P. D1229–D1236. DOI: 10.1093/nar/gkv840.
4. Stroylov V.S., Panova M.P., Toukach Ph.V. *Comparison of methods for bulk automated simulation of glycosidic bond conformations // Int. J. Mol. Sci.*, 2020. – Vol. 21. – №20. ID 7626. DOI: 10.3390/ijms21207626.
5. Egorova K.S., Toukach P.V. *CSDB_GT: a new curated database on glycosyltransferases // Glycobiology*, 2017. – Vol. 27. – №4. – P. 285–290. DOI: 10.1093/glycob/cww137.
6. Egorova K.S., Knirel Y.A., Toukach P.V. *Expanding CSDB_GT glycosyltransferase database with Escherichia coli // Glycobiology*, 2019. – Vol. 29. – №4. – P. 285–287. DOI: 10.1093/glycob/cwz006.
7. Egorova K.S., Smirnova N.S., Toukach P.V. *CSDB_GT, a curated glycosyltransferase data-*

- base with close-to-full coverage on three most studied non-animal species, *Glycobiology*, 2020. ePub ahead of print. DOI: 10.1093/glycob/cwaa107.
8. Egorova K.S., Toukach P.V. *Carbohydrate Structure Database (CSDB): examples of usage // A Practical Guide to Using Glycomics Databases*. Japan: Springer, 2017. – Гл. 5. – P. 75–113. DOI: 10.1007/978-4-431-56454-6_5.
 9. Toukach P.V., Egorova K.S. *Bacterial, Plant, and Fungal Carbohydrate Structure Databases: daily usage // Glycoinformatics*. New York: Humana Press, 2015. – Гл. 5. – P. 55–85. DOI: 10.1007/978-1-4939-2343-4_5.
 10. Egorova K.S., Kondakova A.N., Toukach P.V. *Carbohydrate Structure Database: tools for statistical analysis of bacterial, plant and fungal glycomes // Database (Oxford)*, 2015. – Vol. 2015. ID. bav073. DOI: 10.1093/database/bav073.
 11. Chernyshov I.Y., Toukach P.V. *REStLESS: automated translation of glycan sequences from residue-based notation to SMILES and atomic coordinates // Bioinformatics*, 2018. – Vol. 34. – №15. – P. 2679–2681. DOI: 10.1093/bioinformatics/bty168.
 12. Kapaev R.R., Toukach P.V. *Simulation of 2D NMR spectra of carbohydrates using GODDESS software // Journal of Chemical Information and Modeling*, 2016. – Vol. 56. – №6. – P. 1100–1104. DOI: 10.1021/acs.jcim.6b00083.
 13. Kapaev R.R., Toukach P.V. *GRASS: semi-automated NMR-based structure elucidation of saccharides // Bioinformatics*, 2018. – Vol. 34. – №6. – P. 957–963. DOI: 10.1093/bioinformatics/btx696.
 14. Kapaev R.R., Egorova K.S., Toukach P.V. *Carbohydrate structure generalization scheme for database-driven simulation of experimental observables, such as NMR chemical shifts // J. Chem. Inf. Model*, 2014. – Vol. 54. – №9. – P. 2594–2611. DOI: 10.1021/ci500267u.
 15. Kapaev R.R., Toukach P.V. *Improved carbohydrate structure generalization scheme for (1)H and (13)C NMR Simulations // Analyt. Chem.*, 2015. – Vol. 87. – №14. – P. 7006–7010. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b01413.
 16. Aoki-Kinoshita K.F., Bolleman J., Campbell M.P., Kawano S., Kim J.D., Lutteke T., Matsubara M., Okuda S., Ranzinger R., Sawaki H., Shikanai T., Shinmachi D., Suzuki Y., Toukach P., Yamada I., Packer N.H., Narimatsu H. *Introducing glycomics data into the Semantic Web // J. Biomed. Semantics*, 2013. – Vol. 4. – №1. ID 39. DOI: 10.1186/2041-1480-4-39.
 17. Ranzinger R., Aoki-Kinoshita K.F., Campbell M.P., Kawano S., Lutteke T., Okuda S., Shinmachi D., Shikanai T., Sawaki H., Toukach P., Matsubara M., Yamada I., Narimatsu H. *GlycoRDF: an ontology to standardize glycomics data in RDF // Bioinformatics*, 2015. – Vol. 31. – №6. – P. 919–925. DOI: 10.1093/bioinformatics/btu732.
 18. Toukach Ph.V., Egorova K.S. *New features of CSDB Linear, as compared to other carbohydrate notations // J. Chem. Inf. Model*, 2020. – Vol. 60. – №3. – P. 1276–1289. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00744.

МИШЕНЬ-ОРИЕНТИРОВАННЫЙ ПОИСК ИНГИБИТОРОВ ВИРУСА SARS-CoV-2

О.И. Яровая¹, Д.Н. Щербаков², Н.Ф. Салахутдинов¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лавреньева 9

²Федеральное Бюджетное Учреждение Науки
Государственный Научный Центр Вирусологии и Биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора
630090, Россия, г. Новосибирск, ooo@nioch.nsc.ru

Глобальная пандемия новой коронавирусной инфекции 2019 года (COVID-19), вызываемой вирусом SARS-CoV-2 (Тяжёлый острый респираторный синдром), началась в китайском городе Ухань в декабре 2019 года и с тех пор распространилась по всему миру. Для борьбы с вирусными заболеваниями человека существует

несколько направлений. Первое – это предупреждение заболевания, в которое входит предупреждение распространения вируса или предварительная вакцинация (успешно применяемая в случае с некоторыми вирусными инфекциями, например, с оспой). На сегодняшний день успешная разработка вакцин проводится сразу в

нескольких ведущих вирусологических и научно-исследовательских центрах и массовая вакцинация уже началась в России и по всему миру.

Другим основным направлением способов борьбы с вирусными инфекциями, является применение специфических химиотерапевтических агентов, направленных на подавление репликации вируса в клетке хозяина. Использование противовирусных препаратов на ранней стадии развития болезни может существенно снизить вирусную нагрузку на организм и значительно уменьшить развитие осложнений, вызванных инфекционной болезнью. Каждый этап жизненного цикла вируса может быть потенциальной мишенью для лекарственной терапии. Перспективные мишени для лекарств включают неструктурные белки, например, 3-химотрипсин-подобная протеаза – главная протеаза, папаин-подобная протеаза, РНК-зависимая РНК-полимераза или поверхностные белки вируса. Значительные усилия исследователей всего мира сосредоточены в поиске уже допущенных к применению химиотерапевтических агентов, проявляющих активность в отношении SARS-CoV-2. Данное направление называют перепрофилированием лекарственных средств. Несмотря на беспрецедентные усилия ученых всего мира, на сегодняшний день эффективного средства, достоверно работающего в отношении пандемического вируса SARS-CoV-2, не найдено.

Нашим коллективом исследователей разработаны подходы к мишень-ориентированному поиску новых химических соединений, влияющих на важные этапы жизненного цикла вируса SARS-CoV-2. Известно, что вирус проникает в клетку-хозяина с помощью трансмембранного белка гликопротеина, который представляет собой гомотримеры на поверхности вирусной мембраны. Гликопротеин содержит две функциональные субъединицы, ответственные за прикрепление к рецептору клетки-хозяина (S1)

и слияние вирусной и клеточной мембран (S2). Связывание белка с рецептором опосредуется рецептор-связывающим доменом (RBD), который расположен в субъединице S1. С целью поиска агентов, активных на ранней стадии вирусной репликации, нами разработана псевдо-вирусная система, позволяющая получать вирусоподобные частицы, содержащие на своей поверхности гликопротеин вируса SARS-CoV-2. С использованием этой системы нами обнаружено два класса соединений, перспективных в качестве эффективных ингибиторов входа вируса.

После того как вирус проникает в клетку-хозяина, начинается его размножение – репликация, одним из ключевых ферментов этого процесса выступает главная протеаза. Сначала геном вируса транслируется с РНК в полипротеин, а затем главная протеаза разрезает эту цепь на более мелкие части, из которых формируются новые вирусные частицы. Если этот фермент заблокировать, репликация вируса останавливается. Таким образом, поиск соединений, ингибирующих работу этой протеазы одно из основных направлений в области химиотерапии SARS-CoV-2. Нами разработан рекомбинантный аналог главной протеазы вируса, позволяющий проводить изучение активности синтезированных нами соединений в отношении этого фермента. В качестве препаратов сравнения использовались дисульфирам и эбселен. Для оценки эффективности потенциальных ингибиторов использовали флуоресцентномеченый пептид, фрагмент полипротеина SARS-CoV-2. В настоящий момент нами обнаружены агенты на основе соединений терпенового ряда, активные в отношении основной протеазы в субмикромольной концентрации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта №20-04-60038 Вирусы.

PHYTOCHEMICAL SCREENING AND STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF TWO ALGERIAN PLANTS

Dr Adjal Fatima, Dhahoua Karima, Ait Bouabdallah Imane

Department of industrial chemistry
University of Biskra/Biskra
Algeria

The renewed interest in medicinal plants to extract active ingredients is increasing day by day; indeed, essential oils are important because they have antibacterial activities and can successfully replace antibiotics which show their ineffectiveness against bacteria resistant. The aim of this work is to evaluate the antibacterial activity of essential oils of the plant thymus vulgaris and mint. After extraction of

the essential oils by hydrodistillation of the cleveger type, the yields obtained are 0.6% and 1.1% respectively for the Thymus vulgaris and mint plants. The study of the antibacterial activity of essential oils by different methods showed that the Mint species has a great influence compared to the species of Thymus vulgaris on all the bacterial strains used in this study.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГЕНЕРАЦИИ ИОДОНИЕВЫХ ИЛИДОВ

А.И. Александрова, Н.С. Антонкин, Ю.А. Власенко
Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aia20@tpu.ru

Соединения поливалентного иода (СПИ) представляют собой универсальный и эффективный класс реагентов и широко используются в органическом синтезе в качестве окислителей [1], реагентов для переноса функциональных групп [1, 2] и в последнее время – в качестве органокатализаторов за счет галогенных связей [3]. Однако, традиционные методы получения СПИ связаны с использованием дорогостоящих окислителей и большое количество побочных продуктов, что не соответствует современным принципам «зеленой химии» [4].

За последнее 10-летие электрохимическое получение СПИ и его применение в органических реакциях являются хорошей альтернативой классическим методам, поскольку позволяет избежать вышеуказанных проблем, возникающих в более привычных подходах к окислению

иода [4], а также использовать СПИ в качестве возобновляемого реагента, в каталитическом режиме [5]. Несмотря на активное развитие области генерации СПИ в электрохимическом режиме, данный подход не был применен к такому классу соединений, как иодониевые илиды, представляющему огромный интерес для органического синтеза и используется в получении гетероциклических соединений, C–H модификации, циклопропанировании и др [6].

Нами были проведены исследования по возможности образования иодониевых илидов из соответствующих иодидов и дикетонов в условиях электрохимической ячейки посредством циклической вольтамперометрии. Кроме того, нам представляется возможным реализация опорот получения циклопропанов из алкенов и дикетонов.

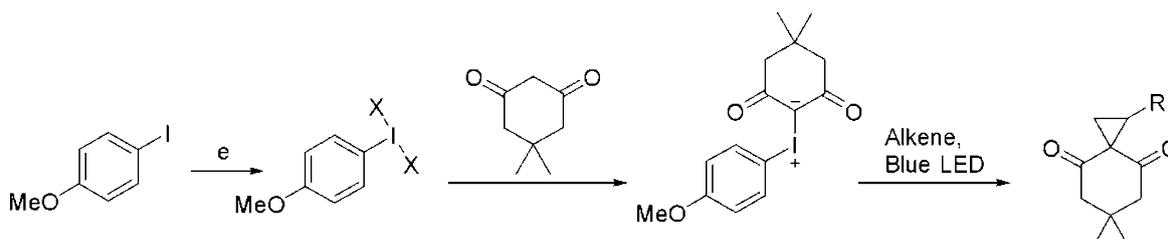


Схема 1.

Таким образом, нами проведены вольтамперометрические исследования и показана возможность генерации иодониевых илидов в электрохимическом режиме. Вместе с тем, нами предложен *one-pot* метод получения циклопропанов из алкенов и diketонов в комбинации

фото- и электрохимической активации органических молекул.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90007.

Список литературы

1. Yoshimura A.; Zhdankin V.V., *Chem. Rev.*, 2016. 116. 3328–3435.
2. Chen W.W.; Cuenca A.B.; Shafir A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020. 59. 16294–16309.
3. Sutar R.L.; Huber S.M., *ACS Catal.*, 2019. 9. 10. 9622–9639.
4. Martins G.M.; Shirinfar B.; Hardwick T.; Ahmed N., *ChemElectroChem*, 2019. 6. 1300–1315.
5. Qian P.; Zha Z.; Wang Z.; *ChemElectroChem*, 2020. 7. 2527–2544.
6. Yusubov M.S.; Yoshimura A.; Zhdankin V.V., *ARKIVOC*, 2016. 1. 342–374.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

А.Х. Алиев, Е.Г. Моисеева

Научный руководитель – профессор, директор Н.Ю. Башкирцева

Казанский национальный технический университет
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, office@kstu.ru

Актуальность изучения пород нефтяных месторождений обусловлена тем, что их минеральный состав, поверхностные и адсорбционные характеристики оказывают значительное влияние на состав и свойства углеводородов нефти. Карбонатные породы по современным оценкам обладают наиболее богатыми запасами углеводородных ресурсов, на их долю приходится до 60% всех нефтяных запасов [1, 2]. Термические и гидротермальные превращения сверхвязких нефтей рассматриваются в качестве одного из методов моделирования процессов генерации углеводородов в осадочной толще, а также при использовании тепловых методов добычи [3, 4]. Исследование поверхностных свойств минералов раскрывает знания о процессах адсорбции, на поверхности пород включающих микропримеси многих минералов с различной адсорбционной активностью, которые относятся к числу

важнейших факторов, определяющие механизмы превращения залегающих углеводородных скоплений в гидротермальных условиях.

Работа посвящена исследованию закономерностей изменения состава гидротермальным процессом сверхтяжелой нефти карбонатных отложений.

Экспериментальные исследования осуществлялись в реакторе закрытого типа (автоклав) в изотермических условиях при температурах от 290 до 375 °С и давлениях 1–13,5 МПа. В результате термического анализа как исходной, так и гидротермально преобразованной нефти в присутствии доломита и кальцита наблюдается потеря массы более 50%, что обусловлено протеканием реакций разрыва наименее термически устойчивых гетеролитических C–S связей. В компонентном составе преобразованной нефти в результате гидротермального воздействия

Таблица 1. Компонентный состав нефти и жидких продуктов ее гидротермальных превращений

Эксперимент, №	Бензолные смолы, %	Спирто-бензолные смолы, %	Асфальтены, %	Масла, %	Вязкость, 20 °С
Исх. нефть	19,8	11,2	11,1	57,9	2,245
1	9,6	16	11	63,4	0,67
2	15,63	6,55	10,98	65,7	1,07

происходит увеличение содержания масел (таблица 1). Преобразованная нефть в гидротермальных условиях в присутствии минеральных соединений карбонатных отложений характеризуется пониженной вязкостью по сравнению с исходной нефтью.

В работе исследованы состав и реологические свойства исходной и гидротермально преобразованной тяжелой нефти. Результаты

работы, позволяют охарактеризовать физико-химические процессы, протекающие в гидротермальных условиях в продуктивных пластах, что представляет интерес в связи с поисками, разведкой и разработкой новых месторождений тяжелых высоковязких нефтей.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант 18-77-10023.

Список литературы

1. Хисмиев Р.Р., Петров С.М., Баширцева Н.Ю. Современное состояние и потенциал переработки тяжёлых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник КТУ, 2014. – Т. 17. – №21. – С. 312–315.
2. Петров С.М., Ибрагимова Д.А., Абделсалам Я.И.И., Каюкова Г.П. Влияние пороодообразующих и каталитических добавок на преобразование тяжелой высоковязкой нефти // Нефтехимия, 2016. – Т. 56. – №1. – С. 24–29.
3. Petrov S.M., Zaidullin I.M., Ibragimova D.A., Baybekova L.R., Kaukova G.P., Lakhova A.I. Converting bituminous oil insupercritical water with suspended particles and hematite caustob-
iolites // II Scientific-Technological Symposium «Catalytic hydroprocessing in oil refining». – Belgrade, Serbia, April 17–23, 2016. – P. 155–156.
4. Sergey M. Petrov, Galina P. Kayukova, Alexey V. Vakhin, Alfiya N. Petrova, Abdelsalam Ya. Ibrahim Ibrahim, Yaroslav V. Onishchenko, and Danis K. Nurgaliyev. Catalytic Effects Research of Carbonaceous Rock under Conditions of In-Situ Oxidation of Super-Sticky Naphtha // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 6(6) November – December 2015. – P. 16241629.

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛАМБЕРТИАНОВОЙ КИСЛОТЫ И 18-НОР-15,16-ЭПОКСИ-8(17),13(16),14-ЛАБДАТРИЕНА

В.И. Антипова, Ю.В. Харитонов
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Ю.В. Харитонов

ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
630090, Россия, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 9, v.antipova@g.nsu.ru

Ламбертиановая кислота **1** – доступный дитерпеноид лабданового ряда, который проявляет ряд ценных фармакологических эффектов: противовоспалительная, антиаллергенная активность и противоопухолевое действие. Одним из базовых подходов в медицинской химии в усилении нативной активности является химическая модификация функциональных групп или замена их на другие с отличными физико-химическими свойствами. В настоящей работе описан синтез производных ламбертиановой кислоты и 18-нор-15,16-эпокси-8(17),13(16),14-лабдатриена по атому углерода С-18 и С-4 соответственно.

Амиды ламбертиановой кислоты **3** получали взаимодействием хлорангидрида **2** с первичны-

ми и вторичными аминами при комнатной температуре в хлористом метиле в присутствии триэтиламина. Аналогичным образом, конденсацией хлорангидрида **2** с гидразингидратом и гидрохлоридом гидроксиламина, выполнен синтез гидразида и N-гидроксиамида ламбертиановой кислоты соответственно.

Условия и реагенты: (а) SOCl_2 , Py, CH_2Cl_2 , 0–20 °С; (б) NHRR^1 , CH_2Cl_2 , Et_3N , 20–25 °С; (с) $\text{NH}_2\text{Me}\cdot\text{HCl}$, CH_2Cl_2 , Et_3N ; (д) Me_2NH , H_2O , 0–5 °С; (е) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, CH_2Cl_2 , Et_3N ; (ф) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , Et_3N .

В синтезе 4-амино-18-нор-15,16-эпокси-8(17),13(16),14-лабдатриена **4** и его N-метильного производного **5** проводили

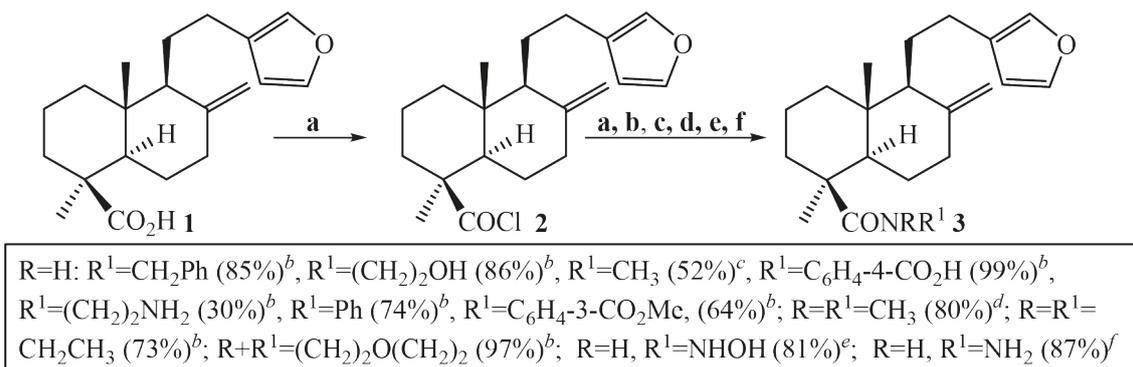


Схема 1.

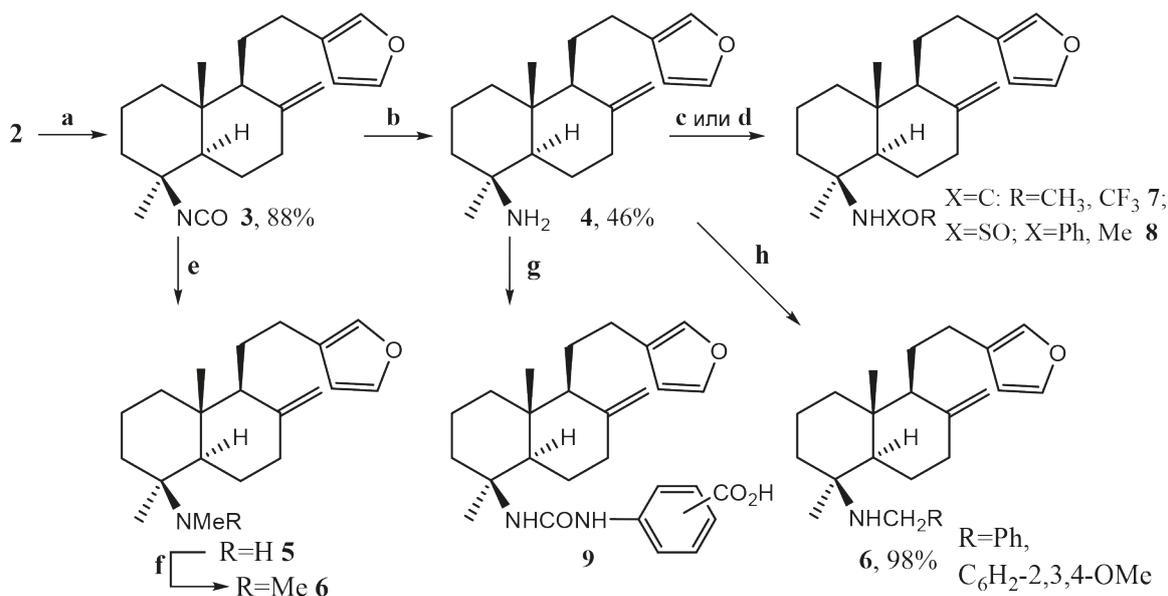


Схема 2.

гидролиз и восстановление изоцианата **3** соответственно. 4-(N,N-диметиламин)- **5** и 4-(N-ариламин)-18-норлабдатриены **6** получали метилированием и восстановительным аминированием амина **4** соответственно. Синтез амидных **7** и сульфамидных **8** производных 4-амино-18-нор-15,16-эпокси-8(17),13(16),14-лабдатриена включал ацилирование ангидридами кислот и взаимодействие с сульфохлоридами соответственно. В синтезе амидов **9** проводили амидирование азидов бензойной кислоты амином **4** с последующим восстановлением азидогруппы. Первая стадия выполнена с помощью карбодиимидного метода, вторая включала восстановление активированной цинковой пылью в водном этаноле в присутствии хлорида аммо-

ния. Выход продуктов на первой стадии составил 57–71%, на второй 89–92%.

Условия и реагенты: (a) NaN_3 , бензол, 20–80 °C; (b) KOH, диоксан, 101 °C; (c) Ac_2O или $(CF_3CO)_2$, Py, 20–25 °C; (d) $MeSO_2Cl$, или $PhSO_2Cl$, CH_2Cl_2 , 20–25 °C; (e) $LiAlH_4$, ТГФ, 66 °C; (f) CH_3I , $NaHCO_3$, EtOH, 20–25 °C; (g): 1. 2- или 3- или 4-азидобензойная кислота, ДЦК, 1-гидроксибензотриазол, CH_2Cl_2 , 20–25 °C; 2. Zn, EtOH/ H_2O (3:1), NH_4Cl , 20–25 °C. (h) 1. PhCHO или 1,2,3-триметоксибензальдегид, $MgSO_4$, CH_2Cl_2 , 20–25 °C; 2. $NaBH_4$, MeOH, 20–25 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Новосибирской области (проект № 19-43-540003).

ОРТО-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ 2-ФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Н.С. Антонкин, Ю.А. Власенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nsa14@tpu.ru

Производные орто-замещенных 2-фенилбензимидазолов находят широкое применение в качестве биологически активных субстанций, в частности производные данных соединений выступают как перспективные противовирусные вещества (**1**, **2**) [1, 2], ингибиторы рецепторов, активируемых протеазами (PAR2) (**3**), которые в свою очередь участвуют в воспалительных процессах [3], антибактериальные агенты, в том числе для терапии конкретных заболеваний, таких как болезнь Шагаса (**4**) [4] (схема 1).

Несмотря на высокий потенциал данных веществ как биологически активных соединений, методы прямой орто-функционализации фенильного фрагмента в данных структурных блоках изучены крайне скудно. Известные методы обладают рядом недостатков – катализ солями тяжелых металлов, таких как Pd[5–7], Cu[8], Ru[9] и Rh[10], а также в большинстве случаев, высокие температуры (> 120 °C) [5, 6, 9, 10].

В данной работе нами разработан подход к прямой орто-функционализации 2-фенилбензимидазолов посредством нуклеофильного замещения (диарил)иодониевых солей (схема 2).

Данный метод обладает рядом преимуществ перед уже существующими, а именно, селективность замещения, отсутствие необходимости использования солей металлов, возможность введения различных функциональных групп, а также возможность функционализации N-незамещенных бензимидазолов.

Таким образом, нами разработан селективный и простой метод прямой орто-функционализации производных 2-фенилбензимидазола с использованием соединений поливалентного иода, имеющий огромные перспективы для трансформации сложных молекул на последней стадии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта № 19-43-703004.

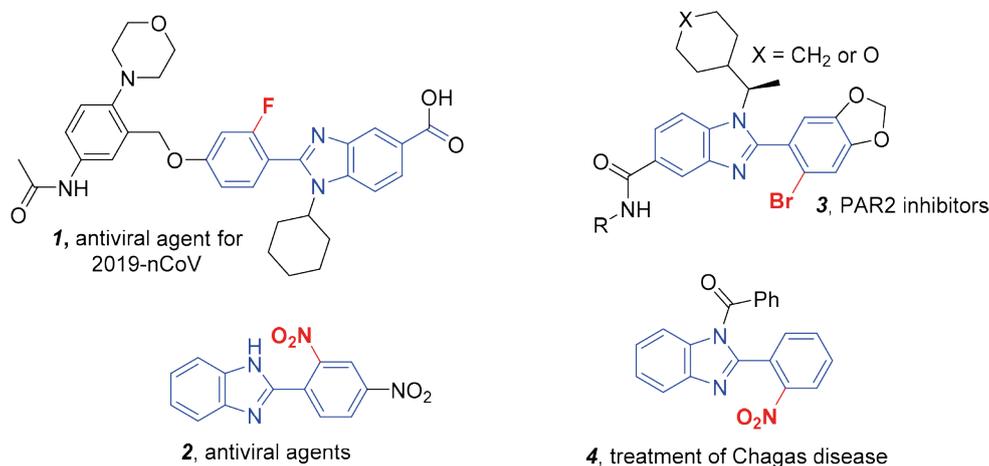


Схема 1.

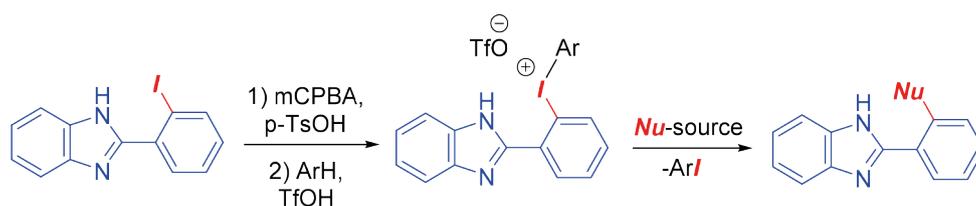


Схема 2.

Список литературы

1. Tonelli F.; Mazzei T.; Novelli A.; Mazzoni P.; Ficari F.; Group, T.I.C., *J. Chemother.*, 2002. 14(4). 366–372.
2. Singh P.K.; Pathania S.; Rawal R.K., *SAR QSAR Environ. Res.*, 2020. 31(11). 857–867.
3. Dekker N. et al., *Commun. Biol.*, 2020. 3. 1–13.
4. Beltran-Hortelano I.; Alcolea V.; Font M.; Pérez-Silanes S., *Eur. J. Med. Chem.*, 2020. 206. 112692.
5. Chen L.H.; Wu T.Y.; Paike V.; Sun C.M., *Mol. Divers.*, 2013. 17. 641–649.
6. Kamal A.; Srinivasulu V.; Sathish M.; Tangel-la Y.; Nayak V.L.; Rao M.N.; Shankaraiah N.; Nagesh N., *Asian J. Org. Chem.*, 2014. 3. 68–76.
7. Saha M.; Das A.R., *Org. Biomol. Chem.*, 2020. 18. 941.
8. Vinayak B.; Ashok A.; Chandrasekharam M., *Eur. J. Org. Chem.*, 2017. 7127–7132.
9. Kobayashi Y.; Kashiwa M.; Sonoda M.; Kirihata M.; Tanimori S., *Synthesis*, 2014. 46. 3185–3190.
10. Miyamura S.; Tsurugi H.; Satoh T.; Miura M., *J. Organomet. Chem.*, 2008. 693. 2438–2442.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ

И.Н. Ануарбекова, Е.С. Сычева, Д.Б. Маркина

Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией М.С. Муканова

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова

050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Уалиханова, 106, indikosha_1987@mail.ru

В настоящее время одной из актуальных задач сельского хозяйства является создание экологически безопасных средств защиты растений. Применение природных полисахаридов циклодекстрина и арабиногалактана в качестве матрицы для пестицидов и регуляторов роста растений обусловлено возможностью повышения их растворимости, стабильности, эффективности действия и снижения вредного влияния на экологию. При использовании подобных комплексов с полисахаридами наблюдается их замедленное разложение и увеличение срока действия, повышается устойчивость к солнечному действию, увеличивается их ростстимулирующая, инсектицидная, фунгицидная, гербицидная и другие виды биологической активности.

Нами ведутся исследования в области синтеза различных производных гетероциклических, ациклических и ароматических дитиокарбаматов и их комплексов с полисахаридами.

Ранее в результате биоскрининга ростстимулирующей и корнеобразующей активности синтезированных нами новых гетероциклических и ароматических дитиокарбаматов и их производных выявлены эффективные регуляторы роста растений и стимуляторы корнеобра-

зования зерновых (пшеница), хвойных (ель) и декоративных (спирея Вангутта) культур [1–7].

Применение синтезированных регуляторов роста в концентрации 0,01% стимулирует длину проростков и увеличивает всхожесть побегов пшеницы и ели до 90–98% [1–3]. Полевые мелкоделяночные испытания показали высокую эффективность новых препаратов в концентрации 0,01% и 0,001% на черенках спиреи Вангутта, проявившуюся в повышении приживаемости, укореняемости и побегообразования черенков по сравнению с контролем и стандартом [4–6]. Также корнеобразующую активность показал комплекс проп-2-инилморфолиндитиокарбама-та с циклодекстрином [7].

Таким образом изучаемые гетероциклические, ациклические и ароматические дитиокарбаматы и их производные обладают высоким потенциалом биологической активности и являются перспективными субстратами для образования на их основе комплексов с полисахаридами с целью создания новых экологически безопасных высокоэффективных средств защиты растений для повышения урожайности, приживаемости и стрессоустойчивости декоративных и сельскохозяйственных культур.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК в рамках грантового проекта молодых ученых № AP09057956 «Разработка

биоорганических комплексов с природными полисахаридами в качестве экологически безопасных средств защиты растений».

Список литературы

1. Патент на полезную модель РК № 4775. Применение 2-(пиридин-3-ил)пиперидин-1-карбодитиоата натрия в качестве стимулятора роста растений / Муканова М.С., Сычева Е.С., Ержанов К.Б., Сарсенбаева Г.Б., Мухамадиев Н.С. / Бюл. №24. Оpubл. 19.06.2020 г.
2. Патент на полезную модель РК № 4778. 3-Морфолинопропилкарбамотиоевый пропионовый тиоангидрид, обладающий рост-стимулирующей активностью / Муканова М.С., Әнуарбекова И. Н., Сычева Е.С., Сарсенбаева Г.Б., Мухамадиев Н.С. / Бюл. №40. Оpubл. 09.10.2020 г.
3. Патент на полезную модель РК № 5095. 3,4-Диметоксibenзойный 1H-1,2,4-триазол-1-карботиоевый тиоангидрид, обладающий ростстимулирующей активностью / Сычева Е.С., Муканова М.С., Сарсенбаева Г.Б., Мухамадиев Н.С. / Бюл. №40. Оpubл. 09.10.2020 г.
4. Патент на полезную модель РК № 3672. О-хинолин-8-ил-карбонитиоат калия, обладающий корнеобразующей активностью / Сычева Е.С., Муканова М.С., Визер С.А., Ержанов К.Б., Муканова Г.С. / Бюл. №8. Оpubл. 22.02.2019 г.
5. Патент на полезную модель РК № 5154. Применение ацетил(фенил)карбамотиоата натрия в качестве стимулятора корнеобразования / Муканова М.С., Сычева Е.С., Асылханов Ж.С., Муканова Г.С. / Бюл. №42. Оpubл. 23.10.2020 г.
6. Патент на полезную модель РК № 5094. 3-Морфолинопропилкарбамотиоевый бензойный тиоангидрид в качестве стимулятора побегообразования / Әнуарбекова И.Н., Муканова М.С., Муканова Г.С. / Бюл. №40. Оpubл. 09.10.2020 г.
7. Патент на полезную модель РК № 3938. Комплекс включения проп-2-инилморфолиндитиокарбамата с β -циклодекстрином в качестве стимулятора корнеобразования / Муканова М.С., Сычева Е.С., Ержанов К.Б., Муканова Г.С. / Бюл. №18. Оpubл. 03.05.2019 г.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ *para*-ТОЛУОЛСУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЯ β -АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМОВ

Г.П. Байтурсынова¹, Э.М. Ергалиева¹, Л.А. Каюкова¹, А.В. Вологжанина²
 Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.А. Каюкова

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»
 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, gupi-27@mail.ru

²ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
 119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28, В-334

para-Толуолсульфохлорирование β -аминопропиоамидоксимов (1–5) проведено в присутствии диизопропилэтиламина в хлороформе при комнатной температуре в течение 15–20 ч с контролем ТСХ. Продукты идентифицированы физико-химическими методами и ИК- и ЯМР (¹H и ¹³C) спектроскопией. С целью изучения молекулярного строения полученных структур проведены расчеты геометрии продуктов квантово-химическим методом *ab initio* HF/3-21G. Ранее [1] нами сделан вывод, что при использо-

вании в качестве субстратов β -аминопропиоамидоксимов (1–4) образуются тозилаты спиропиразолиниевых соединений. Взаимодействие же β -аминопропропиоамидоксима 5 с бензимидазольной группой в β -положении предположительно дает продукт по атому кислорода амидоксимной группы. Для ряда продуктов 6–10 методом оптимизации геометрии были рассчитаны полные энергии (Хартри) тозилатов спиропиразолиниевых соединений 6–10а и соответствующих им О-арилсульфоамидов.

Разницы полных энергий структур **6–10a** и возможных *O*-арилсульфоамидов приведены в таблице 1.

Как показывают результаты расчетов, для продуктов **6–9** более стабильной структурой является спиропиразолиниевая форма. Наличие водородных связей между кислородом сульфогруппы и атомами водорода аминогруппы спиропиразолиниевого катиона дополнительно стабилизирует молекулы **6–9**. В целом, выигрыш в энергии при образовании спиропиразолиниевых структур доходит до -103 кДж/моль (**7**). В случае *para*-толуолсульфохлорирования β -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима (**5**) происхо-

дит образование *O*-тозилсульфопроизводного – 3-(1H-бензо[d]имидазол-1-ил)-N'-(тозилокси)пропаниаида (**10b**). Разница в энергии образования продуктов **10a** и **10b** составляет $+55,4$ кДж/моль, что указывает на энергетическую выгодность процесса образования продукта **10b**.

Выводы теоретического исследования подтверждаются результатами PCA анализа. Так, на рисунке 1 приведена PCA структура продукта **8**, перекристаллизованного из изопропанола.

Работа выполнена по гранту от КН МОН РК (ИРН AP08856440).

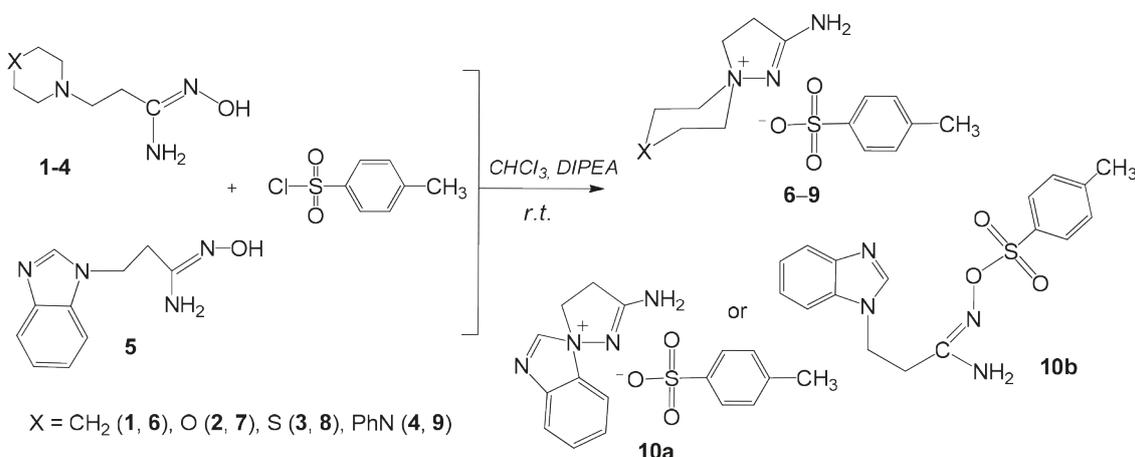


Схема 1.

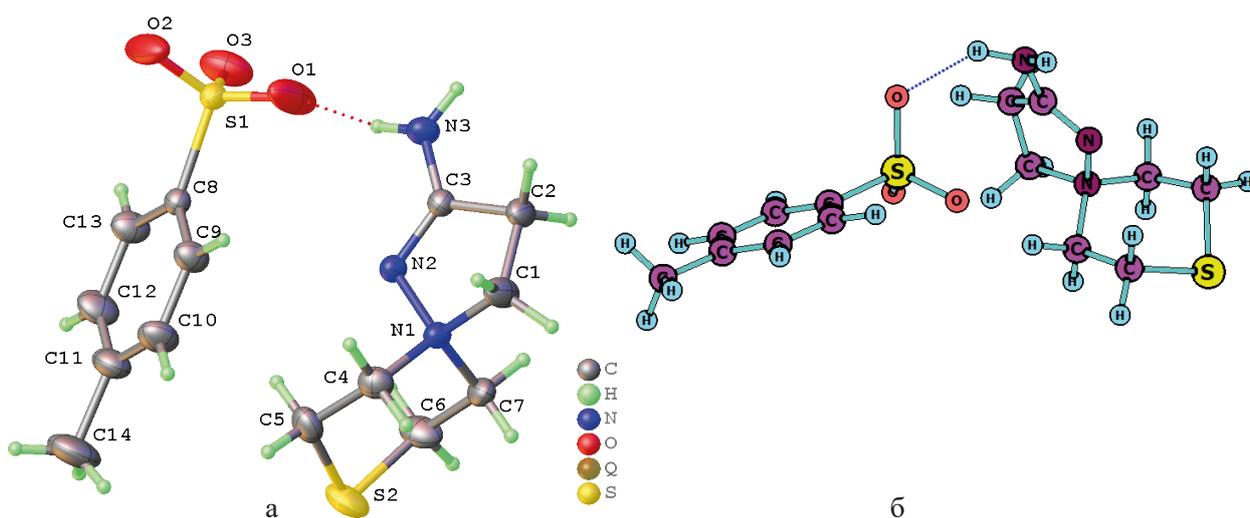


Рис. 1. (а) Данные PCA кристаллов продукта **8**. (б) Геометрия молекулы продукта **8**, рассчитанная методом *ab initio* HF/3-21G

Таблица 1. Разницы полных энергий образования тозилатов спиропиразолиниевых соединений **6–10a** и соответствующих им *O*-арилсульфоамидов, рассчитанные методом *ab initio* HF/3-21G

№ соед.	6	7	8	9	10a
ΔE , кДж/моль	$-83,9$	$-103,0$	$-77,8$	$-78,6$	$55,4$

Список литературы

1. Kayukova L.A., Praliyev K.D., Myrzabek A.B., Kainarbayeva Zh.N. // *Russ. Chem. Bull.*, 2020. – Vol. 69. – P. 496–503.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА NH-ЛАКТАМОВ НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ КАСТАНЬОЛИ-КУШМАНА 3-АРИЛГЛУТАКОНОВЫХ АНГИДРИДОВ

О.Ю. Бакулина, А.А. Пешков, Д.В. Дарьин
 Научный руководитель – д.х.н., профессор М.Ю. Красавин
 Санкт-Петербургский государственный университет
 198504, Россия, Петергоф, Университетский пр.26, o.bakulina@spbu.ru

Реакция Кастаньоли-Кушмана (РКК) представляет собой мощный метод синтеза структурно разнообразных γ - ϵ -лактамов, используя циклические ангидриды дикарбоновых кислот, имины и их аналоги в качестве строительных блоков. Развитие методологии позволило проводить эту реакцию в истинно мультикомпонентном формате с *in situ* генерацией субстратов из коммерчески доступных кислот, альдегидов и аминов, что делает подход ценным инструментом создания обширных библиотек малых молекул для поиска биологически активных соединений и дизайна лекарств.

В настоящей работе была предложена новая методика проведения РКК 3-арилглутаконовых ангидридов с ацетатом аммония и карбонильными соединениями в трехкомпонентном формате,

что привело к образованию серии из 30 новых NH-лактамов, в том числе спироциклических. Реакцию проводили в кипящем ацетонитриле в течение 2 часов с последующим хроматографическим выделением продуктов (большинство из которых были получены с очень высокими выходами). Строение продуктов было доказано с помощью РСА. Путем варьирования заместителей в ангидридной компоненте и карбонильных соединениях и анализа выходов, были исследованы границы применимости реакции. Также в работе описана серия постмодификаций полученных соединений (окисление, восстановление, изомеризация двойной связи).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-73-10078.

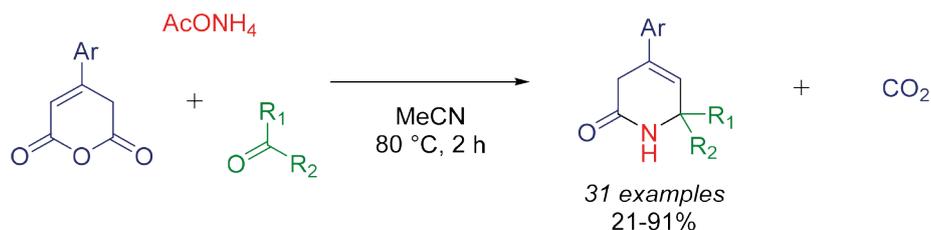


Схема 1.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-СТИЛЬБАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЖЕЛЕЗА (II)

О.И. Балакирева, Г.А. Атаныязова
 Научный руководитель – к.х.н., зав. кафедрой химии и технологии ФАВ А.В. Семенов
 Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва
 430903, Россия, г. Саранск, ул. Большевикская, 68а, olja.balakireva@mail.ru

Известно, что соединения-антиоксиданты могут действовать по различным механизмам: взаимодействуя с активными формами кислоро-

да, обрывая цепь, либо связывая ионы переходных металлов, образуя комплексы [1]. Особое внимание при этом уделяется созданию анти-

оксидантов, которые могли бы реализовывать несколько механизмов антиоксидантного действия [2]. Такими свойствами обладают пирокатехин, пирогаллол и их производные, которые не только могут взаимодействовать с радикалами, но и известны как соединения-хелаторы [3].

Ранее нами были синтезированы пиридин-содержащие аналоги ресвератрола, которые показали хорошие антирадикальные свойства [4]. Наиболее активные соединения были отобраны для дальнейших исследований.

Ввиду присутствия в них пирокатехинового или пирогаллолового фрагментов мы предположили наличие у них комплексообразующих свойств. Известно, что эндогенные ионы Fe^{2+} участвуют в процессах перекисного окисления липидов. Их роль заключается во взаимодействии с пероксидами по реакции Фентона, что приводит к образованию активных гидроксильных или алкоксильных радикалов. Таким образом, целью данной работы было изучение

возможности комплексообразования данных соединений с ионами железа (II).

Одним из методов исследования железосвязывающей активности является сравнение комплексообразующей способности вещества со стандартным хелатором, например, феррозином [5].

Нами изучалась зависимость степени ингибирования образования комплекса Fe^{2+} с феррозином от концентрации антиоксиданта. Было установлено, что изучаемые соединения оказывают хорошее хелатирующее действие по отношению к ионам Fe^{2+} .

Кроме того, был изучен состав образующихся комплексов. Установлено, что ион Fe^{2+} связан с двумя молекулами антиоксиданта.

Таким образом, показано, что исследуемые соединения проявляют связывающую активность в отношении ионов Fe^{2+} , образуя комплексы состава $Fe^{2+} : AO = 1 : 2$.

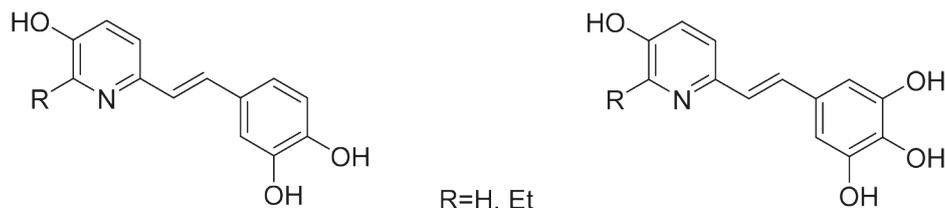


Схема 1.

Список литературы

1. Ingold K.U., Pratt D.A. // *Chem. Rev.*, 2014. – Vol. 114. – Issue 18. – P. 9022–9046.
2. Перевозкина М.Г. *Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами.* – Новосибирск: Изд-во СибАК, 2014. – 240 с.
3. Perron N.R., Brumaghim J.L. // *Cell Biochem. Biophys.*, 2009. – Vol. 53. – P. 75–100.
4. Semenov A.V., Balakireva O.I., Tarasova I.V., Burtasov A.A., Semenova E.V., Petrov P.S., Minaeva O.V., Pyataev N.A. // *Med. Chem. Res.*, 2018. – Vol. 27. – Issue 4. – P. 1298–1308.
5. Dinis T.C., Maderia V.M., Almeida L.M. // *Arch. Biochem. Biophys.*, 1994. – Vol. 315. – Issue 1. – P. 161–169.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ С СЗ-СИММЕТРИЧНЫМИ 2-ПИРИДИЛ- И 5-ПИРИМИДИЛФОСФИНАМИ: СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

А.Ю. Баранов

Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. А.В. Артемьев

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

Значительное внимание, уделяемое в последние десятилетия комплексам металлов подгруппы меди, связано, прежде всего, с их способностью к проявлению фото- и электролюминесценции, а так же с разнообразием механизмов ее реализации [1, 2]. Дополнительным фактором, стимулирующим развитие данной области, является на порядки меньшая стоимость соединений меди и серебра в сравнении с эмиттерами на основе платиновых металлов. Интенсивные исследования в этой области позволили в ряде случаев глубоко исследовать структурные особенности строения и связанные с этими особенностями фотофизические свойства многих комплексов. Несмотря на это, комплексообразующие свойства многих типов лигандов в отношении металлов данной подгруппы остаются малоизученными или не изученными вообще. В частности, к таким типам лигандов можно отнести СЗ-симметричные трис(пиридил)- и трис(пиримидил)фосфиновые лиганды.

В данной работе было исследовано взаимодействие трис(2-пиколил)фосфина и три-

с(5-пиримидил)фосфина с соединениями Cu(I), Ag(I) и Au(I). В результате чего были получены разнообразные гомо и гетерометаллические комплексы на основе трис(2-пиколил)фосфина и координационные полимеры на основе трис(5-пиримидил)фосфина. Отдельные примеры которых с нитратом серебра(I) и иодидом меди(I) приведены на схеме 1. Так, при взаимодействии трис(2-пиколил)фосфина с иодидом меди(I) образуется четырехъядерный комплекс 1, а с солями серебра(I) – четырехъядерные кластеры (структура 3), вне зависимости от природы аниона. В случае серебряных кластеров впоследствии нам удалось селективно заместить центральный атом серебра на атом золота, что привело к интересному классу гетерометаллических кластеров с выгодно отличающимися (от гомометаллических аналогов) фотофизическими свойствами.

При взаимодействии трис(5-пиримидил)фосфина с CuI было выделено два продукта, с соотношением металл-лиганд 1:1. Один из которых, по данным РСА, представляет собой це-

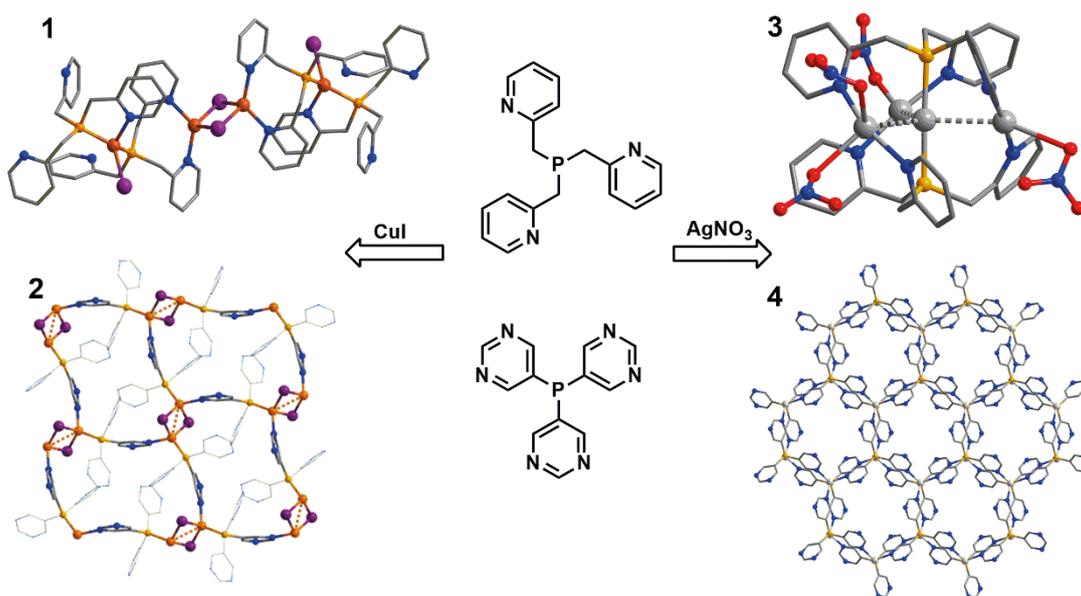


Схема 1. Молекулярные комплексы с AgNO_3 и CuI на основе трис(2-пиколил)фосфина и координационные полимеры на основе трис(5-пиримидил)фосфина

почечный координационный полимер, второй является двумерным координационным полимером (структура 2). Взаимодействие AgNO_3 с данным лигандом приводит к образованию единственного продукта, представляющего собой двумерный координационный полимер 4.

Список литературы

1. Kalyani N.T.; Swart H.; Dhoble S.J. *Organic light-emitting diodes: the future of lighting sources, in principles and applications of organic light emitting diodes (OLEDs)*. Woodhead Publishing, 2017.
2. Shi S., Jung M.C., Coburn C., Tadde A., Sylvinson D.M.R., Djurovich P.I., Forrest S.R. and Thompson M.E. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2019. – V. 141. – P. 3576–3588.

Структура всех синтезированных соединений надежно подтверждена методами РСА, ЯМР, ИК и УФ-спектроскопии. Для наиболее перспективных комплексов были детально исследованы фотофизические свойства.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №20-33-90141 Аспиранты).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВОВИРУСНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ

Д.В. Баранова¹, О.И. Яровая^{1,2}, А.С. Соколова¹, Е.Д. Мордвинова^{2,3},
Д.Н. Щербаков³, Н.Ф. Салахутдинов^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. ЛФАН НИОХ СО РАН О.И. Яровая

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, benzol@nioch.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1, nsu@nsu.ru

³Федеральное бюджетное учреждение науки

государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора

630559, Россия, р.п. Кольцово, Новосибирская область, vector@vector.nsc.ru

Острое респираторное заболевание COVID-19, вызванное новым коронавирусом SARS-CoV-2, началось в декабре 2019 года в Китае и к настоящему моменту распространилось по всему миру. Согласно данным Всемирной организации здравоохранения, в настоящее время нет специальных терапевтических средств, доступных для профилактики или лечения COVID-19.

Существует несколько способов для борьбы с вирусными заболеваниями человека. Первый способ направлен на предупреждение распространения вируса [1, 2]. Второй – на применение специфических химиотерапевтических агентов, способных ингибировать вирус на различных этапах его жизненного цикла.

В представленной исследовательской работе рассматривается класс соединений на основе (1R, 3S)-(+)-камфорной кислоты в качестве потенциальных ингибиторов вируса SARS-CoV-2.

Для синтеза целевых продуктов выбрано два направления, представленные на схеме 1. Ключевой стадией является получение диамина **1**, который по первому направлению взаимодействует с хлорацетилхлоридом с получением серии гетероциклических производных на основе камфорной кислоты. Второе направление заключается во взаимодействии диамина **1** с различными замещенными изоцианатами/изотиоцианатами.

Предварительные исследования показали, что соединение на основе (1R,3S)-(+)-камфорной кислоты эффективно ингибирует вирус гриппа H1N1, псевдовirus Марбурга и Эболы. Данные, полученные с использованием псевдовirusной системы, содержащей на своей поверхности гликопротеин S вируса SARS-CoV-2, показали, что такой класс агентов является эффективным ингибитором входа данного вируса.

Работа поддержана грантом РФФИ (№20-04-60038).

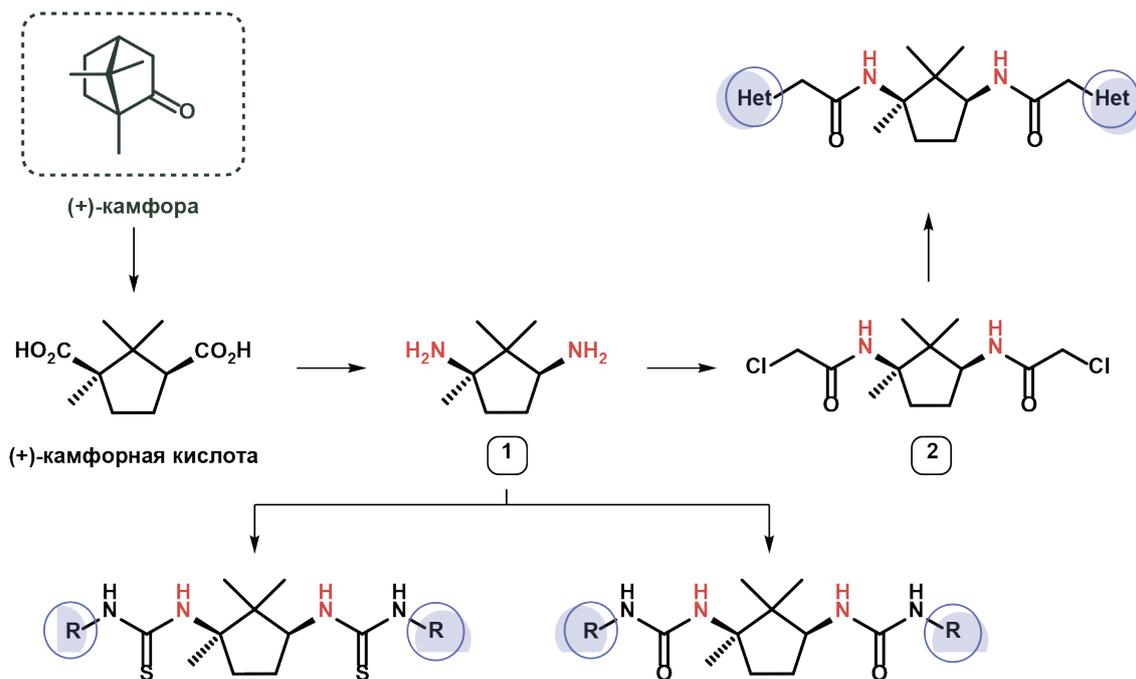


Схема 1.

Список литературы

1. Wan Y., Shang J., Sun S., Tai W., Chen J., Geng Q., He L., Chen Y., Wu J., Shi Z., Zhou Y., Du L., Li F. // *Journal of Virology*, 2019.
2. Iwasaki A., Yang, Y. // *Nature Reviews Immunology*, 2020.

СИНТЕЗ 3,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФОЛЕНОВ

В.Н. Богачев, С.А. Ржевский, М.С. Нечаев, М.А. Топчий, А.Ф. Асаченко
 Научный руководитель – к.х.н. М.А. Топчий

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
 119991, Россия, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, topochiy@ips.ac.ru

Катализируемые палладием реакции солей арилдиазония широко используются в органической химии, в частности, известны примеры их введения в реакцию Хека с алкенами [1–3]. Среди немногих известных методов синтеза 2,3-дизамещенных-1,3-бутадиенов [4–8] реакция Хека, особенно с использованием высоко-реакционноспособных солей диазония, выглядит наиболее перспективно. Поскольку, селективное арилирование бутадиена является до сих пор не решенной задачей, для получения продуктов его арилирования используется его синтетический эквивалент – бутадиенсульфон (3-сульфолен).

В нашей работе исследована возможность получения 3,4-дизамещенных сульфоленов через две последовательных реакции кросс-сочетания бутадиенсульфона с различными солями тетрафторбората диазония. Так, с хорошими

выходами, была синтезирована серия монозамещенных 3-арил-3-сульфоленов.

Полученные монозамещенные арилсульфолены были введены в реакции кросс-сочетания с солями диазония в аналогичных условиях. Так, мы показали, что предложенные условия хорошо подходят для получения дизамещенных 2-сульфоленов. Их изомеризация, однако, идет в более жестких условиях (100 °C) с более сильным основанием (DBU).

Предложенные условия были применены для различных замещенных солей диазония. Субстраты с электрон-донорными заместителями в целом проявили более высокую активность по сравнению с акцепторными. Различные орто-замещенные соли показали низкую активность в данных условиях.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-73-10185.

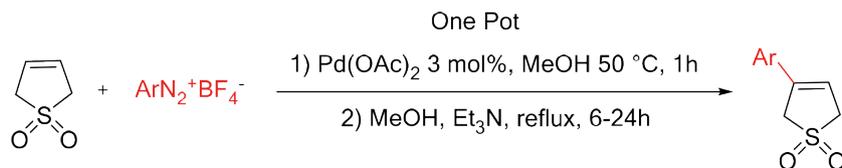


Схема 1.

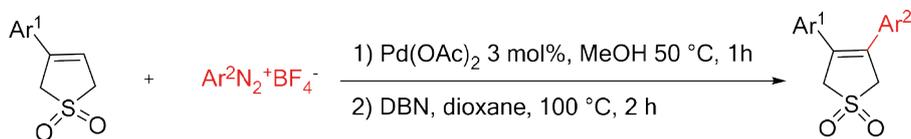


Схема 2.

Список литературы

- Roglans A., La-Quintana A., Moreno-Manas M. // *Chem. Rev.*, 2006. – V. 106. – P. 4622–4643.
- Mo F., Dong G., Zhang Y., Wang J. // *Org. Biomol. Chem.*, 2013. – V. 11. – P. 1582–1593.
- Felpin F., Sengupta S. // *Chem. Soc. Rev.*, 2019. – V. 4.
- Yao C., Xie H., Cui D. // *RSC Adv.*, 2015. – V. 5. – P. 93507–93512.
- Ansari N., Dacko C., Akhmedov N., Soderberg B. // *J. Org. Chem.*, 2016. – V. 81. – P. 9337–9349.
- Polak P., Torbman T. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2019. – P. 957–968.
- Jiang H., He L., Li X., Chen H., Wu W., Fu W. // *Chem. Commun.*, 2013. – V. 49. – P. 9218.
- Abderrezak M., Kabouche Z., Bruneau C., Fischmeister C. // *Catalysts*, 2017. – V. 7. – P. 365–374.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОПИОНИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИС(ДИКАРБОЛЛИДНЫХ) КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

Е.В. Богданова¹, М.Ю. Стогний^{1,2}, И.Б. Сиваев¹, В.И. Брегадзе¹
 Научные руководители – к.х.н., с.н.с. М.Ю. Стогний; д.х.н., в.н.с. И.Б. Сиваев

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28

²Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА-РТУ
 119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86, bogdanovakatte@mail.ru

Развитие химии металлакарборанов и, в первую очередь, бис(дикарболлид)ных комплексов кобальта и железа, показало перспективность их использования в самых различных областях, начиная с медицинской химии и заканчивая созданием новых материалов [1]. Одной из за-

дач развития химии этих металло-комплексов является разработка способов функционализации бис(дикарболлид)ного остова с целью введения заместителя, отвечающего требованиям той или иной области их использования. Весьма перспективным в этом отношении является

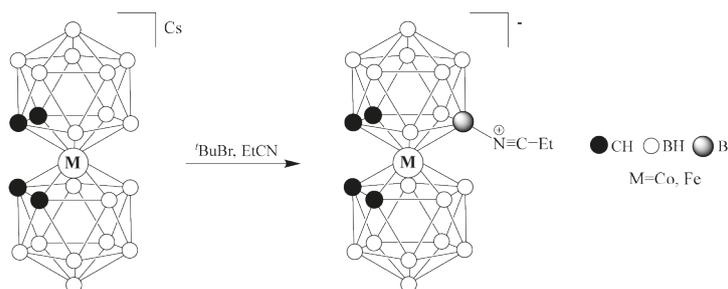


Схема 1.

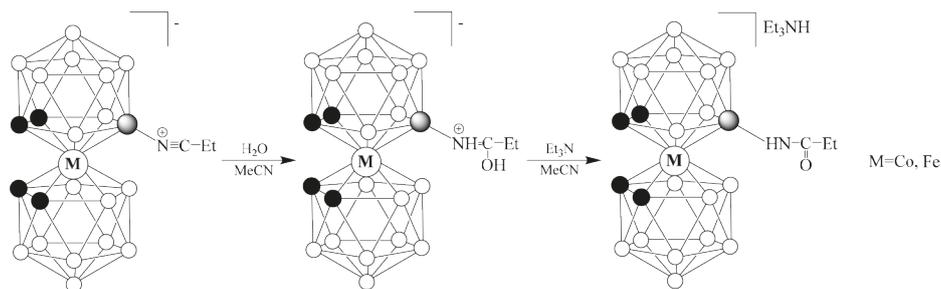


Схема 2.

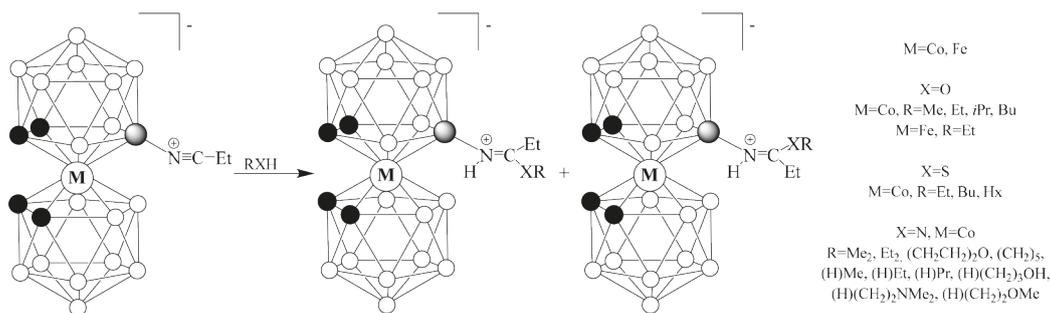


Схема 3.

введение в борный остов нитрильной группы $-N^+ \equiv C-R$, позволяющей далее модифицировать полиэдры посредством реакций нуклеофильного присоединения [2].

В данной работе были получены пропионитрильные производные бис(дикарболлидных) комплексов кобальта и железа реакцией цезиевых солей данных комплексов с пропионитрилом в присутствии *трет*-бутилбромида.

Гидролиз пропионитрильных производных бис(дикарболлидов) кобальта и железа привел к получению соответствующих заряд-компенсированных иминов, обработка которых триэтиламином позволила выделить анионные амиды.

Нуклеофильное присоединение спиртов, тиолов и аминов к пропионитрильным производным бис(дикарболлидных) комплексов привело к получению серий имидатов, тиюимидатов и амидинов, соответственно, в виде смесей *E* и *Z* изомеров [3].

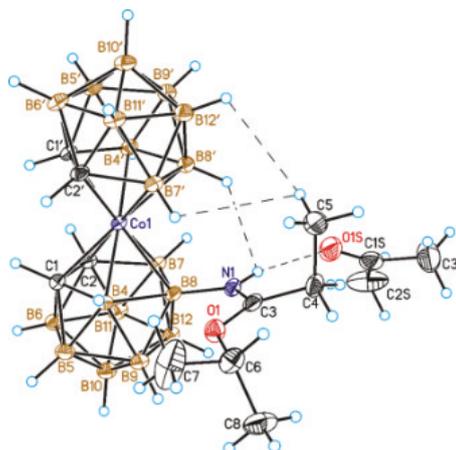


Схема 4.

Строение ряда полученных имидатов и амидинов было установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00255 А).

Список литературы

1. Grimes R.N. *Carboranes*. – London: Academic Press, London, 2016. – P. 711–903.
2. Stogniy M.Yu., Erokhina S.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2019. – V. 194. – P. 983–988.
3. Bogdanova E.V., Stogniy M.Yu., Chekulava L.A., Anisimov A.A., Suponitsky K.Yu., Sivaev I.B., Grin M.A., Mironov A.F., Bregadze V.I. // *New J. Chem.*, 2020. – P. 1–13.

ПИРАЗОЛ-КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ С ЧЕТЫРЬМЯ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Н.П. Бурлуцкий

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А.С. Потапов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, pr-bur@mail.ru*

Науке давно известно свойство азолов выступать в качестве лигандов по отношению к различным ионам металлов. На этом свойстве основано получение различных классов веществ, содержащих в своём составе два и более азольных колец. В частности, производные пиразола могут выступать в качестве эффективных хелатирующих агентов.

Вещества, имеющие в своём составе карбоксильную группу, могут превращаться в другие важные классы – амиды, сложные эфиры, галогенангидриды и другие. Ещё одно важное свойство карбоновых кислот – возможность образовывать металл-органические координационные полимеры.

В данной работе раскрыто три различных способа получения пиразол-карбоновых кислот с четырьмя карбоксильными группами в своём составе – как уже известных и описанных в научной литературе, так и новых.

Один из возможных способов получения данных кислот заключается в окислении водным раствором перманганата калия боковых метильных заместителей в бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканах [1]. Однако, таким способом возможно получить только один представитель данного ряда с выходом около 50% – бис(пиразол-1-ил)метан-3,3',5,5'-тетракарбоновая кислота. Попытка получить другие кислоты из бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканов с длинными линкерами приводит к собственно разрыву линкера и его окислению как бокового заместителя в ароматическом кольце.

Трудность данного способа заключается в невозможности экспресс-анализа методом ГХ-МС, а также необходимости использования большого избытка перманганата калия и значительная длительность синтеза – около 18 часов.

Другой способ предполагает получение этилового эфира из пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты в качестве исходного вещества для получения кислот данного ряда.

В данном случае этиловый эфир пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты подвергается реакции двойного алкилирования дибромметаном в суперосновной среде гидроксид калия – диметилсульфоксид.

Кроме дибромметана, можно использовать и другие дибромалканы, что позволяет значительно расширить ряд получаемых веществ. Получаемые в ходе реакции двойного алкилирования этиловые эфиры экстрагируются из реакционной массы и могут быть использованы как самостоятельные вещества, поскольку этиловые эфиры пиразолкарбоновых кислот являются важными продуктами, находящими применение в медицинской химии.

Контролировать ход протекания реакции можно как по методу тонкослойной хроматографии, так и газовой хроматографии – масс-спектропии. Выделенный эфир очищают перекристаллизацией для дальнейшего использования.

Полученный этиловый эфир гидролизует в горячем растворе гидроксида калия с получением калийной соли. Далее раствор подкисляется, и получаемая карбоновая кислота выпадает в осадок. Реакцию контролируют зрительно по мере растворения этилового эфира – в остывшем растворе не должно быть осадка.

Для подтверждения состава данных тетракарбоновых кислот используется метод элементного анализа. Поскольку данные вещества проявляют очень низкую растворимость в различных растворителях, методом ЯМР можно исследовать только их производные – этиловые эфиры или соли.

Ещё один способ получения тех же кислот дублирует предыдущий, однако с пропуском стадии выделения этилового эфира – реакционная масса разбавляется водой и добавляется гидроксид калия. Таким образом можно несколько сократить время получения карбоновых кислот, если не требуется выделять эфир.

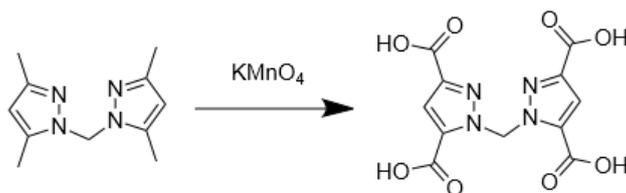


Схема 1.

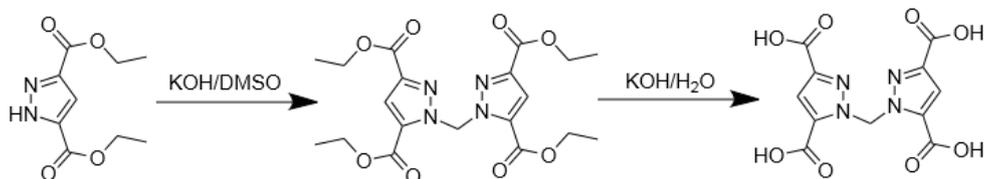


Схема 2.

Список литературы

1. Потапов А.С., Зуйкова С.А., Хлебников А.И., Огородников В.Д. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2007. – Т. 50. – №11. – С. 19–22.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЛКИЛТРИФТОРБОРАТОВ И АЗОГЕТЕРОЦИКЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ РАДИКАЛОВ

Ю.А. Власенко, Н.С. Антонкин, А.А. Иванов
Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, vva_16@mail.ru

Донорно-акцепторные комплексы элементарно-органических соединений являются одним из широко изученных классов соединений. Несмотря на это, их фотохимические превращения являются новым трендом в синтетической органической химии [1]. Столь высокий интерес обусловлен перспективой перехода от известных фотохимических методов синтеза, подразумевающих использование дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов [2] к более экологически и экономически выгодным реагентам.

Одним из широко используемых и удобных методов образования новых С–С связей является реакция Миниши – присоединение углерод-центрированных радикалов к гетероаренам с последующей формальной потерей атома водорода – позволяющая напрямую функционализировать гетероциклы, избегая необходимости конструирования желаемых гетероциклических систем *de novo* [3]. Последние несколько лет были раз-

работаны синтетические методы генерирования радикалов из альдегидов [4], оксокарбоновых кислот [5], ароматических солей диазония [6] для функционализации гетероциклов без использования фотокатализаторов.

Производные бора повсеместно используются в качестве прекурсоров радикалов, однако все известные методы требуют наличия инициаторов реакции: катализаторов на основе марганца и серебра [7–9] или же фотокатализаторов [10–12].

Мы обнаружили, что комплексы хинолина с алкилтрифторборатами под действием света с длиной волны 365 нм способны образовывать соответствующие продукты реакции Миниши в отсутствие переходных металлов и фотокатализаторов. Нами проведены механистические исследования образования донорно-акцепторного комплекса между алкилтрифторборатами и хинолином, показана возможность генерации радикалов из алифатических трифторборатов под

действием видимого света и функционализации гетероциклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-20066-П.



Схема 1.

Список литературы

1. Yuan Y., Majumder S., Yang M., Guo, S. *Tetrahedron Lett.*, 2019. 151506.
2. Prier C.K., Rankic D.A., MacMillan D.W.C. *Chem. Rev.*, 2013. 113. 5322–5363.
3. Proctor R.S.J., Phipps R.J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019. 58. 13666–13699.
4. Zhang L., Zhang G., Li Y., Wang S., Lei. A. *Chem. Commun.*, 2018. 54. 5744–5747.
5. Guillemard L., Colobert F., Wencel-Delord J. *Adv. Synth. Catal.*, 2018. 360. 4184–4190.
6. Silva R.C., Villela L.F., Brocksom T.J., de Oliveira K.T. *RSC Adv.*, 2020. 10. 31115–31122;
7. Seiple I.B., Su S., Rodriguez R.A., Gianatassio R., Fujiwara Y., Sobel A.L., Baran P.S.J. *Am. Chem. Soc.*, 2010. 132. 13194–13196.
8. Molander G.A., Colombel V., Braz V.A. *Org. Lett.*, 2011. 13. 1852–1855.
9. Presset M., Fleury-Bregeot N., Oehlich D., Rombouts F., Molander G.A.J. *Org. Chem.*, 2013. 78. 4615–4619.
10. Li G.-X., Morales-Rivera C.A., Wang Y., Gao F., He G., Liu P., Chen G. *Chem. Sci.*, 2016. 7. 6407–6412.
11. Matsui J.K., Primera D.N., Molander G.A. *Chem. Sci.*, 2017. 8. 3512–3522.
12. Yan H., Hou Z.-W., Xu H.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019. 58. 4592–4595; *Angew. Chem.*, 2019. 131. 4640–4643.

РЕАКЦИИ ИПСО-ЗАМЕЩЕНИЯ В БОРИЛИРОВАННЫХ ИМИНОЛАХ И АМИДИНАХ

В.В. Воинова, А.П. Жданов, К.Ю. Жижин
Научный руководитель – чл.-корр. К.Ю. Жижин

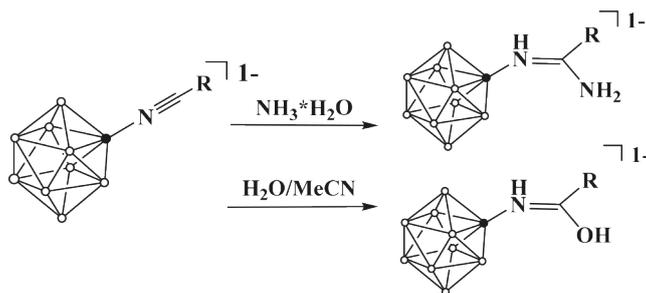
Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова
Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, veravoiova@rx24.ru

Нитрильные производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ являются удобными платформами для создания новых соединений с заданным набором свойств. Так, при взаимодействии с водой или водным раствором аммиака можно получать амидин-клозо-декабораты и замещённые N-борилированные иминолы:

Полученные замещённые клозо-декабораты могут вступать в дальнейшие превращения за

счёт создания новой связи B–N или B–O соответственно. Процесс протекает в мягких условиях в присутствии $PhI(OAc)_2$ и метанола в качестве растворителя.

При введении в реакцию амидин-клозо-декаборатов в мягких условиях образуется дизамещённый промежуточный продукт, который при нагревании может быть переведён в циклическую форму 1,2-дибордиазола:



R = Me, Et, ^tBu, Ph, ⁿPr, ⁱPr, 4-Cl-C₆H₄

Схема 1.

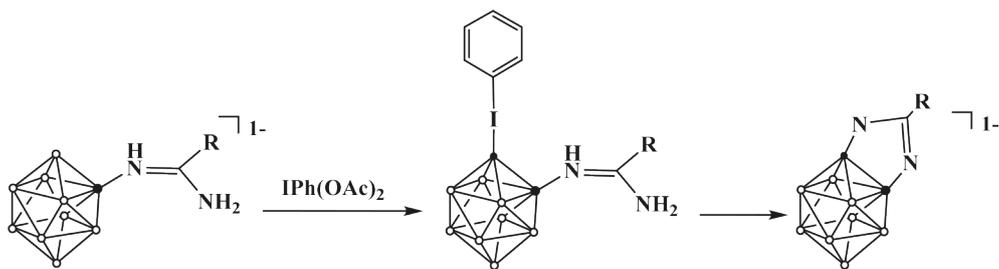


Схема 2.

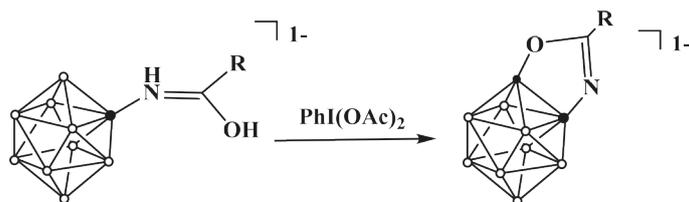


Схема 3.

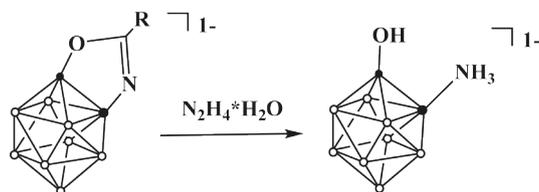


Схема 4.

В случае продукта присоединения одной молекулы воды к нитриллиевому производному клозо-декаборатного аниона образуется 1,2-дибороксазол, при этом реакция протекает без возможности выделения промежуточного продукта:

Полученный продукт подвергается гидролизу в присутствии гидрата гидразина с образованием дизамещённого производного клозо-декаборатного аниона:

Строение продуктов было подтверждено методами мультіядерной спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Методом РСА монокристалла было установлено строение анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NC}(\text{tBu})\text{O}]$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{O}]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 20-33-70217, 19-29-08047).

ЛАКТАМОМЕТИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

С.В. Воробьев

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой органической химии и химии нефти, профессор В.Н. Кошелев

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина»

Национальный исследовательский университет

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1, vorstepan@yandex.ru

Синтез замещенных фенолов, содержащих гетероциклический заместитель, является актуальной задачей вследствие их большей способности проявлять антиоксидантные и противокоррозионные свойства по сравнению с незамещенными аналогами. Введение гетеро-

циклического заместителя увеличивает температурный диапазон их применения; кроме того, сочетание фенольного и гетероциклического фрагментов в одной молекуле может приводить к синергизму их биологической активности.

Ранее нами был описан синтез ряда лактамсодержащих производных фенолов [1, 2]. В случае некоторых фенолов (например, 2,4-ди-трет-бутилфенола) направление реакции электрофильного замещения предположить легко вследствие сильных стерических затруднений. Однако, при введении в данную реакцию тимола или многоатомных фенолов структуру продуктов предсказать значительно сложнее. Известна [3] реакция Манниха, протекавшая, в зависимости от используемого амина, либо по *орто*-, либо по *пара*-положению к гидроксильной группе тимола. Однако, авторы не привели объяснения селективности данной реакции. Проведенный нами анализ частичных атомных зарядов не позволяет уверенно предсказать направление протекания реакции лактамометилирования, так же как и исследования заселённости граничных орбиталей исходных фенолов. Мы предположили, что лучших результатов можно добиться, проанализировав динамический фактор – стабильность образующихся интермедиатов (σ -комплексов). Комплекс с минимальной энергией должен указывать на предпочтительный продукт реакции.

Стабильность образующихся интермедиатов была оценена путем сравнения их энергий Гиббса ΔG , рассчитанных с помощью пакета программ Gaussian09. Нами выявлено, что в реакции тимола с производным пирролидона

σ -комплекс продукта реакции в *пара*-положение стабильнее, чем при замещении в *орто*-положение, так как его энергия на 6,5 ккал/моль меньше.

Аналогичная тенденция прослеживается и при исследовании реакции лактамометилирования ароматических гидроксикислот. Так, σ -комплекс, образующийся при замещении салициловой кислоты в третье положение по отношению к карбоксильной группе, более стабилен, так как его энергия ниже аналогичного комплекса в пятом положении на 6,5 ккал/моль. В случае 2,4-дигидроксибензойной кислоты (β -резорциловой) разница достигает 16,2 ккал/моль.

Данный метод подходит и для прогноза направления протекания реакции в случае несогласованной ориентации заместителей в ароматическом кольце. Нами найдено, что в реакции ванилина с производным пирролидона наиболее стабильным является продукт а замещения по пятому положению (схема 1):

Нами был проведен синтез лактамометильных производных ванилина, были получены целевые продукты замещения по пятому положению с выходами 32–69%. Полученные экспериментальные данные подтверждают эффективность предложенных квантовохимических расчетов для прогноза пути протекания реакции лактамометилирования фенолов.

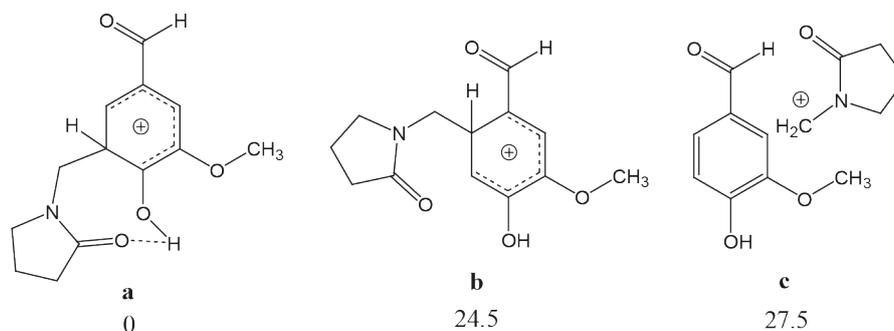


Схема 1. Энергии промежуточных интермедиатов относительно а, ккал/моль

Список литературы

1. Воробьев С.В., Примерова О.В., Кошелев В.Н., Иванова Л.В. // *Бутлеровские сообщения*, 2018. – Т. 55. – С. 124–132.
3. Воробьев С.В., Примерова О.В., Иванова Л.В., Рябов В.Д., Кошелев В.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2019. – Т. 62. – №10. – С. 40–48.
4. Inci Gul H., Yamali C., Yasa A.T., Unluer E., Sakagami H., Tanc M., Supuran C.T. // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, 2016. – 31. – P. 1375–1380.

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗИД-СОДЕРЖАЩИХ 6-ОКСОВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

С.С. Германов, Д.Е. Воткина

Научный руководитель – к.х.н, доцент П.В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, ssg20@tpu.ru

Химия стабильных радикалов – перспективная и сравнительно молодая область исследований. В настоящее время парамагнитные свойства стабильных радикалов позволяют их использовать для создания материалов для гибкой электроники [1], новых типов органических светодиодов [2], а также исследуются в качестве энергоёмких материалов [3]. Но, несмотря на разнообразный спектр их использования, актуальной задачей остается расширение сфер применимости радикалов за счет введения в их структуру различных функциональных групп. Внимание нашей работы сосредоточено на синтезе стабильных радикалов, функционализированных азидными заместителями, которые можно путем термоллиза или фотолиза перевести в нитрены [4], которые являются возможными кандидатами на применение в качестве логических элементов квантового компьютера [5]. Более того, нитрены используются в органическом синтезе для получения азотсодержащих гетероциклов [6], которые могут выступать в качестве каркасов для создания мультиспиновых систем.

Таким образом, целью нашей работы является введение азидной группы в структуру 6-ок-

совердазильных радикалов, которые отличаются высокой стабильностью к широкому ряду внешних факторов.

Первой задачей нашей работы являлся синтез изомеров азидо-бензальдегида. Для этого по известным методикам были получены 3-азидо-бензальдегид **1a** (схема 1А) [7, 8] и 4-азидобензальдегид **1b** (схема 1Б) [9].

Далее по разработанной нами методике [10] были получены 6-оксовердазильные радикалы **5**. Из бензальдегидов **1** путем конденсации с фенилгидразином были синтезированы гидразоны **2**, которые впоследствии в реакции с трифосгеном были переведены в α -хлоркарбонил-гидразоны **3**. На следующей стадии путём циклизации получены замещённые тетразиан-3-оны **4**. Последующее их окисление проводилось с использованием смеси $K_3[Fe(CN)_6]$ и K_2CO_3 в двухфазной системе CH_2Cl_2 -вода в присутствии катализатора межфазного переноса $Et_4N^+Br^-$ (схема 2).

Таким образом, нами были успешно синтезированы два изомера азид-содержащего 6-оксовердазильного радикала, что открывает возможности для генерации квартетных и дублетных

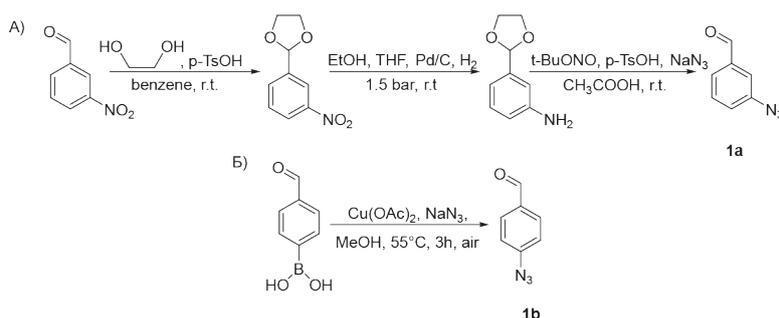


Схема 1. Получение 3-азидо- и 4-азидобензальдегидов

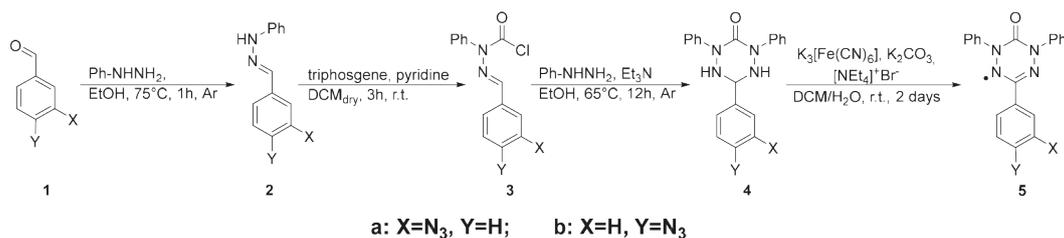


Схема 2. Синтез азид-содержащего вердазильного радикала **5**

гетеродирадикалов методом фотолиза в замороженных матрицах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ № 20-73-00263.

Список литературы

1. Ji L. et al., *Advanced Materials*, 2020. 32. (32). – P. 1908015.
2. Cui Z. et al., *CCS Chemistry*, 2020. 2. (4). – P. 1129–1145.
3. Nishide H. et al., *Electrochimica acta*, 2004. 50. (2–3). – P. 827–831.
4. Scriven E.F.V., *Chemical Reviews*, 1988. 88. (2). – P. 297–368.
5. Sugisaki K. et al., *ACS central science*, 2018. 5. (1). – P. 167–175.
6. Kim S. et al., *European Journal of Organic Chemistry*, 2020. 2020. (46). – P. 7134–7143.
7. Serwinski P.R. et al., *The Journal of organic chemistry*, 2004. 69. (16). – P. 5247–5260.
8. Kutonova K.V. et al., *Synthesis*, 2013. 45. (19). – P. 2706–2710.
9. Wu X. et al, *Journal of the American Chemical Society*, 2014. 136. (9). – P. 3579–3588.
10. Petunin P.V. et al., *New Journal of Chemistry*, 2019. 43. (38). – P. 15293–15301.

СИНТЕЗ 2-АЗИДО-2H-АЗИРИНОВ И ИХ CuAAC РЕАКЦИИ

А.А. Голубев

Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры органической химии Института Химии СПбГУ, доцент М.С. Новиков

Санкт-Петербургский Государственный Университет
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф,
Университетский проспект, дом 26, argolubev97@yandex.ru

Производные 2-галогеназиририн-2-карбоновых кислот – это синтетически доступные соединения, для получения которых разработано несколько достаточно общих и эффективных методов. Не в последнюю очередь именно с этим связано довольно интенсивное развитие в последние годы химии этих соединений, направленное на их использование в качестве гибких синтетических блоков для получения разнообразных ациклических и циклических азотсодержащих соединений [1]. Одно из главных достоинств этих соединений – это их способность в определенных условиях обменивать галоген на функциональные группы и структурные фрагменты без разрушения азиририновой системы. Поиск условий, обеспечивающих простой выход на такой экзотический класс азиририновых производных, как 2-азидоазирин, а также оценка синтетических перспектив этих соединений, и явилось целью этой работы.

На примере метил-2-бром-3-фенил-2H-азирин-2-карбоксилата был проведен скрининг ряда азидирующих систем и установлено, что наилучшие результаты замещения галогена обеспечиваются при действии триметилсилилазида в присутствии Et_3N . Было установлено, что 2-азидо-2H-азирин 2 образуются в этой системе почти с количественным выходом, могут храниться длительное время в растворе при комнатной температуре, однако быстро разлагаются при выделении.

Для оценки синтетического потенциала полученных азидов была выбрана реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения с алкинами, катализируемая соединениями меди(I) (CuAAC). В качестве целевых продуктов этого синтеза ожидалось получить первые представители нового класса 2H-азирин, 2-(1,2,3-триазол-1-ил)-2H-азирин-2-карбоксилаты 3 – ценные интермедиаты для гетероциклического синтеза. Все реакции проводились в одnoreакторном режиме без выделения азидов. В результате серии экспериментов удалось подобрать условия реакции, которые обеспечили высокие выходы азирин 3, достигающие в некоторых случаях до 90% и более в расчете на две стадии. Найденные реакционные условия позволяют широко варьировать заместители как в азиририновой, так и

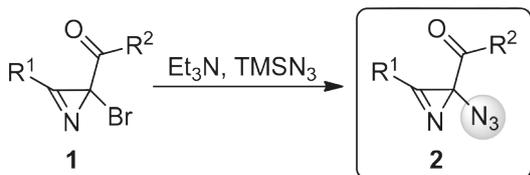


Схема 1.

в ацетиленовой компоненте без особого ущерба для выхода продукта. По разработанной методике было синтезировано 15 триазолилазиринов **3** с хорошими выходами.

На основе полученных ранее расчетных данных по реакциям 2-бромазиринов **1** с O- и N-нуклеофилами [2, 3] предложен механизм образования азидоазиринов **2**, реализующееся через каскадное S_N2'-S_N2' замещение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (20-13-00044). Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгено-дифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Вычислительный центр СПбГУ» за помощь в выполнении работы.

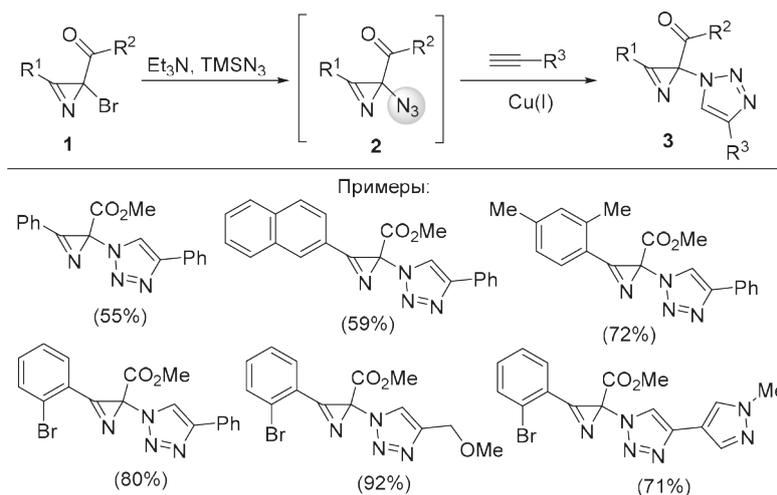


Схема 2.

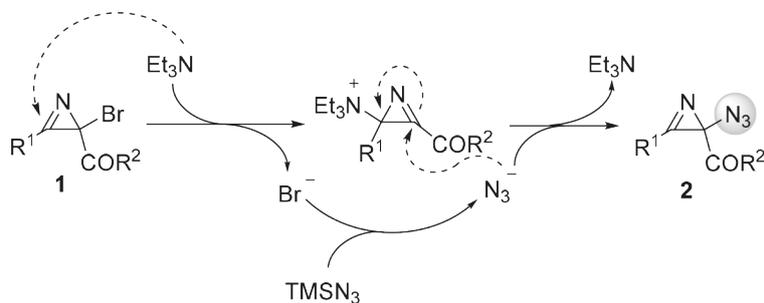


Схема 3.

Список литературы

1. A.F. Khlebnikov, et al. // *Tetrahedron*, 2019. 75. 2555.
2. A.V. Agafonova, et al. // *J. Org. Chem.* 2018., 83. 13473.
3. N.V. Rostovskii, et al. // *Org. Biomol. Chem.*, 2018. 16. 3248.

ИНГИБИТОРЫ НЕЙТРОФИЛЬНОЙ ЭЛАСТАЗЫ ИЗ РЕАКЦИИ УГИ. ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ

П.Р. Голубев

Институт химии

Санкт-Петербургский Государственный Университет

Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26, Петергоф, p.r.golubev@spbu.ru

Важную роль в иницировании и прогрессировании воспалительных процессов играют интерлейкины семейства IL-36. Вырабатываемые изначально в неактивной форме, после протеолиза они оказывают провоспалительное действие, причём главным активатором является нейтрофильная эластаза. Таким образом, инактивация провоспалительной активности IL-36 за счёт ингибирования нейтрофильной эластазы представляет много-обещающий подход к терапии воспалительных заболеваний.

Дизайн изучаемых нами ингибиторов эластазы основан на реакции Уги, где фрагмент

непредельной кислоты играет роль сериновой ловушки, а остальная часть молекулы представляет собой гибко настраиваемую периферию. На основании этого дизайна нами была создана виртуальная библиотека, которая, в свою очередь, была пропущена через *in silico* докинг. В результате 12 соединений, показавших лучшие результаты, были отобраны для синтеза и *in vitro* оценки их ингибирующей способности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 19-73-00109).

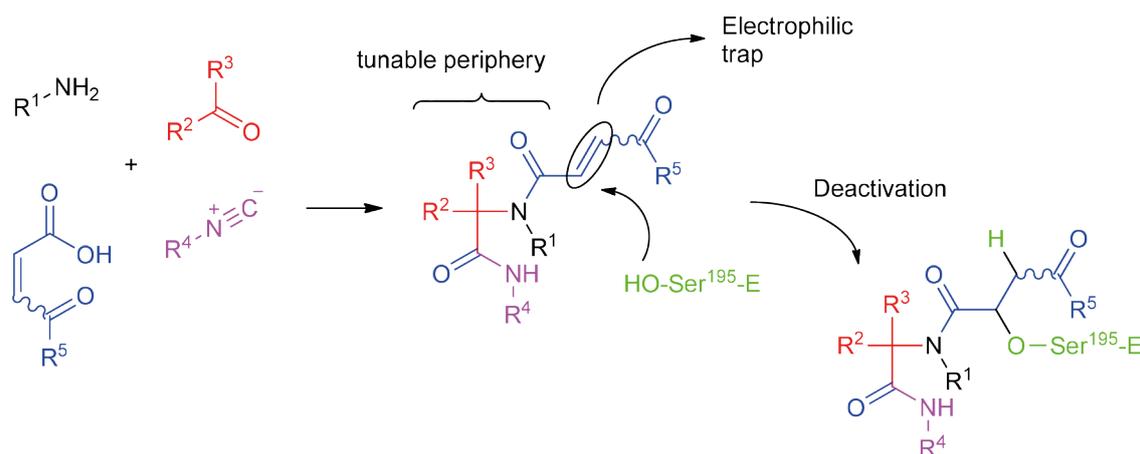


Схема 1.

СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ИЗОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

М.А. Громова^{1,2}, Ю.В. Харитонов²

¹ФГБОУ ВО Новосибирский государственный педагогический университет
630126, Россия, г. Новосибирск, ул. Вилюйская, 28

²ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9, timoshenko_m_a@mail.ru

Природные макроциклические дитерпеноиды привлекают значительное внимание как соединения, сочетающие высокую биологическую активность и селективность действия. Наряду с исследованиями, посвященными разработке схем их полного синтеза и направленных трансформаций значительное внимание уделяется

синтезу макроциклических соединений на основе ди-, три- и тетрациклических дитерпеноидов. В настоящей работе описан синтез макрогетероциклических соединений двух структурных типов, включающих в циклическую структуру нативный трициклический дитерпеноид – изопимаровую кислоту 1, сочлененную по атомам

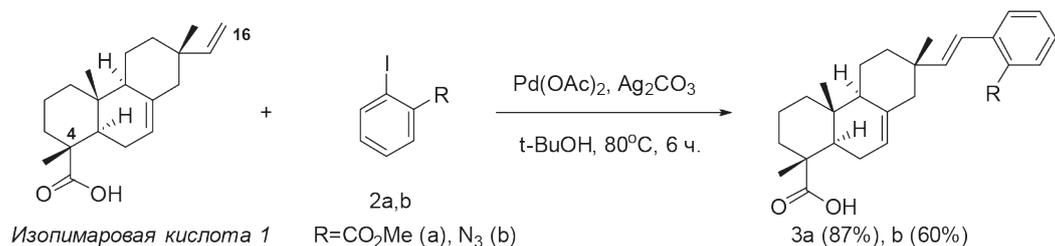


Схема 1.

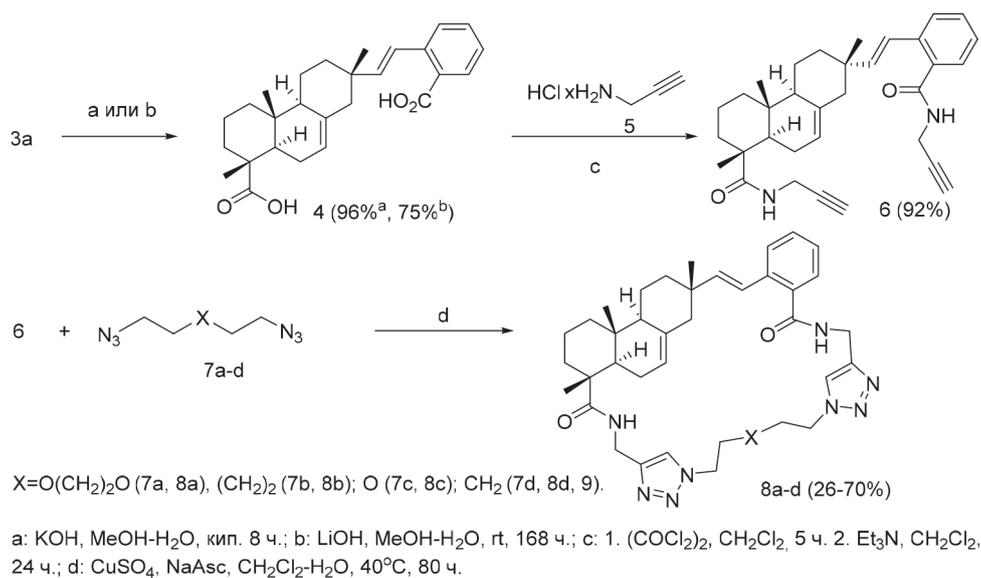


Схема 2.

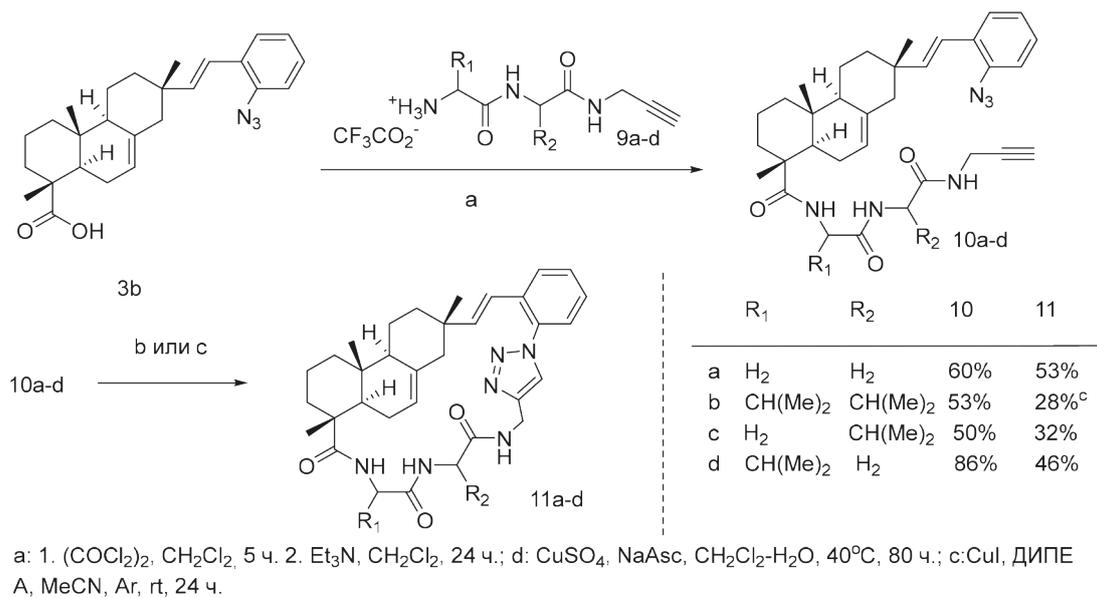


Схема 3.

углерода C-4 и C-16 терпенового остова. В качестве ключевой реакции использовали Cu-катализируемое 1,3-диполярное циклоприсоединение.

На первой стадии проводили функционализацию изоимаровой кислоты **1** по винильной двойной связи с помощью Pd-катализируемого кросс-сочетания с метиловым эфиром 2-иодбензойной кислоты **2a** или 1-азидо-2-иодбензолом **2b** [1].

В синтезе бис(1,2,3-триазилил)-макроциклов **8a-d** проводили гидролиз метилового эфира бензойной кислоты **3a** и взаимодействие дихлорангидрида 16-(2-карбоксифенил)-изоимарата с пропаргиламином. Cu-Катализируемой реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения дипропаргиламида **6** с диазидами **7a-d**

(1,2-бис-(2-азидоэтокси)этан, 1,6-диазогексан, 1,5-диазопентан, 1-азидо-2-(2-азидоэтокси)этан) получали макроциклические соединения **8a-d**, различающиеся размером полости и количеством атомов кислорода.

Синтез макроциклов **11a-d**, сочетающих в структуре природный дитерпеноид, 1,2,3-триазол и аминокислотные остатки глицина и валина, включал амидирование 16-(2-азидофенил)-изоимарата **3b** дипептидами **9a-d** с терминальной ацетиленовой связью и внутримолекулярную циклизацию реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-60043.

Список литературы

1. Gromova M.A., Kharitonov Y.V., Rybalova T.V., Shults E.E. // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2020. – V. 151. – P. 1817–1827.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПИРИДИЛСУЛЬФОНАТОВ В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ C–C СОЧЕТАНИЯ

К.Д. Ерин, А.Н. Санжиев, Е.А. Краснокутская

Научный руководитель – д.х.н., руководитель НОЦ Н.М. Кижнера Е.А. Краснокутская

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, kde2@tpu.ru

Сульфонатные группы известны в качестве хорошо уходящих функциональных групп и сравнительно легко замещаются, что находит применение в реакциях нуклеофильного замещения и Pd-катализируемых реакций сочетания. Пиридинил сульфонаты наряду с галогенпроизводными пиридина также используют в реакциях углерод-углеродного сочетания, катализируемых палладием и другими переходными металлами [1].

В качестве эксперимента была проведена реакция 5-хлор-пиридин-2-ил трифторметансульфоната **1a** со стиролом в присутствии Pd(OAc)₂ с образованием продуктов гомо- и кросс-сочетания (схема 1).

Образование бипиридинов в результате реакции Pd-катализируемого сочетания пиридинил сульфонатов представляет перспективную для изучения область. Известно, что 2-2'бипиридин и его производные являются хорошими лигандами [2], также сообщается о применении соединений на основе бипиридинов и их про-

изводных в кардиологии в качестве препаратов, применяемых при сердечной недостаточности, аритмии, а также при лечении болезни Паркинсона [3].

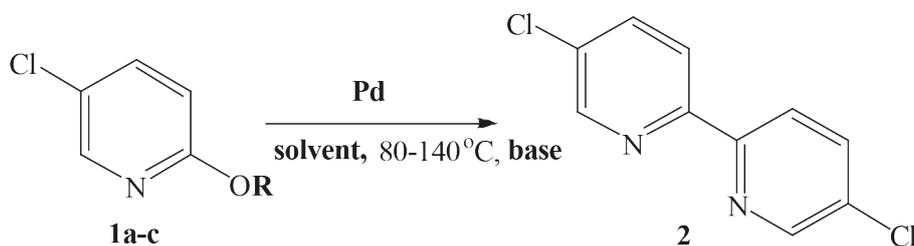
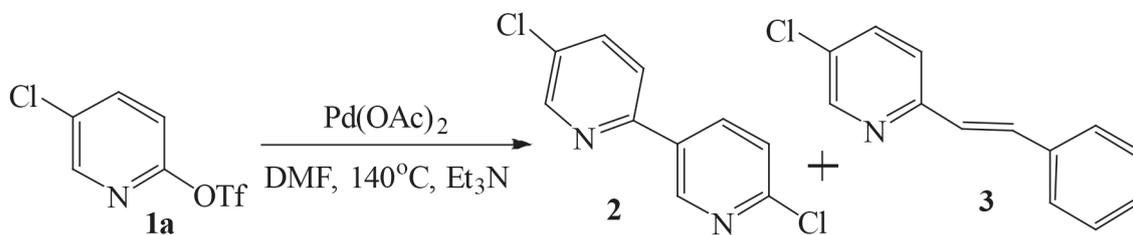
Таким образом, целью данной работы является разработка новых методов функционализации пиридинил сульфонатов через Pd-катализируемые реакции сочетания, а также исследование реакционной способности различных пиридинил сульфонатов в реакциях данного типа.

Была проведена серия опытов для подбора наиболее оптимальных условий получения бипиридина **2** (схема 2), так как при начальном варианте проведения реакции в ДМФА в присутствии триэтиламина было замечено образование N,N-диметиламинопиридина и N,N-диэтиламинопиридина в качестве побочных продуктов, а технический выход 5,5'-дихлор-2,2'-бипиридина **2** составил 23 %.

На момент написания работы наиболее перспективной системой является нагрев 5-хлор-

пиридин-2-ил трифторметансульфоната **1a** при 80 °С в этаноле в присутствии K₂CO₃, в которой технический выход бипиридина **2** составил 37%.

Ведутся дальнейшие исследования для разработки удобного метода получения различных бипиридинов из пиридиновых эфиров сульфокислот.



R = **a** - Tf; **b** - Ts; **c** - SO₂Camph
Pd = Pd(OAc)₂, PdCl₂

base = Et₃N, K₂CO₃, NaOAc
solvent = DMF, DMSO, EtOH

Список литературы

1. Kassanova, A.Z., Krasnokutskaya, E.A., Filimonov, V.D. // *Russ Chem Bull.*, 2016. – 65. – P. 2559–2567.
2. Kaes C., Katz A., Hosseini M.W. // *Chem. Rev.*, 2000. – 100. – 10. P.3553–3590.
3. Li S., Crooks A., Wei X., Leon J. // *Crit Rev Toxicol.*, 2004. – 34. – 5. – P. 447–60.

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Mn(II) С 1*H*-ТЕТРАЗОЛ-5-УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И ПРОИЗВОДНЫМИ ПОЛИПИРИДИНОВ

Е.А. Ермакова^{1,2,3}, Ю.А. Еремина^{1,3}
Научный руководитель – к.х.н., н.с. Е.В. Лидер^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирское отделение Российской академии наук
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3

²ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

³Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр фундаментальной и трансляционной медицины»
630117, Россия, Новосибирск, ул. Тимакова, 2/12, ertakova2299@gmail.com

Тетразолы и их производные являются важным классом гетероциклических соединений, которые находят широкое практическое применение (асимметричный синтез, сельское хозяйство, высокоэнергетические материалы, хелатирование пептидов). Кроме того, тетразолы проявляют разнообразную биологическую активность и используются в качестве фармацевтических препаратов. Известно, что тетразольный цикл обладает метаболической стабильностью, что делает его важной частью новых лекарств. Полипиридины также проявляют биологическую активность. Поскольку природа лигандов значительно влияет на свойства комплексов, представляется целесообразным синтезировать и исследовать цитотоксические свойства смешаннолигандных комплексов эндогенных металлов на основе тетразола и полипиридина.

В данной работе в качестве металла использовали Mn(II), поскольку он является одним из 10 «металлов жизни», необходимых в организме человека для нормальной жизнедеятельно-

сти. Был синтезирован ряд смешаннолигандных комплексов Mn(II) с 1*H*-тетразол-5-уксусной кислотой (tza) и полипиридиновыми лигандами (1,10-фенантролин, 1,10-фенантролин-5,6-дион, 4,7-диметил-1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин, 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин), а также получен биядерный комплекс Mn(II) с 1*H*-тетразол-5-уксусной кислотой.

Комплексы получены путем взаимодействия водного раствора ацетата Mn(II) и этанольных растворов 1*H*-тетразол-5-уксусной кислоты и соответствующих полипиридиновых лигандов. Для характеристики соединений использовали ИК-спектроскопию, элементный и рентгенофазовый анализ. Для ряда комплексов подобраны условия кристаллизации и методом рентгеноструктурного анализа определены молекулярные и кристаллические структуры (рис. 1).

Комплекс Mn(II) с 1*H*-тетразол-5-уксусной кислотой имеет биядерную структуру. Атомы марганца соединены попарно за счет мостиковой функции двух молекул 1*H*-тетразол-5-уксус-

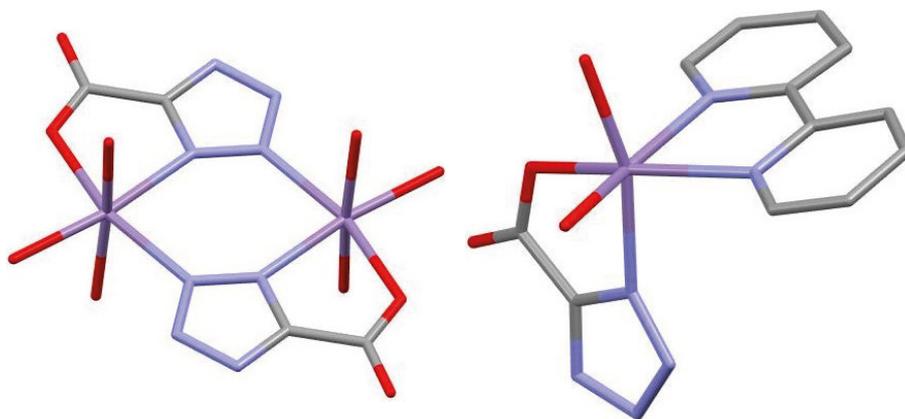


Рис. 1. Структура $[Mn_2(tza)_2(H_2O)_6] \cdot 6H_2O$ (слева) и $[Mn(tza)(bipy)(H_2O)]$ (справа)

ной кислоты, которые координируются атомами N(1) и N(2), также в координации участвует атом кислорода карбоксильной группы. Еще шесть молекул воды координируются к двум атомам марганца монодентатно. Полученные кристаллические структуры смешаннолигандных комплексов являются мооядерными. Так, в комплексе $[Mn(tza)(bipy)(H_2O)_2]$ молекула бипиридина координируется бидентатно-циклическим способом, как и молекула 1*H*-тетразол-5-уксусной кислоты, в координации которой принимает участие атом N(1) тетразольного кольца и атом кислорода карбоксильной группы. Два атома кислорода двух молекул воды дополняют координационный узел до октаэдрического.

Цитотоксическая активность лигандов, солей металлов и полученных комплексов исследована на клеточной линии человека Hep2 (клетки карциномы гортани). 1*H*-тетразол-5-уксусная кислота, также как и соли металлов не обладают цитотоксичностью. Активность комплексов определяется в большей степени активностью полипиридиновых лигандов. Среди изученных соединений значительную цитотоксичность в микромолярном диапазоне концентраций проявляет комплекс с 4,7-диметил-1,10-фенантролином (IC_{50} для $[Mn(tza)(4,7-dmphen)(H_2O)]$ равен $2,4 \pm 0,8$ мкМ).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-73-10207).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПЛАТИНА- И ЦИНК СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ 1,3,4- И 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

М.В. Жмыхова, А.В. Рожков

Научный руководитель – к.х.н., ассистент А.В. Рожков

Санкт-Петербургский государственный университет

198504, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Университетский, д. 26, st061816@student.spbu.ru

В последнее время дизайн и исследование свойств металлоорганических люминофоров является одним из актуальных направлений координационной химии. Это связано с перспективами их использования в качестве компонентов в оптоэлектронных устройствах. В данной работе

приведены результаты исследования оксадиазолсодержащих комплексов цинка и платины.

Синтезированы и охарактеризованы комплексы физико-химических методов анализа новые 1,3,4- и 1,2,4-оксадиазолсодержащие комплексы платины и цинка (рис. 1).

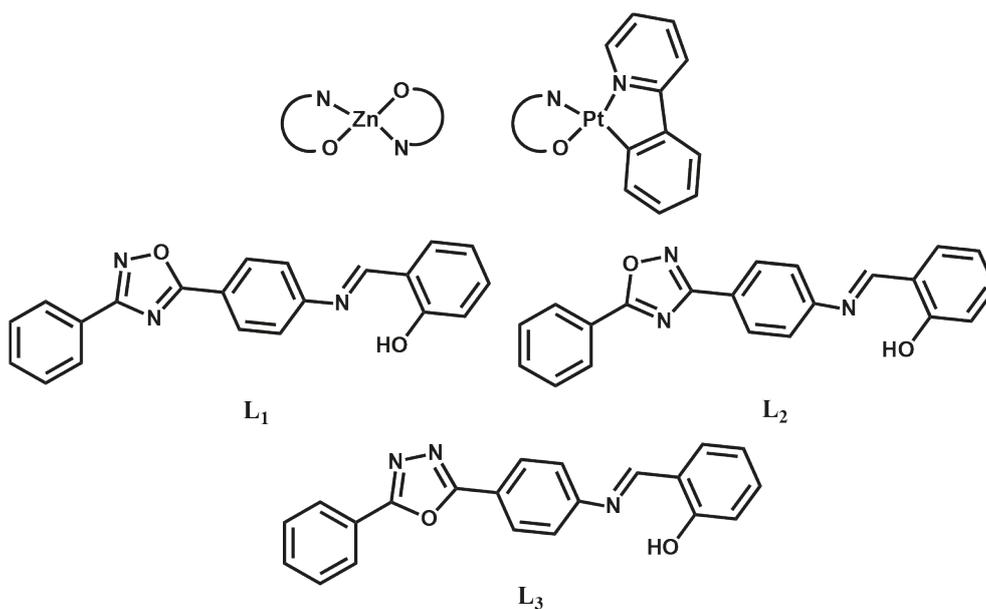
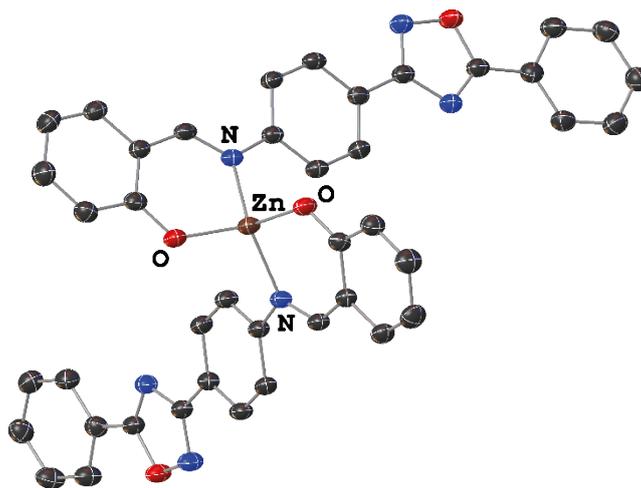
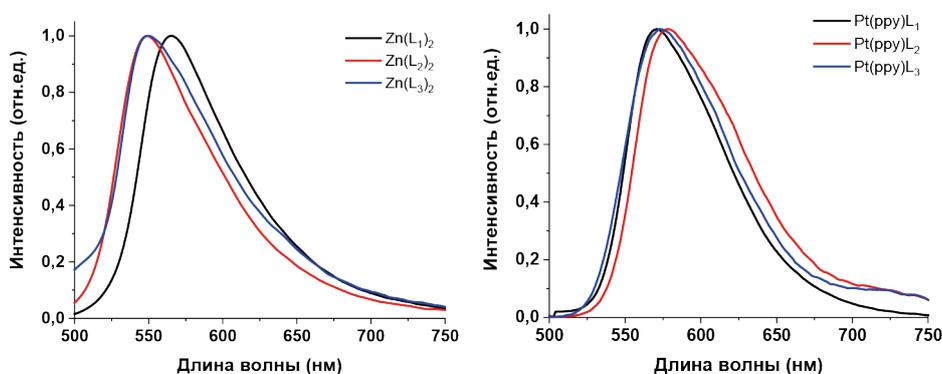


Рис. 1. Структурные формулы комплексов цинка и платины с 1,3,4- и 1,2,4-оксадиазолсодержащими лигандами

Рис. 2. Структура комплекса $Zn(L_2)_2$ Рис. 3. Спектры фотолуминесценции оксадиазолсодержащих комплексов цинка и платины в твердом состоянии, $\lambda_{ex} = 440$ нм

Соединения выделены с высокими выходами в виде устойчивых на воздухе мелкокристаллических порошков. Структура комплекса $Zn(L_2)_2$ установлена методом РСА (рис. 2).

Изучение фотофизических свойств полученных соединений показало, что все они обладают интенсивной фотолуминесценцией в диапазоне от зеленого до оранжевого цвета (рис. 3),

что позволяет рассматривать их как потенциальные эмиссионные материалы для оптоэлектронных устройств.

Установлено, что цвет излучения комплексов цинка в отличие от комплексов платины в твердом состоянии сильно зависит от строения лиганда.

One-pot СИНТЕЗ АМИНОСПИРТОВ АДАМАНТАНОВОГО РЯДА

М.С. Заборская, Е.А. Ивлева

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой «Органическая химия» Ю.Н. Климошкин

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, dyuldenko.masha@yandex.ru

Аминоспирты каркасного строения представляют интерес в синтезе биологически активных соединений. Простейший представитель класса каркасных аминоспиртов – 3-амино-1-адамантанол – является ключевым промежуточ-

ком в синтезе ингибитора дипептидилпептидазы IV вилдаглиптина (торговое название «Галвус»).

Основной способ получения 3-амино-1-адамантанола – окисление гидрохлорида 1-аминоадамантана в системе $H_2SO_4-HNO_3$ [1–3] или

под действием метил(трифторметил)диоксирана [4]. Другие способы получения включают использование 3-бром-1-адамантаоилазида [5], 3-нитро-1-адамантанола [6] и 3-метиленицикло[3.3.1]нонан-7-она [7]. Все существующие методы получения подразумевают использование функциональных производных адамантана, которые необходимо получать непосредственно из адамантана в несколько стадий. Поэтому существует необходимость разработки метода синтеза 3-амино-1-адамантанола напрямую из адамантана и определения границ применимости метода на ряде гомологов адамантана.

One-pot-метод получения 3-амино-1-адамантанола заключается в последовательном проведении реакций нитроксилирования адамантана, аминирования промежуточного нитроксипроизводного мочевиной и окисления

амина при добавлении в реакционную смесь серной кислоты [8]. В данной работе в качестве исходных каркасных субстратов использовали гомологи адамантана: 1,3-диметиладамантан (**1a**), 1,3-диэтиладамантан (**1b**) и 1-этил-3-метиладамантан (**1c**). Выходы аминоспиртов **2a-c** составили 61–70% после перекристаллизации из 2-пропанола.

Введение 2-метиладамантана (**3**) в вышеописанную реакцию привело к образованию смеси *син/анти*-5-гидрокси-2-метиладамантил-1-аминов и *син/анти*-6-гидрокси-3-метиладамантил-1-аминов, которые выделяли в виде гидрохлоридов. Выход смеси продуктов **4a,b** и **5a,b** 42%.

Аналогичным образом был синтезирован аминоспирт **9** из 1,1'-диадаммантана (**8**) с выходом 38%.

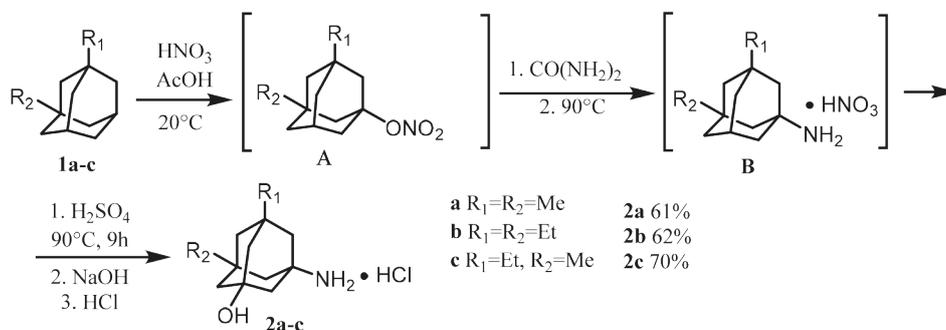


Схема 1.

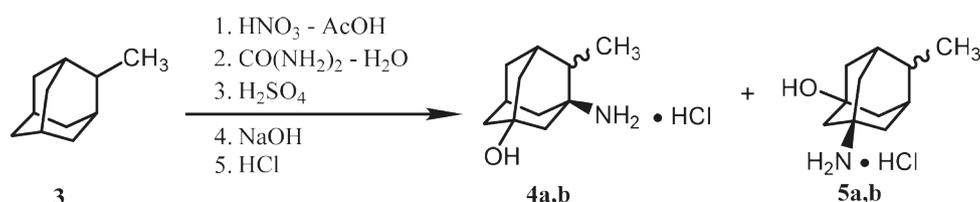


Схема 2.

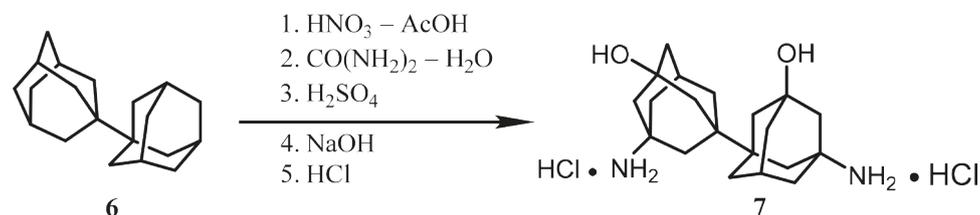


Схема 3.

Список литературы

1. Wallgren J., Vikingsson S., Johansson A., Josefsson M., Green H., Dahlén J., Xiongyu W., Konradsson P. // *Tetrahedron Lett.*, 2017. – V. 58. – №15. – P. 1456–1458.
2. Slavik R., Herde A.M., Bieri D., Weber M., Schibli R., Kramer S.D., Ametamey S.M., Mu L. // *Eur. J. Med. Chem.*, 2015. – V. 92. – P. 554–564.

3. Лаврова Л.Н., Индулен М.К., Рязанцева Г.М., Коротный В.С., Яшинский В.Г. // *Хим.-фарм. журн.*, 1990. – Т. 24. – №1. – С. 29–31.
4. Asensio G., Gonzalez-Nunez M.E., Bernardini C.B., Mello R., Adam W. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1993. – V. 115. – №16. – P. 7250–7253.
5. Donetti A., Bellora E. // *Synth. Commun.*, 1973. – V. 3. – №2. – P.165–166.
6. Naruhisa H., Yasutaka I., Tatsuya N. *Pat.* 6392104, 2002.
7. Stetter H., Gartner J., Tacke P. // *Chem. Ber.*, 1965. Bd. 98. S. 3888–3891.
8. Ивлева Е.А., Скоморохов М.Ю., Климочкин Ю.Н. *Пат.* 248857, 2013.

[2+2+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ИНАМИДОВ И ЦИАНАМИДОВ: РЕГИОСПЕЦИФИЧНЫЙ СИНТЕЗ 2,4,6-ТРИАМИНОПИРИМИДИНОВ

В.В. Зверева

Научный руководитель – к.х.н., ст.н.с. А.Ю. Дубовцев

Санкт-Петербургский государственный университет

199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9, valeriaspbu@gmail.com

Реакции [2+2+2] циклоприсоединения в последние десятилетия активно используются для получения разнообразных аренов и ароматических N-гетероциклов [1–3]. Главными достоинствами данного типа реакций являются: одностадийность, использование достаточно простых синтетических строительных блоков и полная атом-экономичность. Подавляющее большинство методов [2+2+2] циклоприсоединения основано на использовании соединений переходных металлов в качестве катализаторов [4, 5]. Данные катализаторы обладают рядом существенных недостатков, главными из которых являются высокая стоимость и токсичность. В связи с этим, разработка новых методов [2+2+2] циклоприсоединения без использования соединений переходных металлов является актуальной задачей.

Ранее была показана возможность получения ценных 2,4,6-триаминопиримидинов в результате золото-катализируемого [2+2+2] циклоприсоединения инамидов [6] и двух молекул цианамидов [7] (Схема, А) [8]. Примечательно, что побочными продуктами данной реакции являются 1,3-диаминоизохинолины, получающиеся в результате формального [4+2] циклоприсоединения.

Нами разработан новый синтетический метод [2+2+2] циклоприсоединения инамидов и цианамидов без использования соединений переходных металлов (Схема, Б). В отличие

от предыдущего подхода, использующего катализаторы на основе золота [8], применение трифторметансульфокислоты в качестве электрофильного активатора позволяет проводить синтез 2,4,6-триаминопиримидинов региоспецифично. Метод применим для широкого круга субстратов и позволяет получать функционально-замещённые продукты (30 примеров) с высокими выходами (до 94%).

На основе аминопроизводных пиримидина разработаны высокоэффективные лекарственные препараты разного спектра действия [9]. Компьютерный прогноз биологической активности для семи из полученных 2,4,6-триаминопиримидинов показал перспективность их дальнейшего использования в качестве активных фармацевтических ингредиентов.

Скрининг в программе Pass продемонстрировал высокие вероятности (P_a до 90%) проявления широкого спектра биологических активностей, включая антиаритмическую активность, ингибирование фокальной адгезии I, ингибирование секретазы, а также потенциал использования данных соединений для терапии ожирения и нейродегенеративных заболеваний.

Докинг и скоринг (3D-QSAR), по подбранному согласно данным из программы Pass мишеням, показал, что все семь 2,4,6-триаминопиримидинов образовывали прочные фермент-субстратные комплексы с высокими энергиями связывания (до –10 ккал/моль).

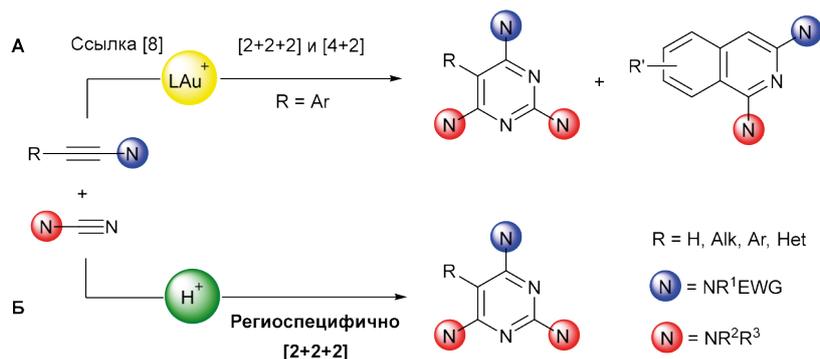


Схема 1.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-73-10022 с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные ме-

тоды исследования», «Методы анализа состава вещества».

Список литературы

1. Chowdhury H. et al. // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2017. – V. 359. – I. 2. – P.314–322.
2. Spahn N.A. et al. // *Journal of Organic Chemistry*, 2017. – V. 82. – I. 1. – P. 234–242.
3. Herrera A. et al. // *Journal of Organic Chemistry*, 2014. – V. 79. – I. 15. – P. 7012–7024.
4. Wang C. et al. // *Journal of Organic Chemistry*, 2013. – V. 78. – I. 7. – P. 3065–3072.
5. Takeuchi R. et al. // *Journal of Organic Chemistry*, 2018. – V. 83. – I. 4. – P. 1852–1860.
6. DeKorver K.A. et al. // *Chemical Reviews*, 2010. – V. 110. – №9. – P. 5064–5106.
7. Larraufie M.-H. et al. // *Synthesis*, 2012. – V. 44. – I. 9. – P. 1279–1292.
8. Dubovtsev A.Y. et al. // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2020. – V. 362. – I. 13. – P. 2672–2682.
9. Dansena H. et al. // *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 2015. – V. 8. – I. 4. – P. 171–177.

НОВЫЕ ПОЛИГЕТЕРОАТОМНЫЕ ТЕРПЕНСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПАЛЛАДИЯ

Д.В. Зубричева, А.В. Ткачев, В.Д. Тихова
 Научные руководители – д.х.н., зав. лаб. ЛТС НИОХ СО РАН А.В. Ткачев;
 к.х.н., зав. лаб. ЛМА НИОХ СО РАН В.Д. Тихова

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9, dasha.zubricheva@mail.ru

Органические вещества, образующие комплексы с различными переходными металлами, а также лантаноидами, являются востребованными реагентами, используемыми в самых разных областях науки и технологии. Особый интерес представляют вещества, способные к селективному, избирательному комплексообразованию. Такие вещества находят применение во множестве важнейших процессов: в производстве цветных металлов [1], в металлургии редких и цветных металлов [2–3], при создании сенсоров на высокотоксичные элементы, в атомной промышленности при переработке ядерного

топлива АЭС, а также при очистке воды от элементных примесей.

К настоящему моменту разработано множество органических реагентов, однако постоянно возрастающие требования к эффективности, селективности и безопасности производства вызывают необходимость нахождения более совершенных экстрагентов.

Таким образом, целью данной работы являлся поиск новых органических реагентов – селективных экстрагентов для переходных металлов.

Известно, что органические соединения, содержащие в своей структуре фрагменты тер-

пенов (α -пинена, 3-карена, лимонена) обладают свойствами образовывать прочные комплексы с разнообразными металлами, и поэтому, возможно, могут обладать селективностью к некоторым металлам. Было исследовано взаимодействие терпенсодержащих соединений, синтезированных в НИОХ СО РАН, (соединения I–IV) с различными смесями благородных (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au), переходных (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn) и редкоземельных (Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tm, Lu) элементов.

Экстракция проводилась раствором терпенсодержащего соединения в хлороформе. Подобраны оптимальные параметры экстракции (время экстракции – 10 мин, концентрация металлов – от 0,2–5,0 мг/л, концентрация лиганда – 0,64 мг/мл, $\text{pH} \approx 2$, соотношение фаз – 0,1–1,0, растворитель: хлороформ).

Определение содержания металлов в водной фазе «до» и «после» экстракции проводилось

методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (Agilent Technologies 4100). Для учета взаимного влияния эмиссионных линий элементов-аналитов применялся тщательный подбор длин волн, быстрая линейная коррекция помех и некоторые другие способы. Установлены рабочие параметры спектрометра, определены пределы обнаружения (ПО) и пределы количественного определения (ПКО) для всех исследованных металлов.

В ходе работы было найдено вещество (бис- α -аминооксим из 3-карена (I), способное к селективному количественному извлечению Pd из смесей различного элементного состава.

Показано, что структурно родственные бис- α -аминооксимы из других исследованных терпенов (III–V) обладают такими же экстракционными свойствами и селективно извлекают палладий из водного раствора смесей металлов.

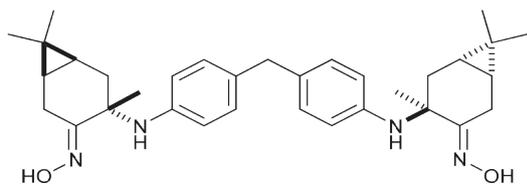


Схема 1. Бис- α -аминооксим из 3-карена (I)

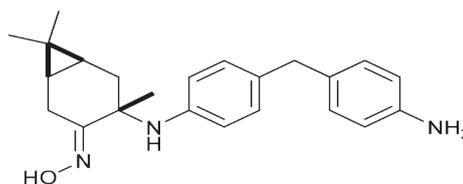


Схема 2. Диаминооксим из 3-карена (II)

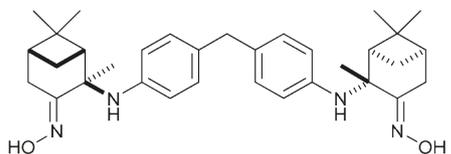


Схема 3. Бис- α -аминооксим из α -пинена (III)

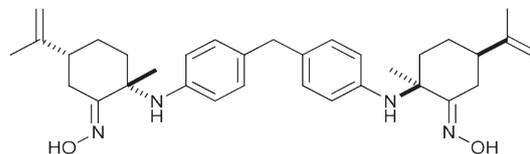


Схема 4. Бис- α -аминооксим из лимонена (IV)

Список литературы

1. Cleare M.J., Charlesworth P., Bryson D.J. Solvent extraction in platinum group metal processing. // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1979. – Vol. 29. – №4. – P. 210–224 (DOI: 10.1002/jctb.503290403).
2. Cox M. Solvent Extraction in Hydrometallurgy. In: *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*. Eds: Rydberg J. Boca Raton, CRC Press, 2004. – P. 480.
3. Flett D.S. New reagents or new ways with old reagents. // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1999. – Vol. 74. – №2. – P. 99–105 (DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199902)74:2<99: AID-JCTB4>3.0.CO;2 S).

ПРЕВРАЩЕНИЕ 5,7-ДИМЕТИЛ-3-БРОММЕТИЛ-1-ГИДРОКСИ-2-ОКСААДАМАНТАНА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Е.А. Ивлева, Е.В. Петрова

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой «Органическая химия» Ю.Н. Климовкин

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Elena.a.ivleva@yandex.ru

Синтетический потенциал производных 2-оксаадамантана изучен мало, что связано с их малой синтетической доступностью [1].

В настоящей работе изучены химические свойства одного из представителей гетероадамантанов – 5,7-диметил-3-бромметил-1-гидрокси-2-оксаадамантана (**1**) в кислой среде. Обнаружено, что в среде концентрированной серной кислоты соединение **1** претерпевает ряд трансформаций углеродного скелета, что приводит к образованию смеси 5,7-диметил-1,2,3-трибромаадамантана (**2**) и 5,7-диметил-1,2,3-адамантантриола (**3**).

Строение соединения **2** подтверждали совокупностью современных физико-химических методов анализа: ЯМР-спектроскопией, в том числе 2D, хромато-масс-спектрометрией. Одно-

значное доказательство молекулярного строения было получено после проведения РСА (рис. 1)

Образование **3** можно объяснить следующим образом: первоначально образующийся

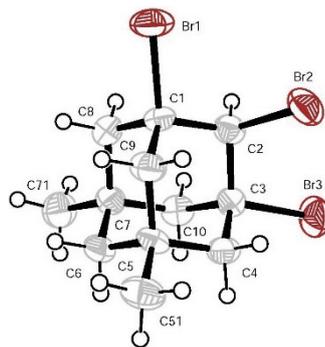


Рис. 1. Структура молекулы 5,7-диметил-1,2,3-трибромаадамантана (**2**)

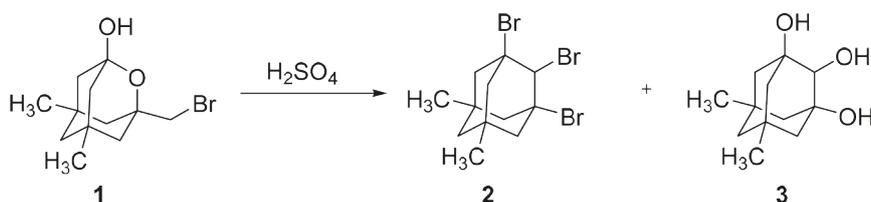


Схема 1.

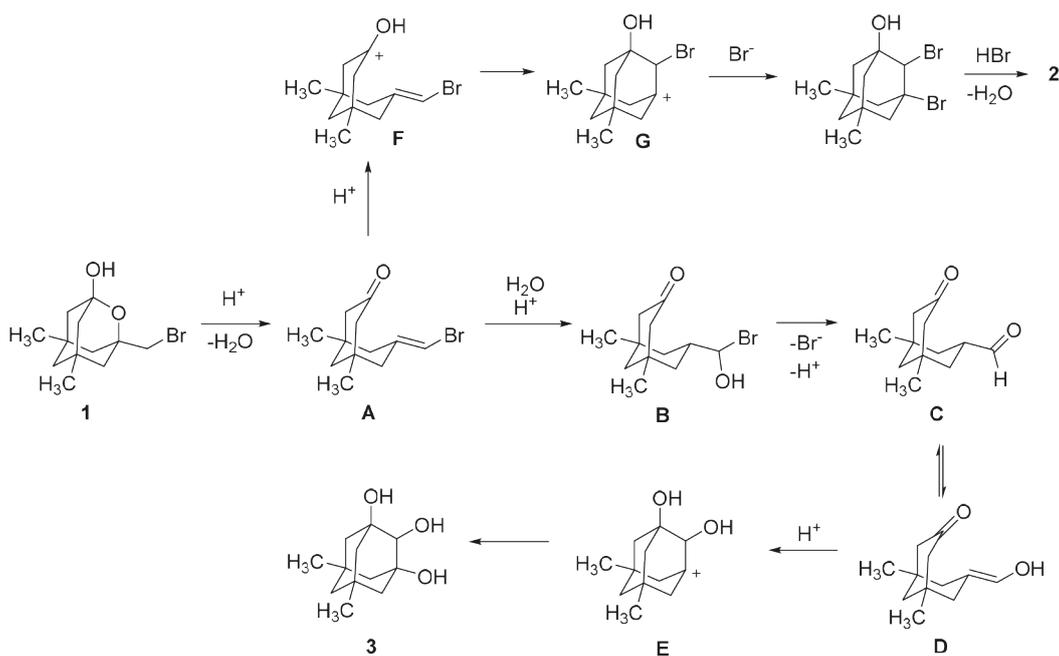


Схема 2.

в результате дегидратации **1** бромметиленилциклононанон **A** подвергается гидратации по двойной связи с образованием геминального спирта **B**, который быстро «теряет» молекулу HBr с образованием карбальдегида **C**, который находится в равновесии со своей енольной формой **D**. Дальнейшее протонирование приводит к трансаннулярной циклизации в адамантановый каркас и образованию катиона **E**. Последующее взаимодействие с водой дает соответствующий триол **3**. Одновременно с этим происходит протонирование бромметиленилциклононанона **A** с образованием катиона **F**. Последующая трансаннулярная циклизация в адамантановый кар-

кас дает катион **G**, который стабилизируется бромид-анионом из HBr. HBr высвобождается на стадии получения триола. Последующее нуклеофильное замещение OH-группы на бром приводит к образованию трибромида **2**.

В пользу представленного механизма свидетельствуют литературные данные о получении 1,2,3-тризамещенных адамантанов посредством трансаннулярной циклизации биснепредельных бицикло[3.3.1]нонанов в кислых средах [2, 3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-73-00250).

Список литературы

1. Аверина Н.В., Зефиоров Н.С. // *Успехи химии*, 1976. – Т. 45. – №6. – С. 1077–1101.
2. Юрченко А.Г., Мурзинова З.Н., Степанов Ф.Н. // *Журн. орг. химии*, 1972. – Т. 8. – С. 2332–2339.
3. Юрченко А.Г., Мурзинова З.Н., Исаев С.Д. // *Журн. орг. химии*, 1975. – Т. 11. – №7. – С. 1427–1431.

АРИЛИРОВАНИЕ Р-НУКЛЕОФИЛОВ ИОДОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

К.М. Изосимова

Научный руководитель – PhD, профессор ИШХБМТ А. Йошимура

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, ул. Ленина, 30, kmi2@tpu.ru

Соединения поливалентного иода (СПИ) – это экологически безопасные, селективные, универсальные реагенты в органическом синтезе, а также дешевые по сравнению с производными тяжелых металлов, поэтому их изучение и применение в различных химических трансформациях становится все более популярным. Самым обширным классом гипервалентного иода являются соединения диарилиодония из-за их хемоселективности и способности участвовать в реакциях в мягких условиях. Диарилиодониевые соли являются хорошо известными арилирующими реагентами и проявляют широкий спектр реакционной способности. Одной из таких реакций является образование арина. Среди соединений поливалентного иода известны фенилбензиодоксол, фенил[2-(триметилсилил)фенил]иодоний трифлат и другие диарилиодониевые соли, которые при высоких температурах (130–160 °С) или использовании сильных оснований способны генерировать арин [1].

Иодиларены с соответствующими заместителями в орто-положении ароматического кольца имеют псевдоциклическую структуру. Координирующий заместитель в орто-положении оказывает сильное влияние на улучшение физических свойств и улучшение реакционной способности соединений поливалентного иода [1]. В этой работе ключевую роль играют диарилиодониевые соли – арилбензиодоксоборолы, имеющие псевдоциклическую структуру. Важной особенностью данных соединений является их способность образовывать арин под действием воды (схема 1) [1, 2]:

Четвертичные фосфониевые соли представляют собой интересный класс элементоорганических соединений, которые ранее были известны благодаря их использованию в реакции Виттига. На сегодняшний день их применение в различных областях науки стало значительно шире. Так, например, четвертичные соли фосфония применяются в области органокатализа, как

хиральные катализаторы в энантиоселективных реакциях Манниха [3], энантиоселективных реакциях присоединения по Михаэлю [4]; как сокатализаторы в реакциях сополимеризации [5]; как активные кислотные катализаторы Бренстеда для реакции Фриделя-Крафтса [6]. Фосфониевые соли также нашли применение в области медицины и биологии [7–9] как химические модификаторы противогрибкового действия и антибактериальные агенты. Таким образом, интерес к усовершенствованию методов их получения существенно возрос.

В настоящее время существует несколько подходов к синтезу четвертичных фосфо-

ниевых солей, которые имеют некоторые недостатки, такие как использование сильных оснований [10, 11], дополнительной аппаратуры [12, 13]. Мы предлагаем новый удобный метод синтеза арилфосфониевых солей с участием псевдоциклических арилбензидоксобо-ролов в присутствии воды (схема 2):

Данный метод позволил синтезировать ранее неизвестные четвертичные фосфониевые соли с выходами до 83%. Также стоит отметить, что данный процесс соответствует некоторым принципам «зеленой химии».

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-20031).

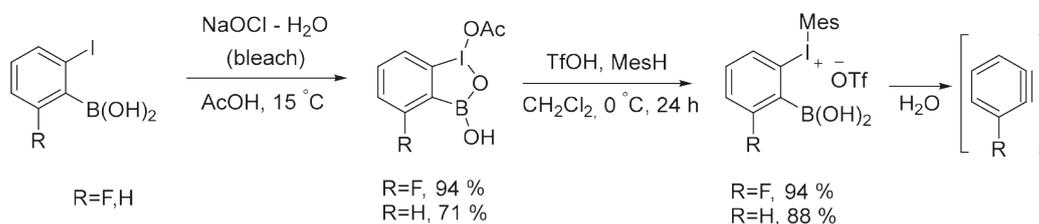


Схема 1.

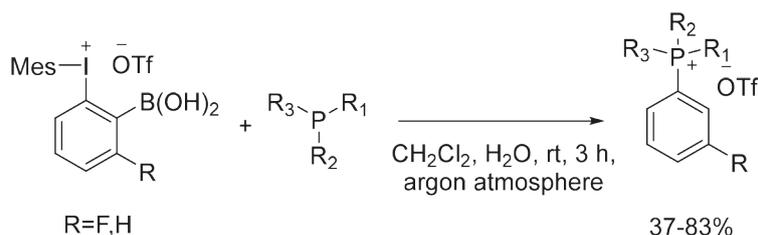


Схема 2.

Список литературы

1. Yoshimura A. *Funchs J. et. al. // Chem. Eur. J.*, 2017. 16738.
2. Nemykin N. *Maskaev A. et. al. // Inorg. Chem.*, 2011. 11263.
3. Xu L., Yu L. *et. al. // ASC*, 2020. 1851.
4. Hong H., Zheng C. *et al. // ASC*, 2020. 5765.
5. Veronese L., Brivio M. *et. al. // Organometal*, 2020. 2653.
6. Chen L., Xiao B.-X. *et. al. // Org. Lett.*, 2019. 5733.
7. Chen Y., Tan W. *et. al. // Int. J. Biol. Macromol.*, 2018. 1273.
8. Demir C., Suer N. *et. al. // Prog. Org. Coat.*, 2019. 299–305.
9. Fu Y., Wang F. *et. al. // Carbon*, 2020. 360–369.
10. Dhokale A., Mhaske S. *et. al. // Org. Lett.*, 2013. 2218.
11. Remond E., Tessier A. *et al. // Org. Lett.*, 2010. 1568.
12. Bugaenko I., Volkov A. *et. al. // Chem. Eur. J.*, 2019. 2502.
13. Arockiam P., Lennert U. *et. al. // Chem. Eur. J.*, 2020. 16374.

ГИДРИРОВАНИЕ АНТРАЦЕНА И ФЕНАНТРЕНА В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННОГО СОВМЕЩЕНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА С ВЫСОКОВОЛЬТНЫМ РАЗРЯДОМ

С.В. Ким

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой химической
технологии и нефтехимии М.И. Байкенов

*Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда
100028, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, vanquishV8@mail.ru*

Ввиду своих специфических свойств наноразмерные материалы представляют интерес для применения их в каталитических процессах переработки тяжелого органического сырья. Для исследования влияния каталитических свойств различных наноматериалов на механизмы гидрогенизации и гидрокрекинга широкое применение находят антрацен и фенантрен, поскольку они входят в состав каменноугольной смолы, сырой нефти и креозота [1].

В данном исследовании каталитическая гидрогенизация антрацена и фенантрена проведена в присутствии нанопорошка железа, полученного при совмещении процесса электролиза с высоковольтным разрядом.

Синтез порошка железа проведен в электрохимической ячейке, в которой катод из титана расположен между двумя вольфрамовыми анодами и запитывается от двух источников тока одновременно (низковольтного и высоковольтного). Исходным материалом для получения порошка железа электролизом являются растворимые аноды из химически чистого железа (АР-МКО).

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в полученном порошке железа содержатся α -Fe и FeO(OH), а величина удельной поверхности, определенная низкотемпературной адсорбцией азота по методу БЭТ, составила 32 м²/г.

Синтезированный порошок железа был использован в качестве каталитической добавки в количестве 1 % от массы антрацена и фенантрена. Процесс гидрогенизации проведен при давлении водорода 3 МПа для антрацена и 5 МПа для фенантрена, температуре 400 °С, и времени проведения процесса 60 минут.

С помощью хромато-масс спектрометра HP 5890/3972 MSD установлен состав исходных антрацена и фенантрена, а также продуктов гидрогенизации. В исходном антрацене не обнаружено примесей, а в составе фенантрена содержались: флуорен – 3,67 % и дибензотиофен – 2,08 %. Продукты гидрогенизации фенантрена представлены в таблице 1.

Из состава продуктов гидрогенизации антрацена (таблица 1) видно, что часть ди- и тетрагидроантрацена расщепляется до алкилнафталинов и алкилдифенилов. Среди продуктов деструкции преобладают алкилдифенилы, которые появляются в результате размыкания циклогексанового кольца дигидроантрацена.

В продуктах гидрогенизации фенантрена (таблица 1) отмечено преобладание дигидрофенантрена. Алкилнафталины образуются в результате расщепления циклогексанового кольца тетрагидрофенантрена. Образование алкилдифенилов вероятно связано с деструкцией нафтенового кольца дигидрофенантрена, что характерно для катализаторов с низкой кислотностью [2].

Таблица 1. Продукты гидрогенизации фенантрена

Антрацен		Фенантрен	
Продукты	Выход, %	Продукты	Выход, %
9,10-дигидроантрацен	39,24	9,10-дигидрофенантрен	21,22
1,2,3,4-тетрагидроантрацен	38,91	1,2,3,4-тетрагидрофенантрен	9,24
Алкилнафталины	0,01	Алкилнафталины	2,69
Алкилдифенилы	3,21	Алкилдифенилы	2,42
Антрацен	18,63	Флуорен	2,65
		Фенантрен	61,78

В результате проведенного исследования установлено, что совмещение процесса электролиза с высоковольтным разрядом является

эффективным способом получения наночастиц металлов, обладающих высокой каталитической активностью.

Список литературы

1. Wang K., Guan J., He D., Zhang Q. *The influences of reaction conditions on phenanthrene hydrogenation over NiW/Al₂O₃ catalyst // Advanced Materials Research, 2012. – Vol 512–515. – P. 2200–2206.*
2. Кусумано Д. *Каталитические процессы переработки угля.* – М.: Химия, 1984. – 288 с.

НОВЫЕ РЕАКЦИИ АЛЛОБЕТУЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

К.М-Ж. Кимбаев

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР ТПУ Е.А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kaysar123@mail.ru

Одним из актуальных направлений тонкого органического синтеза является химическая трансформация природных соединений, ключевым фактором для его развития выступает доступность сырья и природных веществ. Указанному критерию соответствует бетулин, содержание которого в высушенной коре березы может варьироваться от 10 до 40% [1]. Благодаря этому бетулин является самым распространенным и наиболее изученным природным пентациклическим тритерпеноидом лупанового ряда. Из-за особенностей структуры, бетулин способен в присутствии кислотных катализаторов изомеризоваться в 19 β ,28-эпоксиолеан-3-ол (аллобетулин) [2].

Аллобетулин – пентациклический тритерпеноид олеанового ряда с установленной противовирусной активностью, представляет интерес для медицинской и химико-фармацевтической промышленности. Однако, низкая растворимость аллобетулина в воде ограничивает практическое применение и изучение его биологической активности. Общеизвестно, что модификация объектов исследования часто служит удобным синтетическим приемом, позволяющим получать новые производные с лучшими характеристиками для изучения различных физиологических эффектов. К подобным превращениям относятся, например, реакции ацилирования.

В литературе приведены примеры ацилирования аллобетулина ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот [3], а также самими

карбоновыми кислотами [4], при этом, данные о реакциях аллобетулина с оксикарбоновыми кислотами отсутствуют. Оксикарбоновые кислоты интересны тем, что могут естественным образом участвовать в сложных биохимических реакциях и проявлять биологическую активность. Так, α -оксипропионовая (молочная) кислота является эндогенным компонентом человеческого организма и обладает антисептическими свойствами. Поскольку в результате реакции молочной кислоты с аллобетулином могут быть синтезированы новые перспективные гибридные соединения, проведение подобных исследований является актуальным.

В качестве объекта исследования был выбран аллобетулин (1), полученный из бетулина по известной методике [5], основным ацилирующим реагентом послужила водная 80%-ная молочная кислота, а для последующей реакции – ангидрид уксусной кислоты.

На первом этапе мы показали, что реакция аллобетулина (1) с молочной кислотой при повышенных температурах (~100°C) приводит к образованию 3-О-лактата аллобетулина (2), на втором этапе мы установили, что соединение (2) в растворе ангидрида уксусной кислоты образует соответствующий 3-О-(ацетил)лактат аллобетулина (3).

Структура впервые синтезированных соединений (2) и (3) доказана с использованием физико-химических методов анализа: ЯМР ¹H и ¹³C, ИК-спектроскопии.

Таким образом, нами впервые показан пример реакции аллобетулина с α -оксипропионовой (молочной) кислотой с образованием нового соединения – 3-О-(2'-окси)пропионил-аллобетулина (2), который далее в результате ацети-

лирования превращается в 3-О-(2'-ацетокси)пропионил-аллобетулин (3). Синтезированные соединения (2) и (3) являются высокоперспективными объектами для последующего исследования потенциала их биологической активности.

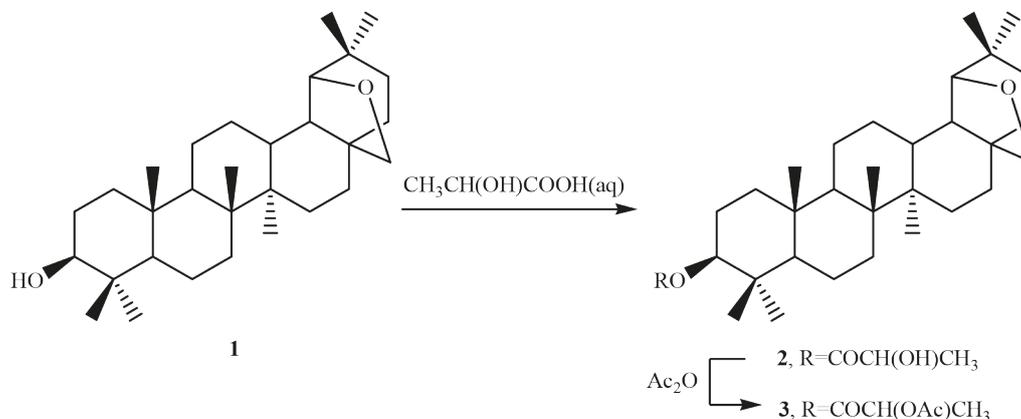


Схема 1.

Список литературы

1. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2005. – Т. 13. – С. 1–30.
2. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. // *Химия растительного сырья*, 2010. – №1. – С. 75–80.
3. Флехтер О.Б., Медведева Н.И., Карачурина Л.Т. и др. // *Химико-фармацевтический журнал*, 2005. – Т. 39. – №8. – С. 9–12.
4. Levdanskii A.V., Kondrasenko A.A., Levdanskii V.A., et al. // *Chemistry of Natural Compounds*, 2018. – 54. – 4. – P. 806–807.
5. Патент РФ 2402561, Казакова О.Б., Медведева Н.И. и др.

ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ГЛУБОКОЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДТПА И ЭДТА

Е.С. Ковальская, С.С. Иванова, А.В. Люляев
 Научный руководитель – д.х.н., профессор и ведущий научный сотрудник НОЦ Н.М. Кижнера В.Д. Филимонов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, esk42@tpu.ru

Ароматические соли диазония широко применяются в сфере тонкого органического синтеза. Например, в НОЦ им. Н.М. Кижнера был разработан класс ароматических солей диазония, с противоионами трифторметансульфоновой и *p*-толуолсульфоновой кислоты. Данные соли лишены недостатков классических солей диазония [1–2].

Глубокоэвтектические растворители (Deep eutectic solvents, DES) в настоящее время рас-

сматриваются как новый, доступный и перспективный тип ионных жидкостей. Данные растворители представляют собой системы, образованные из смеси кислот и оснований Льюиса или Бренстеда. Как правило, их получают при смешении нескольких соединений, способных образовывать новую эвтектическую фазу посредством самоассоциации, вызванной водородными связями. Температура плавления DES ниже, чем у любого из отдельных их компонен-

тов [3–4]. Наиболее известные примеры глубокоэвтектических смесей представляют собой смеси на основе хлорида холина с различными донорами водородных связей [5].

Глубокоэвтектические растворители находят все более широкое применение в различных областях химии и химической технологии, но в то же время их применение в химии диазониевых соединений почти неизвестно, в частности, фактически отсутствуют данные о поведении диазониевых солей в DES.

Синтез арилгалогенидов из аминов в DES, изготовленном на основе известных комплексонов ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты) или ДТПА (диэтилентриаминпентауксусной кислоты), имеет шансы нивелировать возможность образования побочных продуктов взаимодействия арилдиазония катиона с нуклеофилами за счёт образования комплекса с самим растворителем.

Таким образом, целью работы является получение глубокоэвтектических растворителей на основе ДТПА и ЭДТА и исследование прохождения реакции диазотирования и превращения диазониевых солей в них.

В ходе работы были получены новые DES на основе ДТПА и ЭДТА. Данные эвтектические смеси растворимы в воде, таким образом, был впервые показан способ получать водные растворы ДТПА и ЭДТА без предварительного перевода их в щелочные соли. Это открывает новые возможности практического использования рассматриваемых комплексонов.

Список литературы

1. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. // *Synthesis*, 2007. – №1. – P. 81–84.
2. Filimonov V.D. // *Org. Lett.*, 2008. – Vol. 10. – №18. – P. 3961–3964.
3. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. // *Chem. Rev.*, 2014. – 114. 21. 11060–11082.
4. Farooq M.Q., Abbasi N.M., Anderson J.L. // *Journal of Chromatography A*. 1633. 461613.
5. Kamble S.S., Shankarling G.S. // *Chem. Commun.*, 2019. – 55. 5970–5973.

В полученных DES были проведены реакции диазотирования-иодирования и исследовано влияние природы и количественного соотношения компонентов глубокоэвтектических растворителей на скорость прохождения реакции и чистоту получаемого продукта. Во всех случаях полученные реакционные массы имели вид вязкой субстанции различных цветов. Оценка результатов реакций производилась преимущественно аналитическими методами. В зависимости от субстрата и диазотирующего агента присутствовали следы разрушения DES.

В связи с обнаружением дифенилов в реакционной массе было выдвинуто предположение об образовании свободных радикалов в рассматриваемых средах.

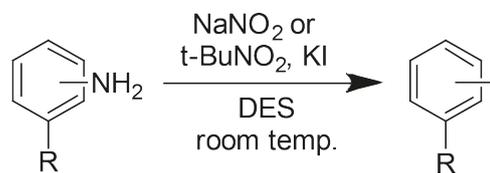


Схема 1.

В дальнейшей работе планируется более подробное изучение физико-химических свойств полученных глубокоэвтектических растворителей, дальнейшее исследование прохождения реакции диазотирования, а также анализ специфических процессов, проходящих в них.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МАТЕРИАЛА MOF-5 НА PET В НЕПРЕРЫВНОМ ПРОЦЕССЕ

Д.А. Коголев, О.В. Семёнов

Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

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

В настоящее время продолжает сохраняться проблема загрязнения окружающей среды материалами из полиэтилентерефталата (PET), связанная с длительностью их разложения и формированием частиц микропластика. Наиболее актуальным направлением исследования в области переработки PET-отходов является, например, создание из них композитных материалов с металлорганическими каркасами (MOFs) [1]. Один из способов создания композита – это наращивание MOFs на поверхности PET-пластика. Полученный материал, вследствие своей уникальной природы, может проявлять каталитическую активность в различных химических процессах, как правило, в периодических условиях.

Нами был осуществлён синтез композитного материала, состоящего из MOF-5, иммобилизованного на PET. Для этого PET-бутылка, приобретённая в магазине, была промыта и разрезана на чипсы небольшого размера, которые затем были гидролизированы с выделением терефталевой кислоты, необходимой для комплексообразования с ионами цинка. После этого было проведено наращивание MOF-5 на поверхности гидролизированных PET-чипсов в сольвотермальных условиях. Полученный материал в дальнейшем был промыт и активирован.

После этого была исследована структура полученного материала различными физико-химическими методами анализа (BET, SEM-EDS, TG-DSK, FT-IR, XRD):

На дифрактограмме материала MOF-5 на PET, полученной методом XRD, присутствует два дополнительных широких пика при малых брэгговских углах, которые связаны с отражениями MOF-5. На изображении, полученном методом SEM-EDX, видно, что поверхность PET после синтеза композитного материала покрыта кристаллитами MOF-5, что подтверждает наращивание металлорганического каркаса. Кроме того, карта распределения элементов демонстрирует равномерное распределение цинка с концентрацией примерно 1,7% по поверхности материала.

Нами была изучена каталитическая активность материала MOF-5 на PET в непрерывных условиях на примере реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу, являющейся довольно значимой как в нефтяной, так и химической промышленности [2]:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 19-33-90212.

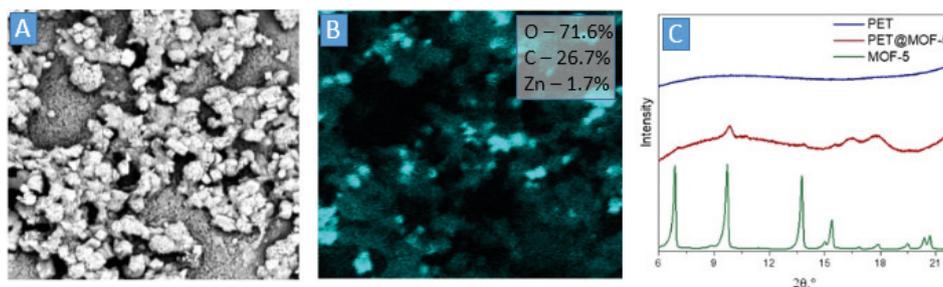


Рис. 1. SEM изображение материала MOF-5 на PET (A), EDX (B) и XRD (C)

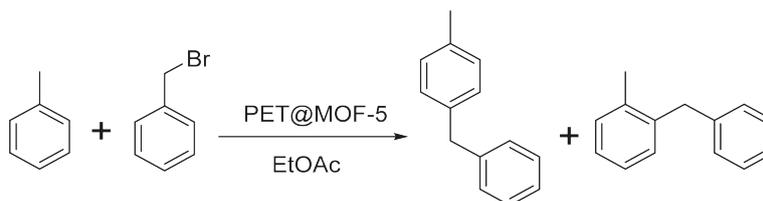


Схема 1. Реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу

Список литературы

1. Semyonov O., Chaemchuen S., Ivanov A., Verpoort F., Kolska Z., Syrtanov M., Svorcik V., Yusubov M.S., Lyutakov O., Guselnikova O., Postnikov P.S. // *Applied Materials Today*, 2021. – Vol. 22.
2. Phan N., Le K., Phan T. // *Applied Catalysis A: General*, 2010. – Vol. 382. – P. 246–253.

ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ [3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ N,N-ЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОМЕНИМИНОВ К β-НИТРОЗАМЕЩЕННЫМ БЕНЗОФУРАНАМ И ХРОМЕНАМ

К.С. Корженко, Д.А. Ращепкина, В.А. Осянин, Д.В. Осипов
 Научный руководитель - д.х.н., профессор В.А. Осянин

Самарский государственный технический университет
 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, kirill.korzhencko@yandex.ru

Разработка новых способов получения азотсодержащих гетероциклов неизменно остается одной из важнейших задач синтетической химии. Реакции циклоприсоединения являются эффективным инструментом для получения новых (гетеро)циклических систем, при этом для синтеза пятичленных гетероциклов подходят реакции диполярного циклоприсоединения, отличающиеся, как правило, 100% атомной экономией, высокой регио- и стереоселективностью [1]. Значительный интерес среди диполей представляют циклические азометинимины в связи со своей доступностью, стабильностью и активностью по отношению к диполярофилам, что позволяет получать конденсированные пиразолидины [2, 3]. Кроме того, многие гетероциклические системы, содержащие N–N связь, проявляют различные виды биологической активности, например антибиотическую, противораковую, противовоспалительную, а также являются ключевыми фрагментами в молекулах лекарственных средств [4].

Мы изучили диполярное циклоприсоединение 2-арилиден-5-оксопиразолидин-2-ий-1-идов **2** к 3-нитробензофуранам **1**. Реакция протекает в мягких условиях (ДМСО, комн. т-ра) с образованием бензофура[2,3-*b*]пиразоло[1,2-*a*]пиразолов **3**, **4** в виде диастереомеров с *транс*-расположением заместителей при C10 (Ar) и C9b (NO₂). В то же время мы не смогли подобрать условий, в которых азометинимины реагировали бы с 3-нитробензотиофеном и 3-нитро-1-тозиллиндолом аналогичным образом.

Также мы исследовали взаимодействие азометиниминов с 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменами в тех же условиях, что привело к производным 13а-нитро-бензохромено[2,3-*c*]пиразоло[1,2-*a*]пиразол-9-онов с хорошими выходами. Интересно отметить, что выделен был также только один диастереомер с *цис*-расположением нитрогруппы и арильного заместителя. В случае 1-(4-толил)-2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена был получен продукт с *цис*-расположением полуаминального

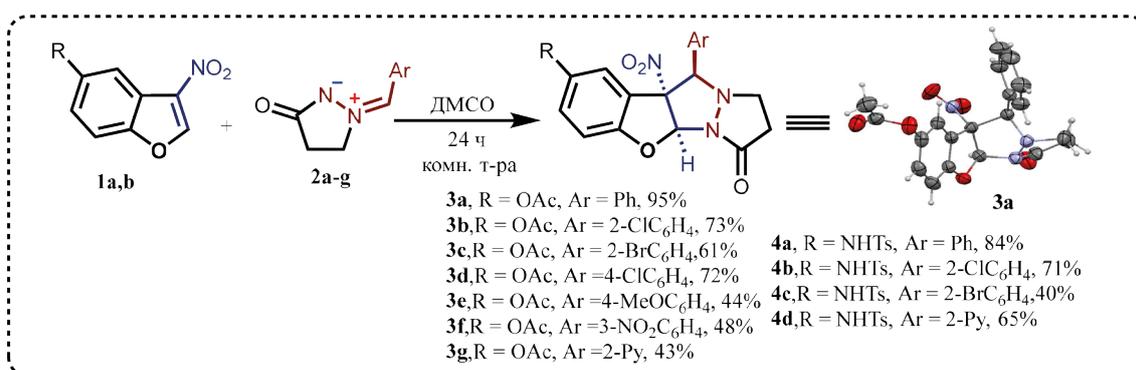


Схема 1.

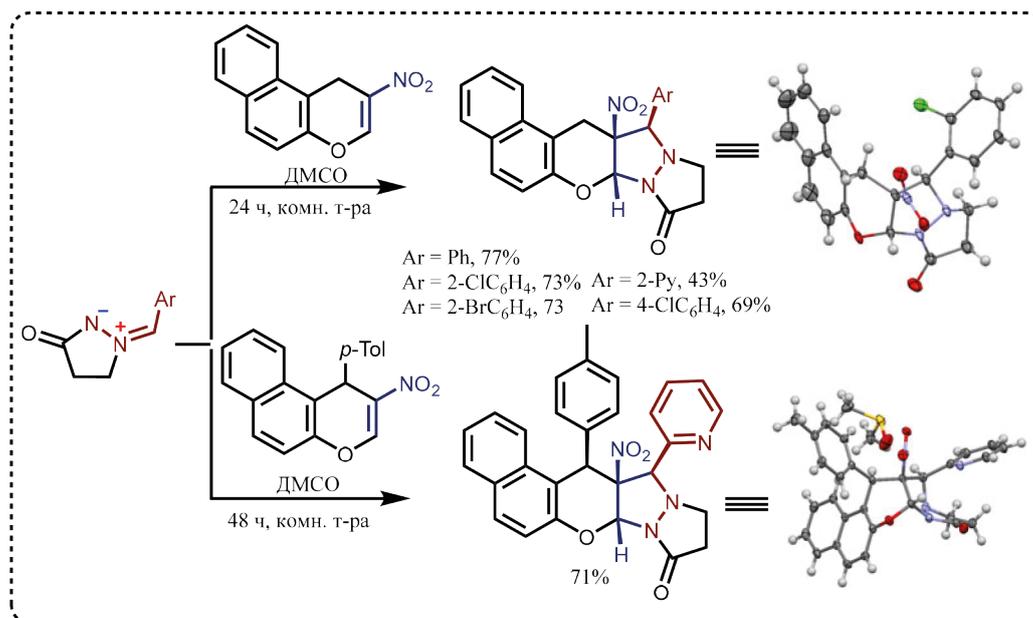


Схема 2.

атома водорода, нитрогруппы и арильных заместителей.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект №19-73-10109).

Список литературы

1. *Nájera C., Sansano J. M., Yus M. // Org. Biomol. Chem., 2015. – V. 13. – №32. – P. 8596–8636.*
2. *Belskaya N.P., Bakulev V.A., Fan Z. // J. Heterocycl. Chem., 2016. – V. 52. – №9. – P. 627–636.*
3. *Xin Y., Zhao J., Gu J., Zhu S. // J. Fluor. Chem., 2011. – Vol. 132. – №6. – P. 402–408.*
4. *Chauhan M., Kumar R. // Bioorg. Med. Chem., 2013. – V. 21. – №18. – P. 5657–5668.*

СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ГОМОГЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ В ПРИСУТСТВИЕ ПЕКТИНА

А.С. Крамаренко

Научный руководитель – PhD по химии, профессор-исследователь Е.А. Пидько

Национальный исследовательский университет ИТМО

197101, Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., дом 49, Kramarenko@scamt-itmo.ru

В настоящее время проводится большое количество исследований посвященных возможности использования возобновляемых ресурсов, таких как биомасса и свалочный газ (ссылки). Объем твердых бытовых отходов (ТБО) поступающих в окружающую среду, достигает огромных количеств и составляет порядка 400 млн. тонн в год. Одним из распространенных и относительно быстрых способов ликвидации ТБО является их захоронение в приповерхностной геологической среде. В такой среде отходы подвергаются интенсивному биохимическому разложению с образованием обогащенных по метановой фракцией свалочного газа. В состав свалочного газа

входит до 60% (об.) метана, что делает его перспективным источником сырья для получения как полезных промышленности химических соединений, так и электроэнергии [1].

Возможность перевода метана в жидкие углеводороды ограничивается непрямыми процессами. Основным из них является паровая конверсия метана в синтез газ с последующим проведением процесса Фишера – Тропша [2].

Существует два перспективных направления разработки данных процессов. К первой группе относится селективное окисление метана с последующим образованием этилена [3], либо метанола, а также получение галоген – произ-

водных метана [4]. Ко второй категории можно отнести неокислительные процессы. Например, прямую конверсию метана в бензол [5]. Недостатками первых является их низкая селективность в целевые продукты и возможности протекания их полного окисления.

В данной работе рассматривается возможность использования родиевых катализаторов на основе оксида церия для процесса прямой конверсии метана в C_2 углеводороды. Проводится теоретическое описание процессов, протекающих на поверхности катализатора и их механизмов, для определения селективности катализатора и других его параметров.

В данной работе, все вычисления проводились методом теории функционала плотности с помощью программы Vienna ab initio simulation package (VASP). Все электронные структуры рассчитывались с использованием Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE) формы обобщенного градиентного приближения (GGA) с отсечкой кинетической энергии 400 эВ. Теория функционала плотности (DFT+U) использовалась для описания локальных кулоновских взаимодействий. Данный метод улучшает описание локальных состояний электронов церия, там где

стандартные приближения локальной плотности и GGA не позволяют произвести вычисления. DFT+U метод был применен к самосогласованному расчету церия с установкой значения $U=4,3$ эВ используя метод линейного отклика с обеспечением локализации электронов оставшихся на удаленном атоме кислорода в интервале 3,0–6,0 эВ. Также при расчетах была использована $4 \times 4 \times 1$ Monkhorst – Pack сетка k – точек на поверхности зоны Бриллюэна. CI – NEB использовался для нахождения переходных состояний пока силы действующие на атомы не станут меньше $0,035$ эВ/Å. Кроме того при расчетах были учтены поправки на диполь-дипольное взаимодействие и спин – поляризацию.

В результате проделанной работы были определены основные стадии активации метана на поверхности родиевого катализатора нанесенного на поверхность оксида церия. Было изучено влияния наличия кластеров родия на поверхности катализатора с количеством атомов родия ($n=1, 3, 10$). Был показан полный механизм образования непредельных C_2 углеводородов. Также была проведена оценка селективности катализатора в исследуемых процессах.

Список литературы

1. Метан с полигонов ТБО: возможности сокращения выбросов, совершенствования сбора и утилизации // Глобальная инициатива по метану, 2011. – С. 1–4.
2. SGC. Substitute natural gas from biomass gasification. Swedish Gas Centre. Report SGC, 2007. – Vol. 187. – P. 1102–7371.
3. Wen, J.-H., Methane Non-Oxidative Direct Conversion to C_2 Hydrogenations over CeO_2 -Supported Pt Catalysts: A DFT Study. / Wen J.-H., Wang G.C. // *The Journal of Physical Chemistry C.*, – 2020. – Vol. 124 (24). – P. 13249–13262.
4. Fu R., DFT Mechanistic Study of Methane Mono-Esterification by Hypervalent Iodine Alkane Oxidation Process. / Fu R., Nielsen R.J., Liebov N.S., Goddard W.A., Gunnoe T.B., Groves J.T. // *The Journal of Physical Chemistry C.*, 2019. – Vol. 123 (25). – P. 15674–15684.
5. Spivey J.J., Catalytic aromatization of methane. / Spivey J.J., Hutchings G. // *Chem. Soc. Rev.*, 2014. – Vol. 43 (3). – P. 792–803.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИСПИДИНОВЫХ ЛИГАНДОВ С ХИРАЛЬНЫМИ ТЕРПЕНОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В РЕАКЦИЯХ ХАЛКОНА С Et₂Zn

Т.А. Криницына

Научный руководитель – к.х.н., н.с. К.Ю. Пономарёв

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, benzol@nioch.nsc.ru

Взаимодействием 5,7-диметил-1,3-дизаадамantan-6-она **1** и 1,5-диметил-3,7-дизаабициклононан-9-она **3** с функционализированными терпеновыми соединениями камфоленового ряда **4–7** получены N,N'-дизамещённые биспидиноны **9–12**.

Использование полученных соединений **9–12** в реакциях нуклеофильного присоединения диэтилцинка к халкону в качестве лигандов металлокомплексного катализа позволило получить продукты реакции с некоторым энантиомерным избытком.

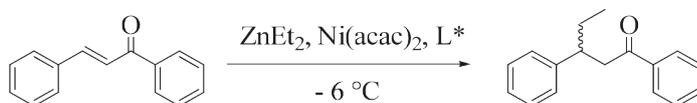
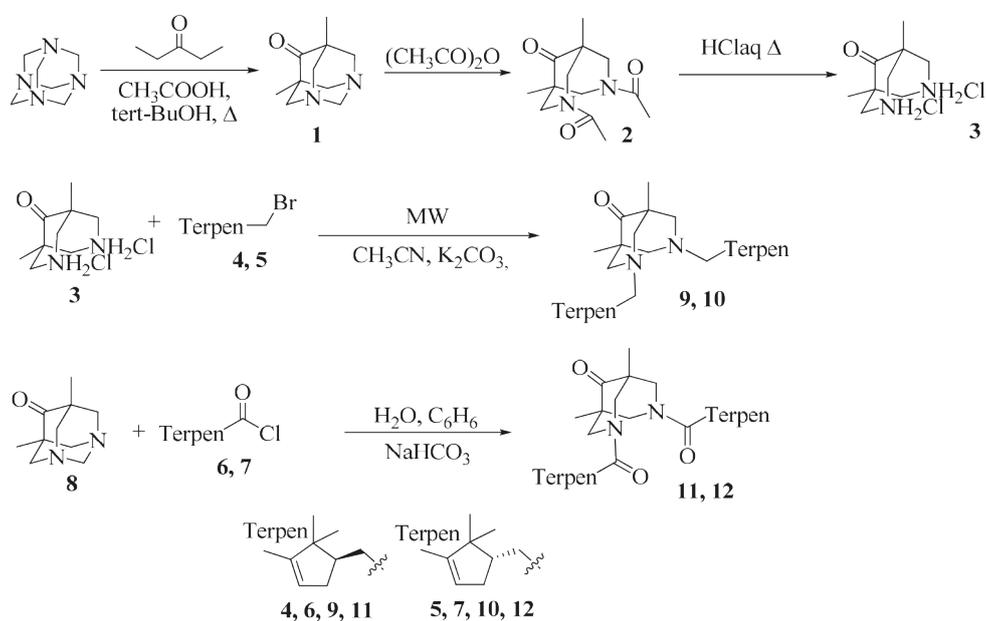


Схема 1.

Список литературы

1. Котлярова А.А., Пономарев К.Ю., Морозова Е.А., Корчагина Д.В., Сулов Е.В., Павлова А.В., Толстикова Т.Г., Волчо К.П., Н.Ф. Сала-

хутдинов // *Journal of Research in Pharmacy*, 2020. – Т. 24. – №2. – С. 196–204.

СИНТЕЗ НОВЫХ *O*-АЦИЛОКСИМОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 11*H*-ИНДЕНО[1,2-*b*]ХИНОКСАЛИН-11-ОНА

А.А. Кузнецов, А.Р. Коврижина, А.И. Хлебников
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Хлебников

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, д. 30, kyz9@tpu.ru*

Функционализированные азотсодержащие и кислородсодержащие гетероциклы играют ведущую роль в медицинской химии и активно используются в качестве каркаса для разработки лекарственных препаратов. Ранее [1] был обнаружен ряд новых потенциальных ингибиторов семейства изоформ JNK киназы (JNK1, JNK2, JNK3), которые участвуют в патогенезе многих сердечно-сосудистых, онкологических и психосоматических заболеваний. Эти ингибиторы представляют собой производные оксима 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (**IQ-1**) и содержат *O*-ацилоксимные группы, проявляющие большую селективность в отношении JNK3 по сравнению с JNK1/2. Однако они обладают низкой растворимостью в воде и органических растворителях и высокой токсичностью. В данной работе представлен синтез новых *O*-ацилоксимов с целью повышения активности и/или селективности полученных аналогов по отношению к изоформам JNK, их гидрофильных свойств и расширения библиотеки гетероциклических соединений с хиноксалиновым ядром, которые будут также представлять интерес для исследователей, занимающихся изучением других типов биологической активности.

Одним из удобных методов синтеза новых аналогов **IQ-1** является ацилирование **IQ-1** по атому кислорода оксимной группы [2]. В качестве ацилирующих агентов были использованы хлорформилаты, такие как метил-, фенил- и пропаргил хлорформилаты. Реакцию нуклеофиль-

ного замещения проводили в двух системах: пиридин и KOH-DMSO (схема 1). Методика *a*: **IQ-1** (0,5 ммоль) при охлаждении растворяли в пиридине (6 мл), затем добавляли хлорформилат (0,5 ммоль), перемешивали при 0 °С. Выделяли высаживанием в воду, затем проводили перекристаллизацию из MeOH или EtOH. Методика *b*: **IQ-1** (0,5 ммоль) растворяли в DMSO (5 мл), затем добавляли порошкообразный KOH (0,5 ммоль) и хлорформилат (0,5 ммоль), перемешивали при комнатной температуре. Выделяли высаживанием в воду, затем проводили перекристаллизацию из MeOH или EtOH. Контроль протекания реакции проводился тонкослойной хроматографией (элюент: хлороформ, этилацетат:гексан 2 : 1, этанол:толуол 2 : 1). В результате были получены соответствующие *O*-замещенные оксимы **1–3**. По выходам и времени протекания реакций обе системы сопоставимы, однако в двух случаях выход в системе *a*. выше чем в *b*, а продолжительность протекания реакции меньше. Предположительно, это связано с тем, что KOH-DMSO является суперосновной средой, а пиридин меньшей основностью, что приводит к более «мягким» условиям реакций.

Структуры полученных соединений подтверждены методами ЯМР спектроскопии (¹H, ¹³C). Изамеризация, характерная для оксимов, не наблюдалась. Температура плавления для соединения **1** равна 200 °С, для соединения **2** 258 °С, для соединения **3** 177,5 °С).

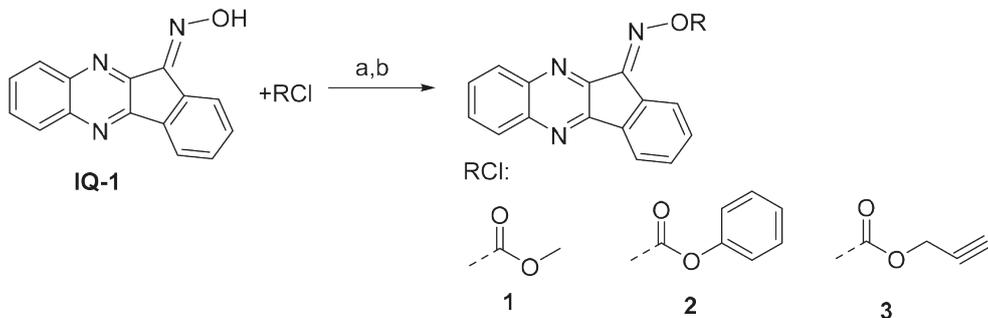


Схема 1. Условия реакций: *a*) пиридин, 0 °С (Соединение **1**: 5 мин., выход 51%; соединение **2**: 30 мин., выход 86%, соединение **3**: 5 мин., выход 57%); *b*) KOH-DMSO (Соединение **1**: 30 мин., выход 45%; соединение **2**: 30 мин., выход 68%; соединение **3**: 30 мин., выход 73%)

Список литературы

1. Schepetkin I.A., Kirpotina L.N., Hammaker D., Kochetkova I., Khlebnikov A.I., Lyakhov S.A., Firestein G.S., Quinn M.T. *Anti-Inflammatory Effects and Joint Protection in Collagen-Induced Arthritis after Treatment with IQ-1S, a Selective c-Jun N-Terminal Kinase Inhibitor // PharmacolExpTher., 2015. 353.3.505–516.*
2. Михалева А.И., Зайцева А.Б., Трофимов Б.А., Оксимы как реагенты// *Успехи химии, 2006. 75. (9). 797–823 935.*

НОВЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЛАНТАНИД-СОДЕРЖАЩИЕ СИЛСЕСКВИОКСАНЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

А.Н. Кулакова, А.Н. Биляченко, В.Н. Хрусталёв, Е.С. Шубина

Российский университет Дружбы Народов

117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, alenkulakova@gmail.com

Полиядерные соединения на основе ионов лантаноидов привлекают большое внимание научных групп благодаря своим исключительным оптическим и магнитным свойствам. С одной стороны, фотофизические свойства таких соединений перспективны для разработки новых типов дисплеев, сенсоров, люминесцентных иммуноанализаторов и др. [1]. С другой стороны, проявление такими объектами свойств одномолекулярных магнитов (SMM), демонстрирующих замедленную релаксацию намагниченности при температурах, превышающих температуру жидкого азота, делает комплексы лантанидов чрезвычайно интересными в качестве единиц памяти для будущих приложений в спинтронике [2]. Удивительно, но количество работ, посвященных полиядерным силсесквиоксановым архитектурам, содержащих ионы Ln^{3+} остаётся очень ограниченным. В представляемой работе обсуждается синтез и исследование оптических и магнитных свойств новых четырехъядерных лантанид-содержащих силсесквиоксанов на основе ионов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , а также гетерометаллического комплекса $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$.

Синтез полиядерных силсесквиоксанов на основе лантанидов был выполнен с использованием двухстадийной реакции, включающей *in situ* образование фенилсилоксанолятных $[\text{PhSi}(\text{O})\text{ONa}]_x$ интермедиатов и обменную реакцию с нитратами лантанидов и четверичными солями (Et_4NCl или Ph_4PCl). При кристаллизации продуктов реакции из смеси ацетонитрил/этанол были получены монокристаллы соединений $(\text{Cat})_2[(\text{PhSiO}_{1,5})_8(\text{LnO}_{1,5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2,5})_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2]$, где $\text{Cat}^+ = \text{Et}_4\text{N}^+$,

$\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (1), $\text{Cat}^+ = \text{Ph}_4\text{P}^+$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ (2), $\text{Cat} = \text{Et}_4\text{N}^+$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$ (3), $(\text{Ph}_4\text{P})_4[(\text{PhSiO}_{1,5})_8(\text{TbO}_{1,5/4})(\text{O})_2(\text{NO}_{2,5})_8] \cdot 10\text{MeCN}$ (4), $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{PhSiO}_{1,5})_8(\text{Y}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{O}_{1,5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2,5})_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2]$ (5), $\text{Cat}^+ = \text{Et}_4\text{N}^+$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}$ (6), $\text{Cat}^+ = \text{Ph}_4\text{P}^+$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}$ (7)

Исследование магнитных свойств соединений **3**, **4**, **5**, **6** и **7** проводилось на СКВИД-магнитометрах Quantum Design MPMS-XL и Quantum Design PPMS-9, работающих в интервале температур 1,8–350 К с магнитным полем до 7 Тесла. Было показано, что соединение **3** демонстрирует спин-флип переход, а соединение **5** с соотношением ионов лантанидов 3 Y/Dy проявляет замедленную релаксацию намагниченности (одномолекулярный магнетизм).

Люминесцентные свойства были исследованы при использовании спектрофлуориметра Edinburgh FLS-920 при 77 К и 295 К. Было показано, что соединения демонстрируют люминесценцию, характерную для Eu^{3+} , Tb^{3+} или Dy^{3+} при низкой и комнатной температурах. Стоит отметить, что использование сесквиоксановых лигандов не приводит к тушению люминесценции лантаноидных ионов.

В заключении, были получены тетраядерные европий- и тербий- и диспрозий-содержащие силсесквиоксаны. Их строение установлено РСИ. Были изучены люминесцентные и магнитные свойства полученных соединений. Эта работа открывает большие перспективы для создания нового семейства многофункциональных силсесквиоксанов.

Работа выполнена при поддержке программы PRC2287 Premium 2019–2021.

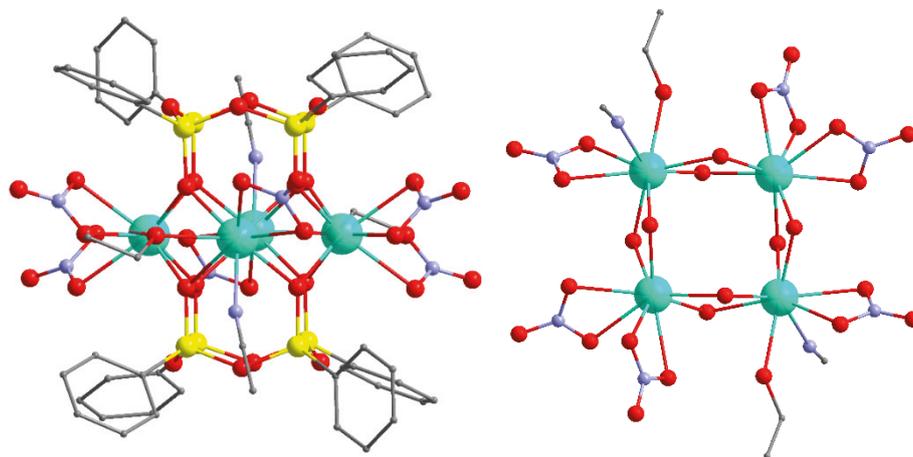


Рис. 1. Молекулярная структура 1 (слева); фрагмент $(EuO_2)_4$ (справа). Цветовой код: голубой, Eu; желтый, Si; красный, O; синий, N, серый C

Список литературы

1. Bünzli J.-C.G., Piguet C. // *Chemical Society Reviews*, 2005. – №34. – P. 1048–1077.
2. Layfield R.A., Murugesu M., *Lanthanides and actinides in molecular magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.

ЛАБОРАТОРНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАЛОИДА АНАБАЗИНА

Б.Е. Кыдыралы, А.Р. Жасымбекова, О.А. Нуркенов, А.С. Мажитов
Научный руководитель – к.х.н., ассоциированный профессор, профессор
кафедры органической химии и полимеров Г.К. Мукушева

НАО «Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова»
100024, Казахстан, г.Караганда, ул. Университетская 28, mukusheva1977@list.ru

Анабазис безлистный – восточносредиземноморский вид, проникающий на восток до Монгольского Алтая. Основные районы промышленной заготовки данного растения – Кызылординская, Жамбульская и Южно-Казахстанская области.

Все существующие промышленные и лабораторные методы выделения анабазина из *Anabasis arhilla* направлены на получение смеси алкалоидов или в виде анабазин-сульфата, или в виде суммы оснований. Разделению анабазина и лупинина было посвящено много работ. Попытки разделения их путем тщательного фракционирования предпринимались многими авторами, однако вполне чистого анабазина даже в минимальном количестве им получить не удалось.

Нами проведено разделение смеси алкалоидов анабазина и лупинина (60 г) методом колоночной хроматографией на окиси алюминия II степени активности. Колонку элюировали петролевым эфиром. Собрано 22 фракций. Рас-

творитель отогнали. При этом из первых 4–15 фракций, получили лупинин. Далее колонку элюировали смесью растворителей (петролевым эфиром – метанол, с постепенно возрастающей концентрацией последнего). Собирали 30 фракций. Далее колонку элюировали метанолом, при этом фракции, характеризующиеся значением показателя преломления 1,542–1,543, содержат алкалоид анабазин, их объединяли и перегоняли в вакууме. Таким образом, нами разделением смеси алкалоидов колоночной хроматографией наработано 30 г анабазина. Данный алкалоид хранили в запаянных ампулах. Алкалоид анабазин ($C_{10}H_{14}N_{12}$) – бесцветная густая жидкость, т. кип. 276° (760 мм), $104\text{--}105^\circ$ (2 мм), $(d_{20} 1,0455, n_D 1,5430, [\alpha]_D - 82^\circ)$. Легко растворим в воде и обычных органических растворителях.

Строение полученного анабазина подтверждены ЯМР 1H - и ^{13}C -спектроскопией, а также данными двумерных спектров COSY (1H - 1H) и HMQC (1H - ^{13}C). В ЯМР 1H -спектре анабазина в диапазоне от 1,25 до 1,52 м.д. наблюдает-

ся накопление сигналов 4 протонов, которые можно соотнести с CH_2 -группами при атомах С-4 и С-5 пиперидиновой системы. Протоны двух соседних метиленовых групп гетероцикла резонируют при 1,76 (Н-3), 2,61 (Н-2 аксиальный) и 2,99 м.д. (Н-2 экваториальный). Водородный атом третичного С-6 резонирует в области 3,54 м.д. Наиболее высокочастотные сигналы принадлежат метиновым протонам пиридинового кольца: $\delta(\text{H-11})=7,26$ м.д.; $\delta(\text{H-12})=7,68$ м.д.; $\delta(\text{H-10})=8,38$ м.д.; $\delta(\text{H-8})=8,50$ м.д.

В случае углеродного спектра отмечена схожая картина – сигналы ядер ^{13}C пиперидинового фрагмента наблюдаются в области сильного поля, в то время как пиридиновый цикл дает сигналы в слабополевой части. Метиленовым атомам С-2, С-3, С-4 и С-5 насыщенного гетероцикла отвечают сигналы с химическими сдвигами 47,20, 25,97, 25,81 и 35,38 м.д. соот-

ветственно. Метиновый атом С-6 резонирует на частоте 59,37 м.д. Углеродные атомы в о-положении пиридинового кольца дают сигналы в области 148,26–148,86 м.д. м-Атомы С-7 и С-11 отвечают сигналам при 141,60 и 123,66 м.д. соответственно. Сигнал с $\delta=134,52$ м.д. можно отнести к п-атому С-12.

Гомо- и гетероядерные корреляции в молекуле анабазина были установлены с помощью двумерных спектров COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C) (рисунок 1).

Таким образом, разработан лабораторный способ получения анабазина из анабазин-лупинина и наработано 30 г алкалоида анабазина. Строение полученного анабазина подтверждены ЯМР ^1H -спектроскопией, а также данными двумерных спектров COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C).

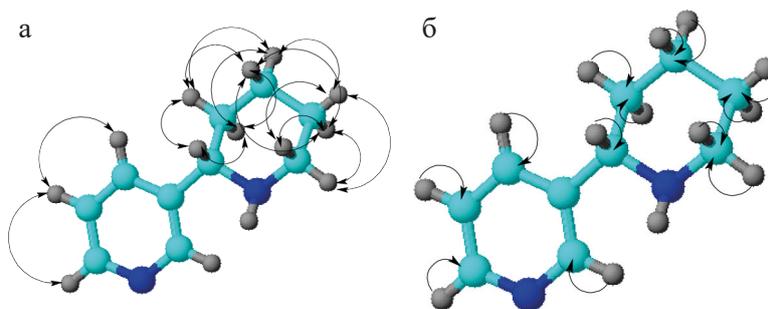


Рис. 1. Корреляции COSY (^1H - ^1H) (а) и HMQC (^1H - ^{13}C) (б) в молекуле анабазина

ХИРАЛЬНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (III) В КАЧЕСТВЕ НЕКЛАССИЧЕСКИХ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

В.А. Ларионов, Т.Ф. Савельева, В.И. Малеев, Ю.Н. Белоконь

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28, lariovov@ineos.ac.ru

В настоящее время хиральные катализаторы на основе органических молекул привлекают большое внимание как исследователей, занимающихся фундаментальной наукой, так и в производстве за счет своей экологичности и дешевизны по сравнению с металлокомплексными катализаторами. В последнее десятилетие появились работы, где в качестве неклассических органокатализаторов выступают стереохимически инертные комплексы переходных металлов [1]. В данных комплексах ион металла несёт несколько функций – служит комплексообразователем, обеспечивая оптимальное хираль-

ное окружение и/или источником хиральности и, самое главное, активирует функциональные группы лиганда за счет координации, тем самым повышая их каталитическую активность на несколько порядков [1].

В нашей лаборатории активно ведутся исследования в этом направлении. В частности, нами был разработан новый хиральный положительно заряженный стереохимически инертный комплекс $\text{Co(III)} \Lambda(\mathbf{R},\mathbf{R})$ (рисунок 1), который продемонстрировал высокую активность в качестве межфазного катализатора с функциями донора водородных связей в ряде важнейших

асимметрических реакций: цианосилилирование бенzalдегида [2], алкилирование основания Шиффа [3, 4], присоединение по Михаэлю [5], эпоксидирование халконов [6], а также в раскрытии эпоксидов углекислым газом [7].

С использованием данного комплекса был получен ряд важнейших энантимерно обогащенных α -аминокислот с высокими выходами и энантиоселективностью до 96% [3, 5], а также практически важные эпоксиды и циклические карбонаты, широко применяющиеся в производстве и фармацевтике [6, 7].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-13-00155.

Список литературы

1. Cruchter T., Larionov V.A. // *Coord. Chem. Rev.*, 2018. – V. 376. – P. 95–113.
2. Belokon Y.N., Larionov V.A., Mkrtchyan A.F., Khrustalev V.N., Nijland A., Saghiyan A.S., Godovikov I.A., Peregudov A.S., Babievsky K.K., Ikonnikov N.S., Maleev V.I. // *Russ. Chem. Bull.*, 2012. – V. 61. – P. 2252–2260.
3. Belokon Y.N., Maleev V.I., North M., Larionov V.A., Savel'yeva T.F., Nijland A., Nelyubina Y.V. // *ACS Catal.* 2013. V. 3. № 9. P. 1951–1955.
4. Gugkaeva Z.T., Larionov V.A., Moskalenko M.A., Khrustalev V.N., Nelyubina Y.V., Peregudov A.S., Tsaloev A.T., Maleev V.I., Belokon Y.N. // *Synthesis*, 2018. – V. 50. – №3. – P. 607–616.
5. Maleev V.I., North M., Larionov V.A., Fedyanin I.V., Savel'yeva T.F., Moscalenko M.A., Smol'yakov A.F., Belokon Y.N. // *Adv. Synth. Catal.*, 2014. – V. 356. – №8. – P. 1803–1810.
6. Larionov V.A., Markelova E.P., Smol'yakov A.F., Savel'yeva T.F., Maleev V.I., Belokon Y.N. // *RSC Adv.*, 2015. – V. 5. – №89. – P. 72764–72771.
7. Rulev Y.A., Larionov V.A., Lokutova A.V., Moskalenko M.A., Lependina O.L., Maleev V.I., North M., Belokon Y.N. // *ChemSusChem.*, 2016. – V. 9. – P. 216–222.

ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

А.В. Лещик, А.Н. Очерedyкo

Научный руководитель – д.х.н., главный научный сотрудник С.В. Кудряшов

ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, ms.leshchik7@mail.ru

Фенол является одним из крупнотоннажных продуктов органического синтеза, который получают кумольным методом. Главным экономическим преимуществом этого метода является совместное с фенолом образование ацетона. Метод характеризуется конверсией кумола менее 5%, селективностью по фенолу 95% [1]. Однако зависимость экономических показателей процесса от рынка ацетона заставляют исследователей искать новые пути получения фенола. Перспективным направлением производства фенола считается прямое окисление бензола в фенол.

Наряду с каталитическими способами, активно разрабатываются и плазмохимические методы.

В работах [2–6] показана принципиальная возможность получения фенола из бензола с использованием низкотемпературной плазмы барьерного разряда. Однако несмотря на перспективность такого метода, ряд проблем сдерживает его реализацию. В первую очередь, это обусловлено низкой селективностью плазмохимических процессов и образованием отложений на поверхности электродов реактора, и связано с недостатком данных по кинетике и механизмам

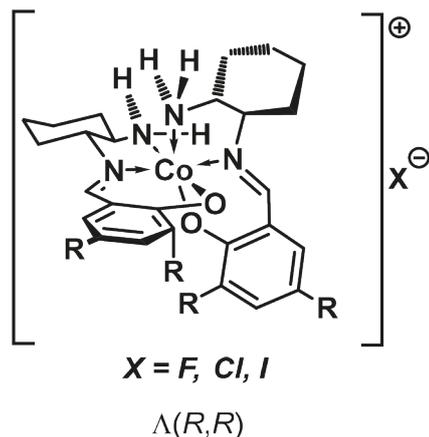


Рис. 1. Структура хиральных октаэдрических комплексов Co(III)

превращений органических соединений в электрических разрядах. В связи с этим изучение способа прямого окисления бензола в фенол в плазме барьерного разряда является актуальной задачей.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по прямому окислению бензола в фенол воздухом в барьерном разряде.

Эксперименты проведены на установке с проточным газоразрядным реактором, питаемым генератором высоковольтных импульсов напряжения. Продукты окисления бензола проанализированы методом газоадсорбционной хроматографии (хроматограф HP 6890 с детектором по теплопроводности, капиллярная кварцевая колонка, газ-носитель гелий, программируемый температурный режим).

Основным продуктом окисления бензола является фенол (до 81 % мас.). Конверсия бензола за один проход парогазовой смеси через реактор составила 0,3 % мас. В незначительном

количестве обнаружены двухатомные фенолы (до 2,4 % мас., преимущественно пирокатехин).

Окисление бензола воздухом сопровождается образованием осадка, который представляет собой агрегаты из сферических частиц диаметром 1–5 мкм. Процесс образования осадка в послереакционной смеси длительный по времени. Сразу после окончания эксперимента это едва заметная взвесь, затем в течение суток происходит агрегация её частиц и выпадение осадка.

Прямое окисление бензола в фенол в барьерном разряде превосходит некоторые термокаталитические методы прямого окисления по скорости реакции и характеризуется сравнимыми результатами по селективности его образования.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают принципиальную возможность разработки новых экологически чистых методов получения фенола из бензола с использованием низкотемпературной плазмы электрических разрядов.

Список литературы

1. Okemoto A. *Selective catalytic oxidation of benzene over Cu/Ti/HZSM-5 under low oxygen pressure for one step synthesis of phenol* / A. Okemoto, Y. Tsukano, A. Utsunomiya, K. Taniya, Y. Ichihashi S. Nishiyama // *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2016. – V. 411. – P. 372–376.
2. Ascenzi D. *Phenol production in benzene/air plasmas at atmospheric pressure. Role of radical and ionic routes.* / D. Ascenzi, P. Franceschi, G. Guella, P. Tosi // *J. Phys. Chem. A.*, 2006. – V. 110. – №25. – P. 7841–7847.
3. Dey G.R. *Variable products in dielectric-barrier discharge assisted benzene oxidation* / G.R. Dey, A. Sharma, K.K. Pushpa, T.N. Das // *J. Hazard. Mater.*, 2010. – V. 178. – №1–3. – P. 693–698.
4. Lee D.-W. *The Characteristics of Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol with Molecular Oxygen Enhanced by Pulse DC Corona at Atmospheric Pressure* Dae-Won / D.-W. Lee // *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2003. – V. 23. – №3. – P. 519–539.
5. Liu Y.-J. *One-Step Hydroxylation of Benzene to Phenol Induced by Glow Discharge Plasma in an Aqueous Solution* / Y.-J. Liu, X.-Z. Jiang, L. Wang // *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2007. – V. 27. – №4. – P. 496–503.
6. Sekiguchi H. *Study of hydroxylation of benzene and toluene using a micro-DBD plasma reactor* / H. Sekiguchi, M. Ando, H. Kojima // *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2005. – V. 38. – №11. – P. 1722–1727.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛУБОКОЭВТЕКТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОАРИЛДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ГЛУБОКОЭВТЕКТИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

А.В. Люляев, С.С. Иванова, Е.С. Ковальская
 Научный руководитель – д.х.н., профессор и ведущий научный
 сотрудник НОЦ Н.М. Кижнера В.Д. Филимонов

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

Соли диазония являются важными строительными блоками тонкого органического синтеза. Например, в НОЦ им. Н.М. Кижнера был разработан класс ароматических солей диазония, с противоионами трифторметансульфоновой ($-\text{OTf}$) и п-толуолсульфоновой ($-\text{OTs}$) кислоты, причём данные соли лишены недостатков классических солей диазония [1–2].

Глубокоэвтектические растворители (Deep eutectic solvents, DESs) являются особым типом ионных жидкостей. Эти смеси представляют собой системы, образованные из эвтектической смеси кислот и оснований Льюиса или Бренстеда. Они получают при смешении нескольких соединений с образованием эвтектики и имеют температуру плавления многим ниже, чем у любого из отдельных компонентов [3–4].

Один из наиболее значимых примеров данного явления – смесь на основе хлорида холина с донором водородных связей [5]. При всех достоинствах глубокоэвтектических растворителей, крайне мало работ посвящено прохождению реакции диазотирования, кроме указанной выше работы, и нет данных о поведении диазониевых солей в таких условиях.

Синтез гетероароматических солей диазония долгое время затруднялся низкой устойчивостью рассматриваемых соединений с образованием карбокатионов, успешно взаимодействующих с нуклеофилами из реакционной массы и чувствительностью гетероциклов к окислителям, однако для проведения реакции в отсутствие факторов риска и при комнатной температуре было принято решение провести синтез гетероциклических диазониевых солей и дальнейших реакций с ними в глубокоэвтектических растворителях.

Таким образом, актуальной задачей является исследование реакций диазотирования и пре-

вращения диазониевых солей в глубокоэвтектических растворителях.

В ходе работы нами было обнаружено и успешно воспроизведено несколько DES и были проведены реакции диазотирования-иодирования с различными субстратами. Также мы исследовали влияние положения аминогруппы в аминопиридине на скорость прохождения реакции и чистоту получаемого продукта (схема 1). Во всех случаях полученные реакционные массы имели вид вязкой субстанции различных цветов, конверсия вещества была полной. Оценка результатов реакций производилась преимущественно аналитическими методами. В зависимости от субстрата и диазотирующего агента присутствовали следы разрушения DES, в частности – нитропроизводные акцепторов водородных связей.

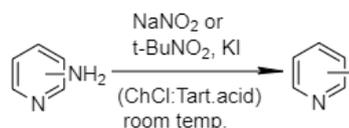


Схема 1.

В дальнейшей работе мы планируем получить в индивидуальном виде ряд арил- и гетероарилгалогенидов, показать их химические свойства на примере различных реакций, а также лучше изучить физико-химические свойства наиболее перспективных из полученных глубокоэвтектических смесей.

Таким образом, на данном этапе работы мы предлагаем экспериментальную методику получения иодпиридинов в DESs с промежуточным образованием пиридилдиазоний катиона, которую можно применить к синтезу других галогенпиридинов, а также, возможно, к реакциям арилирования аренов и кросс-сочетания.

Список литературы

1. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. // *Synthesis*, 2007. – №1. – P. 81–84.
2. Filimonov V.D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A. // *Org. Lett.*, 2008. – Vol. 10. – №18. – P. 3961–3964.
3. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. // *Chem. Rev.*, 2014. 114. 21. 11060–11082.
4. Farooq M.Q., Abbasi N.M., Anderson J.L. // *Journal of Chromatography A*. 1633. 461613.
5. Kamble S.S., Shankarling G.S. // *Chem. Commun.*, 2019. 55. 5970–5973.

СИНТЕЗ N-(4-(ЦИТИЗИНО)БЕНЗИЛИДЕН)ИЗОНИКОТИНОГИДРАЗИДА

А.С. Мажитов, А.Р. Жасымбекова, О.А. Нуркенов, Д.С. Тлеухор
 Научный руководитель – к.х.н., ассоциированный профессор, профессор
 кафедры органической химии и полимеров Г.К. Мукушева

НАО «Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова»
 100024, Казахстан, г.Караганда, ул. Университетская 28, mukusheva1977@list.ru

Синтетические трансформации природных соединений с середины минувшего века вошли в число ведущих направлений медицинской химии. В настоящее время по объему продаж лекарственных препараты, полученные на основе модификантов природных метаболитов, занимают лидирующее положение. Эта важная и многосекторная задача предполагает организацию производства новых оригинальных, конкурентоспособных на рынке отечественных лекарственных средств, разработка которых ведется на результатах фундаментальных научных исследований в области тонкого органического синтеза, химии природных соединений в медицине, технологии и др.

Нами при взаимодействии 4-(N-цитизинил)бензальдегида (1) с гидразидом изоникотиновой кислоты в этаноле синтезирован цитизинсодержащий гидразон изоникотиновой кислоты (2).

Строение соединения N-(4-(цитизино)бензилиден)изоникотино-гидразида (2) подтверждены ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии, а также

данными двумерных спектров COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C).

В спектре ЯМР ^1H соединения (2) протоны H-13 и соседние с ним H-3 и H-11 диазациклического фрагмента цитизинового части молекулы проявились уширенными синглетами при 1,88 (2H), 2,55 (1H) и 3,20 (1H) м.д. соответственно.

Аксиальные протоны H-2ax и H-12ax резонировали дублетами при 2,92 и 2,99 м.д. соответственно с одинаковыми спин-спиновыми расщеплениями (3J 11,0 Гц). Оставшиеся диазациклические протоны проявились двухпротонными мультиплетами при 3,71 (H-4ax, 12eq) и 3,89–3,92 (H-2eq, 4eq). В более слабополюсной части спектра присутствовали мультиплеты при 6,14–6,16 и 7,29–7,32 м.д., соответствующие цитизиновым протонам H-7, 9 и H-8 соответственно. Эквивалентные бензилиденные протоны H-15, 19 и H-16, 18 проявились в ароматической зоне спектра двухпротонными мультиплетом при 6,83–6,85 и дублетом при 7,48 м.д. с 3J 7,3 Гц соответственно. Пиридиновые протоны H-27, 31 и H-28, 30 резонировали уширенными двухпро-

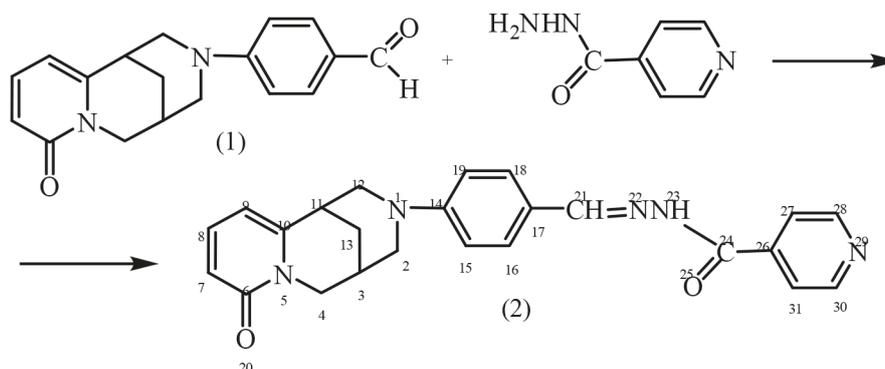


Схема 1.

тонными синглетами при 7,76 и 8,72 м.д. соот-ветственно. Между сигналами пиридиновых протонов уширенным синглетом проявился ненасыщенный протон Н-21. В спектре ЯМР ^{13}C соединения (2) сигналы цитизинового фрагмента наблюдаются при 25,11 (С-13), 27,62 (С-3), 34,61 (С-11), 49,77 (С-4), 54,64 (С-2), 55,44 (С-12), 104,81 (С-9), 116,22 (С-7), 139,49 (С-8), 149,68 (С-10) и 161,72 (С-6) м.д. Углеродные

ядра бензилиденового цикла резонировали при 115,47 (С-15, 19), 124,51 (С-17), 128,94 (С-16, 18) и 153,09 (С-14) м.д. Атомы углерода пиридинового фрагмента наблюдались при 122,02 (С-27, 31), 141,24 (С-26) и 150,81 (С-28, 30) м.д.

Работа выполнена в рамках проекта № АР08855433 по грантовому финансированию Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЦИАНОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ БИПИРИДИНА

Н.С. Майоров, М.А. Шишликова

Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Ю. Иевлев

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»
428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15, mayorov.n.s@gmail.com

Синтез гетероциклических соединений заданного строения – одно из важнейших направлений в современной органической химии. Приоритетными являются простые и легко воспроизводимые методы получения новых веществ. Особый интерес представляет изучение модифицированных структур, полученных путем введения различных группировок, способных в значительной мере повлиять на физико-химическую природу полученных производных. Так, например, популярность приобрели циано-содержащие бипиридиновые производные. Это связано с широкой областью практического применения данных соединений: например, 2,2-бипиридина за счет взаимного расположения атомов азота, являются широко используемыми гетероциклическими хелатирующими лигандами [1], а благодаря своей лабильности к модификациям по имеющимся реакционным центрам, а также возможности к дополнительной функционализации, данные структуры часто выступают промежуточными в синтезе биологически активных соединений [2].

В свою очередь, различными исследованиями было подтверждено, что введение в сопряженную систему одной или нескольких цианогрупп позволяет значительно улучшить фотофизические свойства органических молекул и, в связи с этим, расширить предполагаемую область прикладного использования этих соединений. В частности, гетероциклы, содержащие трицианобутадиеновый фрагмент, рекомендовали себя как перспективные соедине-

ния с точки зрения оптических и хемосенсорных свойств [3].

Принимая во внимание вышеперечисленные особенности, было принято решение о разработке методики синтеза новых полисопряженных производных бипиридина, содержащих трицианобутадиеновый фрагмент.

В соответствии с результатами ретросинтетического анализа, нами был предложен наиболее рациональный метод, основанный на взаимодействии димера малонитрила с непредельными пиридинсодержащими карбонильными соединениями **1** – азахалконами в присутствии основания, позволяющий значительно увеличить молекулярную сложность соединений за малое количество стадий. Азахалконы, в свою очередь, были получены реакцией конденсации между *n*-метоксиацетофеноном и соответствующими формилпиридинами в изопропиловом спирте в присутствии гидроксида натрия.

Результатом проведенного исследования стало получение ряда окрашенных кристаллических соединений **2**, обладающих флуоресценцией в желто-оранжевой области спектра, с хорошими выходами, превышающими 50%. Структура синтезированных веществ была подтверждена современными спектральными методами (ЯМР- и ИК-спектроскопией, а также масс-спектрометрией). Наивысшие значения интенсивности флуоресценции были отмечены для производного 3,4-бипиридина **2b**. На основе строения данных веществ **2** можно предположить возможность их использования в качестве строительных блоков в супрамолекулярной хи-

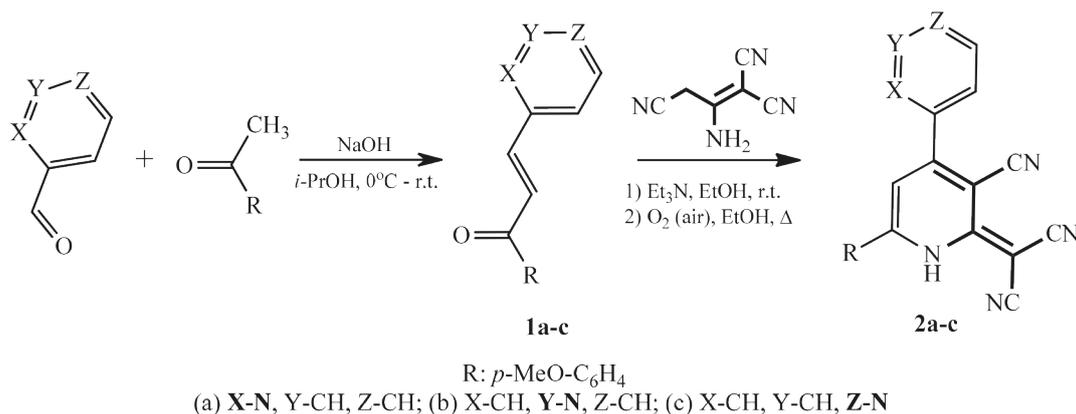


Схема 1.

мии, хемосенсоров, а также в качестве промежуточных соединений в синтезе биологически активных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-708.2021.1.3.

Список литературы

1. A.P. Smith and C.L. Fraser. // *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 2003. – V. 1. – P. 1–23.
2. L. Jing, Y. Tang, Z. Xiao. // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 2018. – V. 28. – №8. – P. 1386–1391.
3. O.V. Ershov, S.S. Chunikhin, M.Yu. Ievlev, M.Yu. Belikov and V.A. Tafeenko // *CrystEngComm.*, 2019. – V. 21. – P. 5500–5507.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ АРЕН-РУТЕНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИДАЗОЛА

В.В. Матвеевская^{1,2}, А.С. Потапов²
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирское отделение Российской академии наук
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаверньева, 3, matveevskayavv@

Координационные соединения рутения(II) представляют интерес благодаря своим каталитическим и биологическим свойствам. Такие соединения проявляют значительную противоопухолевую активность и привлекают внимание в качестве потенциальных противораковых агентов [1].

Арен-рутениевые комплексы имеют псевдо-октаэдрическую геометрию типа «фортепианной табуретки», которая позволяет вводить в структуру комплексов различные N-, O-, S- и P-донорные лиганды [2, 3]. Известно, что азолсодержащие лиганды способны выступать в

качестве активных хелатирующих агентов. В данной работе мы использовали некоторые производные имидазола для синтеза новых арен-рутениевых координационных соединений.

Комплексы **1–3** были получены взаимодействием димера [Ru(*p*-сум)Cl₂]₂ с соответствующими лигандами в метаноле (комплексы **1** и **3**) или ацетонитриле (комплекс **2**). При взаимодействии бис(имидазол-1-ил)метана (**L1**) и димера [Ru(*p*-сум)Cl₂]₂ в метаноле был получен биядерный комплекс **1** циклической структуры (схема 1).

Аналогичная реакция в ацетонитриле протекает с разрывом C–N связи в бис(имидазол-1-ил)метане, при этом образуется моноядерный комплекс **2**, в котором в качестве N-содержащих лигандов выступают две молекулы имидазола (схема 2).

Комплекс **2** также может быть получен взаимодействием свободного имидазола с арен-рутениевым димером. Однако при использовании бензимидазола независимо от соотношения ме-

тал-лиганд был получен комплекс **3**, в состав которого входит только одна молекула азола (схема 3).

Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК, ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Для комплексов **1–3** была исследована цитотоксичность в отношении некоторых раковых и нормальных клеточных линий человека.

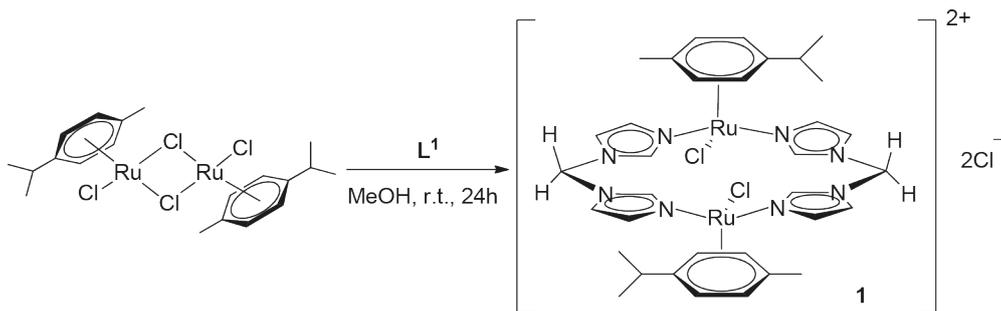


Схема 1.

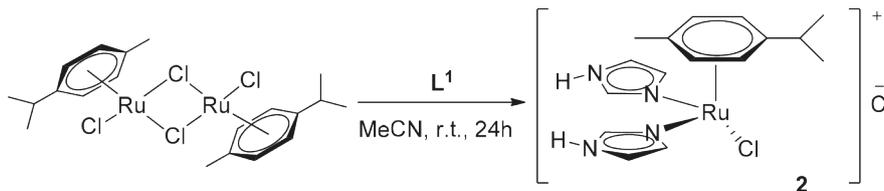


Схема 2.

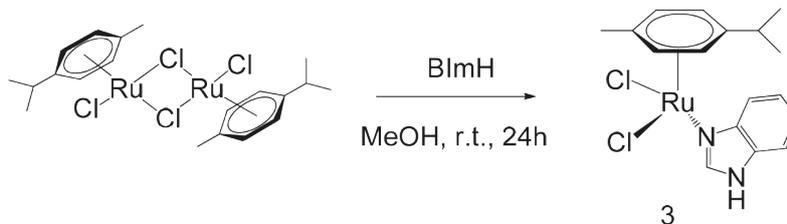


Схема 3.

Список литературы

1. Smith G.S., Therrien B. // *Dalt. Trans.*, 2011. – Vol. 40. – P. 10793–10800.
2. Fernández R., Melchart M., Habtemariam A., Parsons S., Sadler P.J. // *Chem. – A Eur. J.*, 2004. – Vol. 10. – P. 5173–5179.
3. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R., Cerquettella A., Di Nicola C., Macchioni A., Zuccaccia D., Monari M., Piccinelli F. // *Inorg. Chem.*, 2008. – Vol. 47. – P. 11593–11603.

РАЗРАБОТКА РЕТРО-СИНТЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ЕЕ РЕАЛИЗАЦИЯ

М.А. Медведев, К.А. Никифорова

Научный руководитель – д.х.н., директор ИШХБМТ М.Е. Трусова

Национальный Исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, Maximich27@gmail.com

В настоящее время химию гипервалентных соединений можно рассматривать как одну из наиболее быстро развивающихся областей органической химии. Данные соединения являются незаменимыми субстратами для целого комплекса синтетических методов, обладают высокой реакционной способностью, и поэтому могут вступать в широкий спектр функционализаций [1].

Синтезированные нами иодониевые соли являются мало изученным классом соединений, особенностью которого является возможность двойной функционализации. Однако, доступ к прекурсорам данных иодониевых солей не является простым. Именно поэтому мы занялись

разработкой ретро-синтетической схемы их получения и ее реализацией [1, 2].

Одной из ключевых реакций ароматических солей диазония является реакция иодо-дедiazонирования, приводящая к образованию связи CAr-I [1]. Ниже представлена схема синтеза пара-замещенных дийодбифенилов на примере пара-нитроанилина с количественными выходами (рис. 2) [3, 4].

Более того, относительная простота процесса и возможность получения дийодбифенилов в мягких условиях могут расширить арсенал методов, а также стать основой для создания новых методов гетероциклизации, приводящих к образованию ценных гетероциклов.

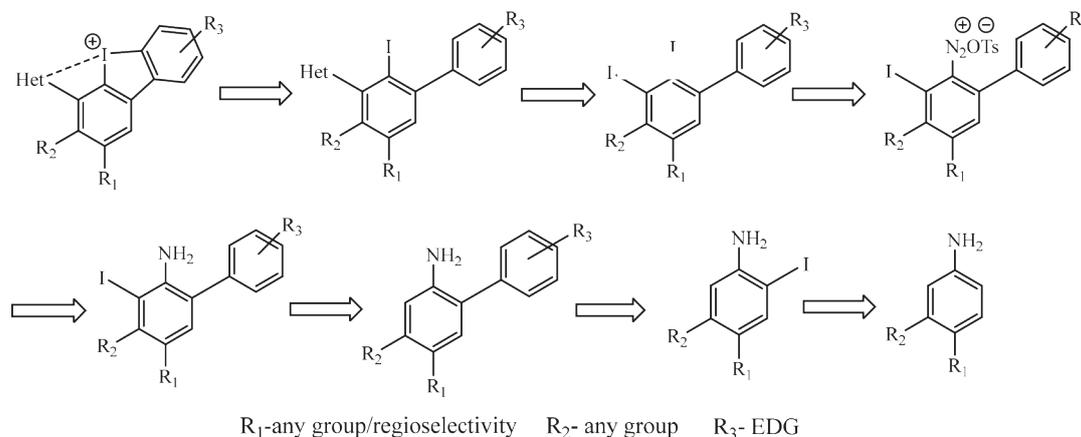


Рис. 1. Ретро-синтетическая схема получения замещенных гетероциклических иодониевых солей

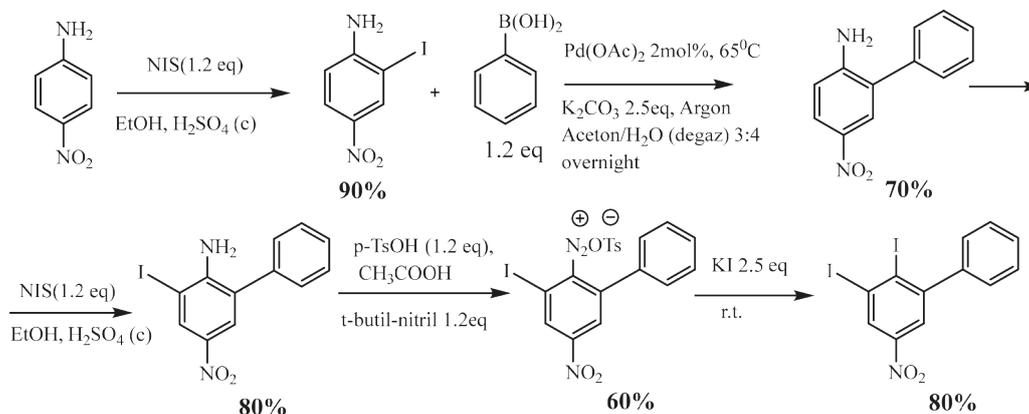


Рис. 2. Схема синтеза получения бифенилиодида с использованием арендиазоний тозилата

Список литературы

1. Trusova M.E. Thesis, *Synthesis of arendiazonium salts of alkylbenzenesulfonic acids study of their structure and reactivity in major organic transformations*, Tomsk, 2016.
2. Daniela Sustac Roman, Yoko Takahashi, André B. Charette. Potassium tert-Butoxide Promoted Intramolecular Arylation via a Radical Pathway. *Org. Lett.* 2011. 12: 3242–3245. DOI:10.1021/ol201160s.
3. Shulei Pan, Hang Jiang, Yu Zhang, Dushen Chen, Yanghui Zhang. Synthesis of Triphenylenes Starting from 2-Iodobiphenyls and Iodobenzenes via Palladium-Catalyzed Dual C–H Activation and Double C–C Bond Formation. *Org. Lett.*, 2016. 18: 5192–5195. DOI:10.1021/acs.orglett.6b02071.
4. Jernej Iskra*, Stojan Stavber, Marko Zupan. Nonmetal-Catalyzed Iodination of Arenes with Iodide and Hydrogen Peroxide. *Synthesis*, 2004. 11:1869-1873. DOI:10.1055/s-2004-829136.

СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА В
БИОМИМЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

И.А. Миронова, А.С. Шагиева, Е.В. Подрезова

Научный руководитель – д.х.н., проректор по науке М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, iam6@tpu.ru

Как известно, L-тироксин резко влияет на метаболические окислительные процессы катализируемые цитохромом P450 [1–2]. В тоже время в литературе отсутствуют сведения о химизме действия L-тироксина в сочетании с P450 на биологически важные соединения *in vivo*. Никто еще не ставил задачу выяснить, почему именно атомы иода так важны в структуре данной аминокислоты [3], почему необходимо как минимум три атома иода? В какой конкретной форме участвует L-тироксин в сочетании с P450 в биомиметических превращениях органических веществ?

Для химии поливалентного иода проблема выяснения функции атомов иода в L-тироксине на сегодняшний день не решена. Почему именно атомы иода являются необходимым условием зарождения интеллекта на планете Земля и именно в составе аминокислоты, содержащей гидроксильную или дифенилэфирную группы? С этой точки зрения актуальными являются исследования, которые могут ответить на эти вопросы. Решение этой проблемы позволит по-иному взглянуть на соединения поливалентного иода (СПИ), которые в основном используются в качестве альтернативы переходным металлам в тонком органическом синтезе.

Мы впервые провели систематические исследования окислительных процессов атомов иода не только в иодсодержащих аминокислотах, но и в их простых фенольных аналогах (рисунк 1). В качестве окислителя были исполь-

зованы надкислоты, диацетоксиидобензол, Selectfluor®, перборат натрия, диметилдиоксипран (ДМДО), Охоне, циклические органические перекиси и KIO_3 .

Нами было показано, что поливалентные производные Tyr-1-Huper, Tyr-2-Huper, T3-Huper и T4-Huper не устойчивы и претерпевают процесс восстановления с изменением структуры. Так, например, в случае T3-Huper наблюдается образование T2 и, вероятно, T4. Окисление Tyr-1 циклической перекисью дизамещенной молочной кислоты приводит к продуктам оксигенации с образованием диоксипроизводных, а в присутствии Гема процесс оксигенирования ускоряется.

Также нами было показано, что иодсодержащие 4,4'-замещенные дифениловые эфиры через поливалентные состояния претерпевают процессы деиодирования, переиодирования, оксигенации. Иодсодержащие L-аминокислоты в сочетании с порфиринами усиливают окислительный потенциал окисленных форм кислорода *in vitro* через поливалентное состояние и тем самым выполняют защитную функцию. Эта система с генерацией поливалентного иода является одним из самых сильных оксигенирующих реагентов. Роль порфиринов, по всей видимости, заключается в активации кислорода для трансформации I^+ в I^{3+} и в дальнейшем в усилении окислительного потенциала I^{3+} в целом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №21-73-20031).

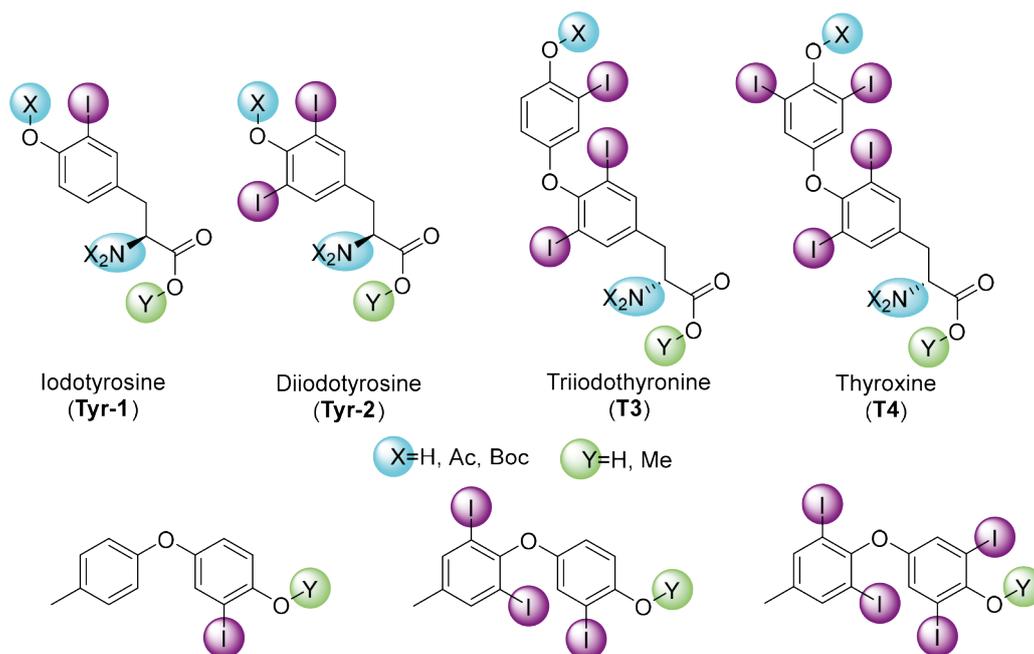


Рис. 1.

Список литературы

1. Rysz M. et al. // *Biochem. Pharmacol.*, 2016. 99. 113.
2. Koibuchi N. // *Expert Rev. Endocrinol. Metab.*, 2011. 6. 5. 657.
3. Chemburkar S.R. et al. // *Tetrahedron*, 2010. 66. 1955.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ПЕРЕВОДА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОР

Н.К. Михайлов, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯШТ ТПУ Ю.В. Передерин

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

Гуминовые вещества применяются в медицине, в виде активных добавок, в качестве сорбентов тяжелых металлов при очистке вод, а также для дезактивации радионуклидов [1, 2].

В рамках исследований был изучен процесс механоактивации органического сырья с последующим переводом гуминовых веществ в раствор.

Исходным сырьем для исследования являлся торф, добытый на одном из месторождений Томской области. Сырье подвергалось переработке с выходом по конечному продукту 15 г/л.

Изначально торф подвергался смешению с водой, необходимой для полного смачивания его поверхности. Полученная смесь далее используется для взаимодействия с аммиачной водой.

Процесс проводился в роторно-пульсационном аппарате при гидромодуле 1:9,5. После полного смачивания поверхности торфа (рисунок 1) производилось добавление водного раствора аммиака (ГОСТ 3760-79), необходимого для выделения гуминовых веществ.

Полученная суспензия с использованием центрифуги разделялась на твердую и жидкую фазы. Из полученного раствора отбиралась проба (рисунок 2), к которой, в последующем, приливают избыток соляной кислоты (ГОСТ 3118-77). Появившаяся твердая фаза являлась гуминовыми веществами. После чего, гуминовые вещества подвергались отделению от раствора фильтрацией, с последующей сушкой в

муфельной печи при температуре 90 °С в течение 60 минут.

Концентрация гуминовых кислот, в пересчете на исходный раствор для анализа, составила 15 г/л, что в 4 раза превышает значение, полученное практическими экспериментами по

патенту №2213452 «Способ получения стимулятора роста для растений».

Следующим этапом исследования является изменение гидромодуля, способствующего максимальному выходу по гуминовым кислотам.



Рис. 1. Суспензия после смешивания



Рис. 2. Раствор после разделения твердой и жидкой фаз

Список литературы

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. – 248 с.
2. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей / Т. А. Кухаренко. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу, 1960. – 156 с.

НОВЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНАНА, СОДЕРЖАЩИЕ В СВОЕЙ СТРУКТУРЕ МОНОТЕРПЕНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Е.С. Можайцев¹, Д.В. Корчагина¹, Н.И. Бормотов², О.И. Яровая^{1,3}, К.П. Волчо^{1,3},
О.А. Серова², А.П. Агафонов², Р.А. Максютин², Л.Н. Шишкина², Н.Ф. Салахутдинов^{1,3}
Научный руководитель – к.х.н., зав. лаб. Е.В. Суслов

¹ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

²Отдел профилактики и лечения особо опасных инфекций
ФБУН Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор»
630559, Россия, Новосибирская область, р.п.Кольцово

³Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1, tozh@nioch.nsc.ru

Несмотря на то, что в 1980 г. ВОЗ объявила об искоренении вируса натуральной оспы, Независимая консультативная группа по последствиям для общественного здравоохранения технологии синтетической биологии, связанной

с оспой отметила необходимость продолжать поиск новых малых молекул, активных по отношению к вирусу натуральной оспы. Среди наиболее важных причин были указаны снижение широты вакцинации населения, опасности

распространения вируса из вечной мерзлоты, биотерроризм, потенциальная опасность циркулирующих в популяции животных других ортопоксвирусов [1].

Известно, что некоторые производные адамантана, помимо прочего, проявляют противовирусную активность, в основном по отношению к вирусу гриппа [2]. Тем не менее, было показано наличие активности некоторых адамантансодержащих соединений по отношению к вирусу осповакцины [3]. С другой стороны, для монотерпеновых производных продемонстрировано наличие разнообразной биологической активности, в частности антибактериальной, противовирусной, и др. При этом, активность по отношению к вирусу осповакцины была продемонстрирована и для некоторых производных камфоры [3]. Таким образом, соединения, сочетающие в своей структуре адамантановый и монотерпеновый фрагменты, с большой долей вероятности могут проявлять активность по отношению к поксвирусам.

Первоначально, нами был осуществлен синтез ряда монотерпеновых аминов исходя из соответствующих спиртов и карбонильных про-

изводных. Их последующим взаимодействием с хлорангидридами 1- и 2-адамантанкарбоновых кислот был получен ряд амидов. Также были синтезированы адамантансодержащие изоцианаты и изотиоцианаты, присоединением к которым полученных ранее монотерпеновых аминов был получен ряд соответствующих мочевины и тиомочевины.

Для амидов **1б–л**, **2б**, **в**, **д**, **е** было продемонстрировано наличие активности по отношению к ортопоксвирусам, в частности, было показано, что эти соединения проявляют активность по отношению к вирусу осповакцины с индексом селективности (SI) от 5 до 1123. Наиболее активные соединения (**1б**, **1д**, **2б**, **2д**) были также исследованы на наличие активности также по отношению к вирусу коровьей оспы (SI от 30 до 406) и вирусу оспы мышей (SI от 39 до 707).

Таким образом, нами был получен ряд новых соединений, сочетающих в своей структуре адамантановый и монотерпеновый фрагменты, для ряда амидов 1- и 2-адамантанкарбоновых кислот была продемонстрирована активность по отношению некоторым представителям ортопоксвирусов.

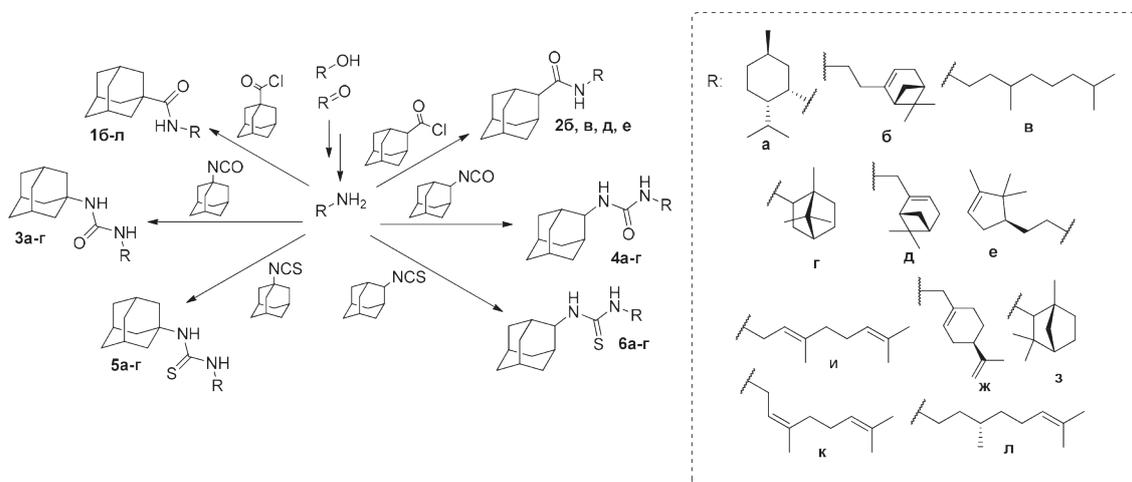


Схема 1.

Список литературы

1. Всемирная Организация Здравоохранения: официальный сайт. – URL: <https://www.who.int/csr/resources/publications/smallpox/synthetic-biology-technology-smallpox/en/> (дата обращения: 15.09.2020).
2. Kreuzberger A., Schröders H.-H., Stratmann J. // *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, 1984. – Vol. 317. – P. 767–771.
3. Sokolova A.L., Yarovaya O.I., Bormotov N.I., Shishkina L.N., Salakhutdinov N.F. // *Chem. Biodiversity*, 2018. – Vol. 15. – P. 1–9.

ПИРИДИНИЛ И ХИНОЛИНИЛ ПРОИЗВОДНЫЕ АЗИНОВ: СИНТЕЗ И СЕНСОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ К КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ

Т.Н. Мошкина, А.Е. Копотилова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Э.В. Носова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, tan.moshckina@yandex.ru

Производные азинов уже зарекомендовали себя как перспективные хромофоры для различных областей применения [1]. Например, гетероциклы, содержащие дополнительный пиридиновый/хинолиновый заместитель могут применяться как флуоресцентные пробы на катион Zn^{2+} [2–3]. Наличие атомов азота в структуре азинов способствует протонированию молекул и открывает возможность для создания белых светодиодов на их основе [4].

V-образные производные циклопента[с]пиридина **1a–c**, **2a–c** с 4-диэтиламино-, 4-дифениламино-, 4-(9H-карбазол-9-ил)- заместителями в положениях 5 тиофеновых колец синтезированы в результате Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания Сузуки из соответствующих дибромпроизводных и арилбороновых кислот (либо эфира арилбороновой кислоты). Аналогичным способом получены 2-(пиридин-2-ил)- и 2-(хинолин-2-ил)хиназолины **3** и **4a–c**.

Исследование фотофизических свойств в растворе ацетонитрила показало, что соединения **1a–c**, **2a–c**, **3**, **4a–c** характеризуются длинно-

волновыми полосами абсорбции с максимумом в диапазоне 338–403 нм. Циклопентапиридины **1a–c**, **2a–c** обладают флуоресценцией с максимумами эмиссии от 502 до 641 нм и интенсивностью до 8,5%. При уменьшении донорной способности арильного заместителя максимум эмиссии смещается в область более коротких длин волн. В то время как природа гетерильного заместителя (пиридина и хинолина) практически не влияет на положение максимума абсорбции, влияние на эмиссию оказалось значительным в случае диэтиламино- и дифениламино- замещённых хромофоров **1a,b** и **2a,b**. При переходе от пиридинил- (**1a,b**) к хинолинил- (**2a,b**) производным полоса эмиссии смещается bathochromно на 66 и 23 нм, соответственно. Производные хиназолина **3** и **4a–c** обладают люминесценцией с максимумами от 557 до 611 нм и квантовым выходом до 16,9%.

Все соединения **1a–c**, **2a–c**, **3** и **4a–c** обладают люминесценцией в порошке от синей (**4c**) до жёлто-зелёной (**2a**, **3**) области спектра с интенсивностью до 10,3%. Стоит отметить, что поло-

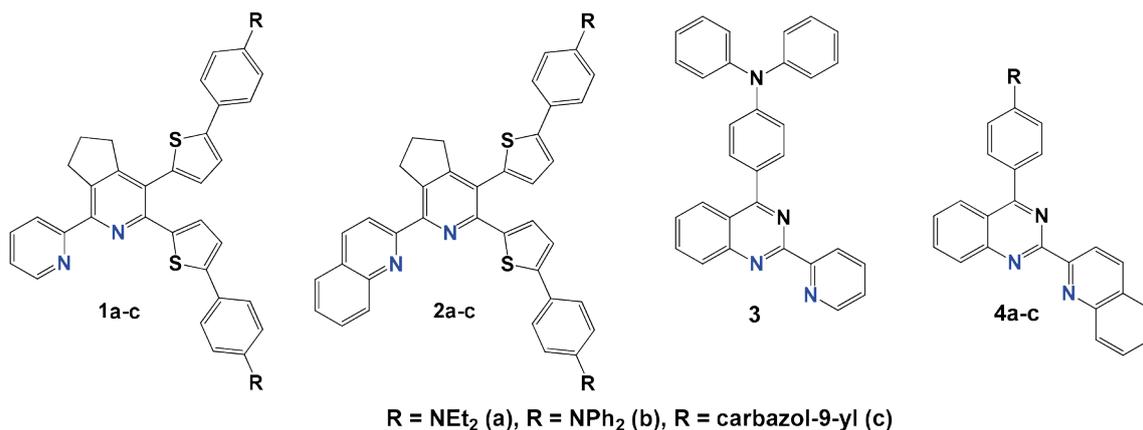


Схема 1.

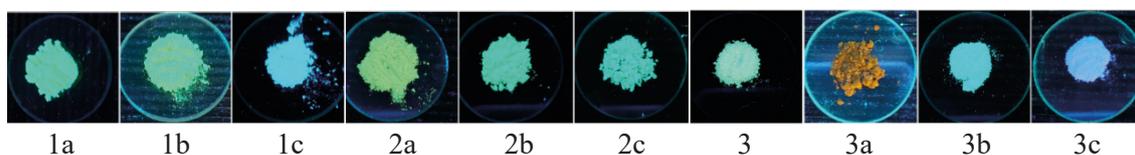


Рис. 1.

Таблица 1.

Соед.	MeCN				Твёрдое состояние	
	λ_{abs} , [нм]	λ_{em} , [нм]	Φ , [%]	$\Delta\nu_{\text{st}}$, [см ⁻¹]	λ_{em} , [нм]	Φ , [%]
1a	364	575	2,7	10081	495	10,3
1b	364	544	3,4	9090	508	1,5
1c	343	502	8,5	9234	471	9,7
2a	359	641	<0,1	12255	515	<1
2b	367	567	1,9	9611	505	1,6
2c	341	509	8,0	9679	503	1,6
3	386	586	13,2	8842	515	6,1
4a	403	609	0,2	8394	512	<1
4b	389	611	7,2	9340	499	2,6
4c	338	557	16,9	11632	448	<1

жение максимума эмиссии и квантовый выход зависят от природы как донорного, так и гетерильного заместителей. В настоящее время изучается способность соединений детектировать

катионы металлов, а также исследуются кислородные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90014).

Список литературы

1. Nosova E.V., Achelle S., Lipunova G.N., Charushin V.N., Chupakhin O.N. // *Russ. Chem. Rev.*, 2019. – Vol. 88. – P. 1128–1178.
2. Shabunina O.V., Starnovskaya E.S., Shaitz Y.K., Kopchuk D.S., Sadiyeva L.K., Kim G.A., Taniya O.S., Nikonov I.L., Santra S., Zyryanov G.V., Charushin V.N. // *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2021. – Vol. 408. – P. 113101.
3. Bai X.-J., Ren J., Zhou J., Song Z.-B. // *Heterocycl. Commun.*, 2018. – Vol. 24 (3). – P. 135–139.
4. Plaza-Pedroche R., Georgiou D., Fakis M., Fihay A., Katan C., Robin-le Guen F., Achelle S., Rodríguez-López J. // *Dyes and Pigments*, 2021. – Vol. 185. – P. 108948.

ПОЙМАЙ ИХ, ЕСЛИ СМОЖЕШЬ: РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ СУЛЬФОНИЛ РАДИКАЛОВ

О.М. Мулина, М.М. Доронин, В.Д. Паршин

Научный руководитель – д.х.н., член-корр. РАН, заместитель директора ИОХ РАН А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47, tulya@ioc.ac.ru

Радикальные реакции привлекают внимание исследователей более ста лет, что связано с необычными механизмами их протекания и как следствие неожиданными и интересными продуктами, которые могут быть получены [1]. Однако возможность протекания большого количества процессов фрагментации и рекомбинации свободных радикалов и как результат зачастую низкая селективность этих превращений существенно ограничивают область применения

радикальных реакций в современном органическом синтезе.

S-центрированные сульфонильные радикалы известны с начала прошлого столетия, однако в последние годы их химические свойства исследуются особенно интенсивно. Это связано с обнаружением необычной легкости их образования в окислительных условиях из доступных субстратов – солей сульфоновых кислот и сульфонилгидразидов – и удивительной селективности процессов с их участием, не сопровождаю-

щихся рекомбинацией и фрагментацией этих радикалов.

В рамках настоящего исследования был разработан ряд методов окислительной функционализации различных классов органических соединений с образованием связей углерод-сера и сера-гетероатом с использованием сульфидов натрия и сульфонилгидразидов в качестве источников сульфонил радикалов (схема 1). В результате были получены сульфонилирован-

ные производные алкенов [2], моно- [3] и дикарбонильных соединений [4], енаминов [5, 6], сульфамиды [7], тиосульфаты [8] и сульфаты [9] различного строения. В качестве окислителей выступали соли металлов переменной валентности, электрический ток, а также система фотокатализатор/видимый свет.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-29-08027.

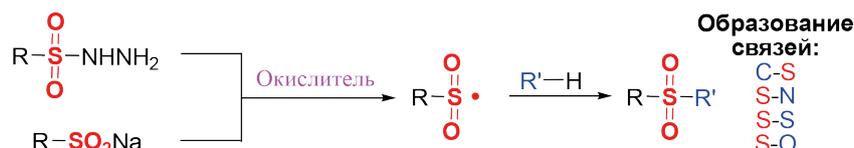


Схема 1.

Список литературы

1. Togo H., *Advanced free radical reactions for organic synthesis*, Elsevier, Amsterdam, Boston, 1st edn, 2004.
2. Terent'ev A.O., Mulina O.M., Pirgach D.A., Ilovaisky A.I., Syroeshkin M.A., Kapustina N.I., Nikishin G.I. // *Tetrahedron*, 2017. – Vol. 73. – №49. – P. 6871–6879.
3. Terent'ev A.O., Mulina O.M., Pirgach D.A., Demchuk D.V., Syroeshkin M.A., Nikishin G.I. // *RSC Adv.*, 2016. – Vol. 6. – №96. – P. 93476–93485.
4. Mulina O.M., Pirgach D.A., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2019. – Vol. 2019. – №26. – P. 4179–4188.
5. Mulina O.M., Zhironkina N.V., Paveliev S.A., Demchuk D.V., Terent'ev A.O. // *Org Lett.*, 2020. – Vol. 22. – №5. – P. 1818–1824.
6. Mulina O.M., Ilovaisky A.I., Opatz T., Terent'ev A.O. // *Tetrahedron Lett.*, 2021. – Vol. 64. – P. 152737.
7. Terent'ev A.O., Mulina O.M., Pirgach D.A., Syroeshkin M.A., Glinushkin A.P., Nikishin G.I. // *Mendeleev Commun.*, 2016. – Vol. 26. – №6. – P. 538–539.
8. Terent'ev A.O., Mulina O.M., Ilovaisky A.I., Kokorekin V.A., Nikishin G.I. // *Mendeleev Commun.*, 2019. – Vol. 29. – №1. – P. 80–82.
9. Terent'ev A.O., Mulina O.M., Parshin V.D., Kokorekin V.A., Nikishin G.I. // *Org. Biomol. Chem.*, 2019. – Vol. 17. – №14. – P. 3482–3488.

ИНГИБИТОРЫ Tdp1 НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА, СОДЕРЖАЩИХ МОНОТЕРПЕНОИДНЫЙ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ФРАГМЕНТЫ

А.А. Мункуев¹, А.Л. Захаренко², Е.В. Суслов¹, А.А. Чепанова²,
К.П. Волчо¹, Н.Ф. Салахутдинов¹, О.И. Лаврик²
Научный руководитель – к.х.н., зав. ЛНТПС Е.В. Суслов

¹ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук

²ФГБУН Институт химической биологии и фундаментальной медицины
Сибирского отделения Российской академии наук

Производные камптотецина, такие как топотекан и иринотекан, являются одними из наиболее распространенных препаратов, используемых для лечения рака [1]. Механизм действия

этих препаратов связан с ингибированием топоизомеразы 1 (Top1), фермента, который играет важную роль в процессах деления клеток. Однако существует ряд проблем, связанных с этим

типом терапии, в частности, способность системы репарации ДНК устранять повреждения, вызванные противоопухолевыми препаратами. Считается, что тирозил-ДНК-фосфодиэстераза 1 (Tdp1) играет ключевую роль в репарации повреждений ДНК, предотвращая, таким образом, гибель раковых клеток. Следовательно, разработка ингибиторов Tdp1 представляет большой интерес для современной медицинской химии, поскольку они могут усиливать действие ингибиторов Top1 в комбинированной терапии рака.

Производные адамантана, а также соединения, содержащие фрагменты 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола, нашли широкое применение в медицинской химии [2]. С другой стороны, структурная модификация природных метаболитов - один из наиболее перспективных подходов к разработке потенциальных лекарств. Известно, что монотерпеноиды и их производные обладают широким спектром биологической активности [3].

С целью объединить данные структурные блоки, а именно адамантановый, гетероциклический и монотерпеноидный фрагменты в одной молекуле, было синтезировано соединение **I**, которое далее было превращено в соответствующие производные 1,3,4-тиадиазола **II** и 1,2,4-триазола **III** в кислых и щелочных условиях соответственно, с последующей модификацией гетероциклических соединений монотерпе-

ноидными остатками, имеющими ациклическое, моноциклическое или бициклическое строение.

Полученные соединения были протестированы на их ингибирующую активность в отношении Tdp1. Было найдено, что все полученные соединения проявляют ингибирующую активность в микромолярном/субмикромолярном диапазоне концентраций.

Среди тиадиазолов **II** наиболее выраженной активностью обладают амиды 3,7-диметилноктановой и (-)-миртеновой кислот, IC_{50} которых составляет 0,35 и 0,45 мкМ соответственно. Среди триазолов **III** наибольшее значение IC_{50} было обнаружено для соединений, содержащих фрагменты (-)-нопола (0,57 мкМ) и 3,7-диметилноктанола (0,54 мкМ). В целом амиды 1,3,4-тиадиазола **II** продемонстрировали более высокую ингибирующую активность по отношению к Tdp1 по сравнению с 1,2,4-триазолами **III**.

Таким образом, были обнаружены перспективные соединения, способные ингибировать Tdp1 в субмикромолярных/микромолярных концентрациях. Данное исследование может быть полезно в разработке новых низкомолекулярных соединений, способных усиливать цитотоксичность ингибиторов Top1 в отношении раковых клеток.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-13-00040).

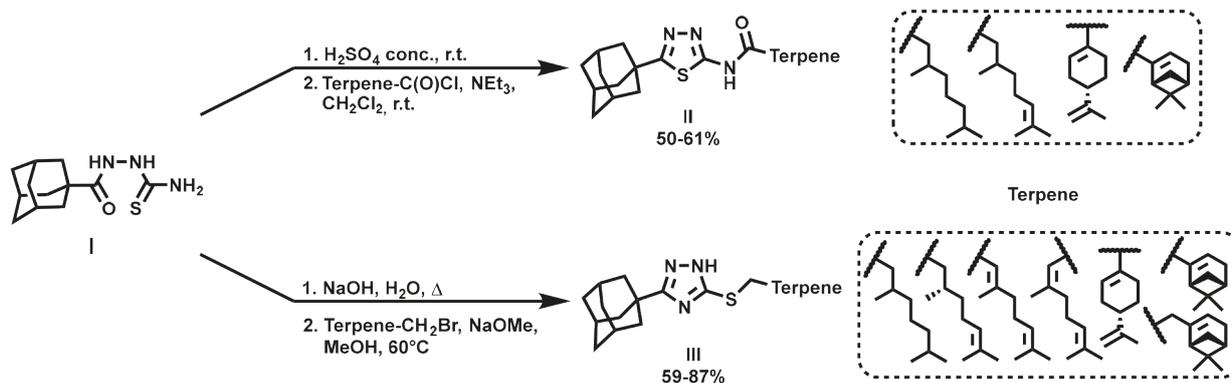


Схема 1.

Список литературы

1. M. Kciuk, B. Marciniak; R. Kontek. // *Int. J. Mol. Sci.*, 2020. – V. 21. – №14. – P. 1–21.
2. S. Maddila, R. Pagadala, S.B. Jonnalagadda. // *Lett. Org. Chem.*, 2013. – V. 10. – №10. – P. 693–714.
3. A.A. Chepanova, E.S. Mozhaitsev, A.A. Munkuev, E.V. Suslov, D.V. Korchagina, O.D. Zakharova, A.L. Zakharenko, J. Patel, D.M. Ayine-Tora, J. Reynisson, I.K.H. Leung, K.P. Volcho, N.F. Salakhutdinov, O.I. Lavrik. // *Appl. Sci.*, 2019. – V. 9. – №2767.

СОВРЕМЕННЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ ДЛЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 2,5-ДИМЕРКАПТО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА

А.В. Налетова, Д.В. Давыдов

Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией смазок и
специальных продуктов АО «ВНИИ НП» В.Н. Бакунин

АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»)
111116, Россия, г. Москва, Авиамоторная улица, дом 6, строение 2

Ингибиторы коррозии вводятся практически во все смазочные материалы для защиты металлических поверхностей оборудования и обрабатываемых изделий от воздействия кислорода, влаги и других коррозионно-активных веществ. Наиболее широко распространенными являются ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. Защитный эффект проявляют алифатические амины и их соли, аминокислоты, азометины, анилины, гидразиды, имидазы, акрилонитрилы, имины, азотсодержащие пятичленные (бензимидазолы, имидазолины, бензотриазолы и т.д.) и шестичленные (пиридины, хинолины, пиперидины и т.д.) гетероциклы [1, 2]. С практической точки зрения наибольшее применение в качестве ингибиторов коррозии цветных металлов в углеводородных средах (маслах) нашли разнообразные производные 1,3,4-тиадиазола, которые потенциально обладают также противоизносными и антиокислительными свойствами. Присадки на основе производных этого соединения производят и поставляют на рынок крупнейшие мировые производители. В настоящее время в Российской Федерации освоено производство 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола под торговой маркой Висмутол-1. Маслорастворимые производные

Висмутол-1 могут использоваться как присадки к смазочным материалам, имеющие высокие антикоррозионные свойства. Наиболее перспективным способом химической модификации Висмутол-1 представляются реакции по активным S–H связям, примерами таких реакций являются, нуклеофильное замещение по S–H группе [3], присоединение S–H группы по активированным C=C-связям [4], радикальные реакции с производными меркаптанов [5]. На основании анализа доступных исходных отечественных реагентов было принято решение изучить реакции присоединения S–H группы по активированным связям таких классов соединений, как эфиры малеиновой кислоты и акриловой кислоты. Нами были проведены синтезы производных 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола [6, 7]. Полученные соединения были испытаны согласно ASTM D 130, 3 часа 120 °С. Содержание в базовом масле VHVI-4 присадок составило 0,01 % вес. Синтезированные производные, содержащие в своем составе сложноэфирные группы оказались эффективными ингибиторами коррозии согласно шкале ASTM D 130 результат испытаний составил 1а балл, по сравнению с промышленно выпускаемыми присадками (рис. 1 формула V) – 1в балл. Соединения представлены на рис. 1.

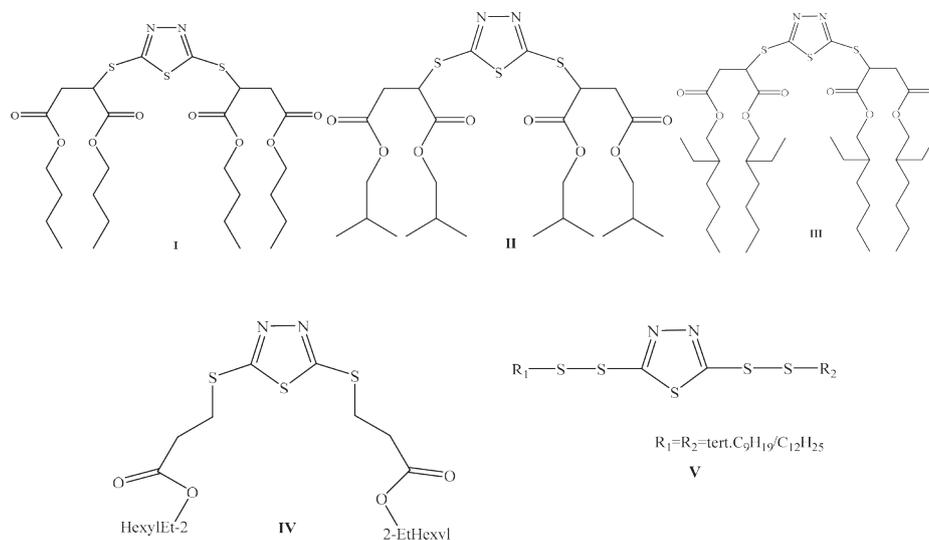


Рис. 1.

Список литературы

1. Waynick J.A.: *The development and use of metal deactivators in the petroleum industry: a review. Energy & Fuels*, 2001. 15. №6. 1326–1340.
2. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П.: Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов. *Усп. химии*, 2008. 77. №3. 227–241.
3. Xue W., Ma W., Xu X., Li T., Zhou X., Wang P.: *Synthesis and properties of thiadiazole lubricant additives. Ind. Lubr. Tribology*, 2017. 69. №6. 891–896.
4. King J.P., Hill B.L.: *Thiadiazole compounds and lubricant additives thereof. WO 87/02358*, 1987.
5. Sandstrom J.: *Recent advances in the chemistry of 1,3,4-thiadiazoles. Adv. Heterocyclic Chem.*, 1968. 9. 165–209.
6. Fields E.K. *Addition of 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol to Olefinic Compounds // The Journal of Organic Chemistry*, 1956. – Vol. 21. – №5. – P. 497–499.
7. Karol T.J. *Maleic derivatives of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazoles and lubricating compositions containing same: nam. 5055584 США*, 1991.

РАДИКАЛЬНОЕ ТИОЛИРОВАНИЕ НЕАКТИВИРОВАННЫХ С–Н СВЯЗЕЙ, ИНИЦИИРУЕМОЕ ВИДИМЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Л.И. Панферова, М.О. Зубков, В.А. Кокорекин, В.В. Левин, А.Д. Дильман
 Научный руководитель – д.х.н., зам. дир. ИОХ РАН, зав. лаб. №8 ИОХ РАН А.Д. Дильман
 ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
 119334, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47, secretary@ioc.ac.ru

В данной работе был получен универсальный реагент для прямого тиолирования алканов – тетрафторпиридин дисульфид ((Pyf)₂S₂, **1**) из коммерчески доступного пентафторпиридина (схема 1). Он представляет собой кристаллическое вещество и стабилен при длительном хранении.

Электроноакцепторная фторированная группа дисульфида **1** резко снижает кинетически барьер реакции С–Н активации, таким образом становится возможным взаимодействие с неактивированными углеводородными связями алканов. Под действием света, длиной волны

400 нм, дисульфид **1** гомолитически распадается на два S-центрированных радикала, которые в свою очередь способны активировать инертные С–Н связи (схема 2).

Используя дисульфид **1** в качестве источника тио-радикала нами была продемонстрирована возможность С–Н активации разнообразных алканов и других простых соединений, содержащих гетероатомы в альфа положении.

Кроме того, исследована реакционная способность полученных новых алкилсульфидов в радикальных процессах в условиях фотохимической реакции. Было обнаружено, что полу-

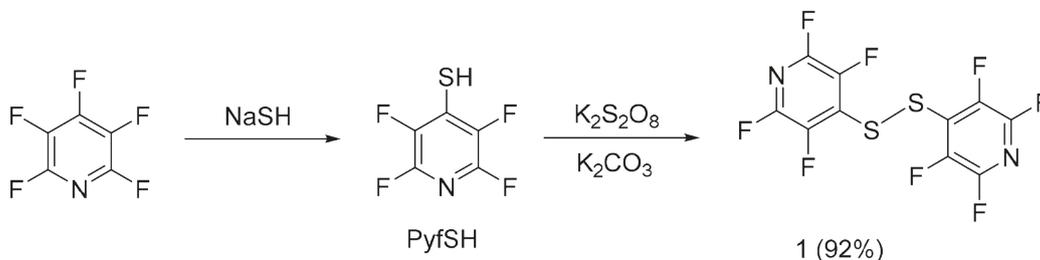


Схема 1.

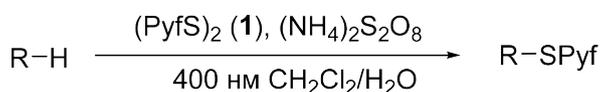


Схема 2.

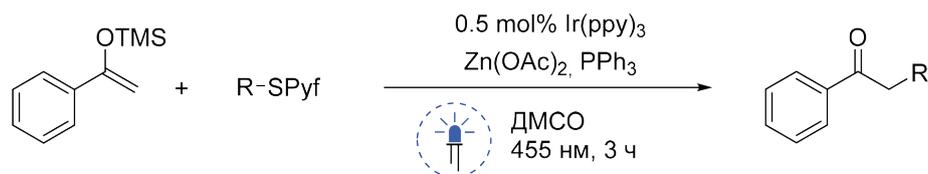


Схема 3.

ченными нами сульфиды эффективно взаимодействуют с силиленолятом, синтезированным из ацетофенона, с получением кетонов с хорошими выходами. Фотореакция протекает в присутствии иридиевого фотокатализатора и ацетата

цинка при облучении синими светодиодами при комнатной температуре (схема 3). Помимо силиленолятов в фотореакцию с полученными нами алкилсульфидами вступают и электронодефицитные алкены и гетероциклы.

Список литературы

1. Panferova Liubov I., Zubkov Mikhail O., Kokorekin Vladimir A., Levin Vitalij V., Dilman Alexander // *Using the Thiyl Radical for Aliphatic Hydrogen Atom Transfer: Thiolation of Unactivated C–H Bonds. Angewandte Chemie. in press.*

3-АЗИДО-2-(1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛИЛ)ТИЕНО[2,3-*b*] ПИРИДИНЫ: УДОБНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Н.М. Паршаков, В.К. Василин, Е.А. Канищева, Т.А. Строганова, Г.Д. Крапивин

Кубанский государственный технологический университет
350072, Россия, Краснодар, ул. Московская, 2, evelika25@mail.ru

В рамках создания новых биологически активных веществ особое положение занимают гетероциклические соединения, которые широко встречаются в составе натуральных молекул. Их способность трансформироваться в другие гетероциклические системы используется не только в живой природе, но и широко применяется в лабораторной синтетической практике.

Продолжая наши исследования по синтезу конденсированных гетероциклических систем на основе термического разложения замещенных 3-азидотиено[2,3-*b*]пиридинов [1–5], мы разработали метод получения полициклических производных 2,7-нафтиридина [4].

В качестве исходных соединений выбраны производные 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридина **1a,b**, содержащие во втором положении тиофенового кольца бензимидазольный заместитель. Однако, как и в случае первичных и вторичных 2-карбамоилзамещенных 3-аминотиенопиридинов, диазотирование последних мгновенно приводит к гетероциклизации диазониевой соли в соответствующий пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*d*]

[1,2,3]триазин-4(3*H*)-он [6]. Поэтому для соединений **1a,b** предварительно была проведена стадия алкилирования йодистым метилом в сухом диоксане во избежание получения триазина.

Полученные таким образом амины **2a,b** последовательно подвергают реакции диазотирования и азидирования в системе AcOH/H₂SO₄, используя для получения соли диазония концентрированный водный раствор NaNO₂. Для азидирования применяют взаимодействие полученной соли диазония с азидом натрия. Синтезированные азиды **3a,b** подвергают термолизу в ксилоле. Выделенные с выходом 63 и 68% продукты термолиза – представители новой периферической системы 5-(1-Метил-1*H*-бензимидазол-2-ил)-6*H*-бензо[*c*]тиено[2,3,4-*ij*]-2,7-нафтиридина **4a,b** – кристаллические вещества оранжевого цвета, растворимые в ДМФА, ДМСО, диоксане.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FZEZ-2020-0004).

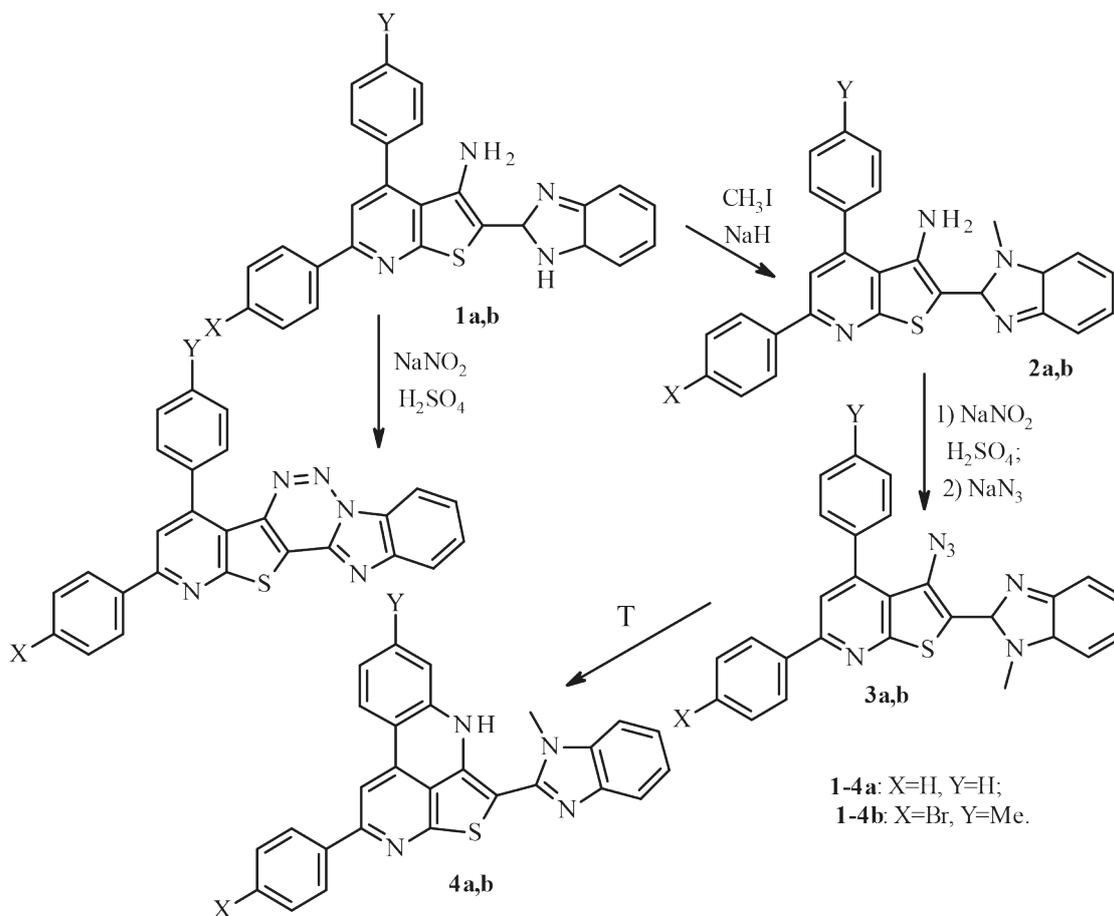


Схема 1.

Список литературы

1. Kaigorodova E.A., Vasilin V.K., Lipunov M.M., Zavadnik V.E., Krapivin G.D. // *Chem. Heterocyclic Comp.*, 2004. – V. 40. – P. 1600.
2. Vasilin V.K., Kaigorodova E.A., Firgang S.I., Krapivin G.D. // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2004. – V. 40. – P. 377. [Химия гетероцикл. соединений 2004, 462].
3. Kanishcheva E.A., Vasilin V.K., Kasimova D.R., Stroganova T.A., Krapivin G.D. // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2013. – V. 48. – P. 1883. [Химия гетероцикл. соединений 2012, 2005].
4. Vasilin V.K., Kanishcheva E.A., Stroganova T.A., Krapivin G.D. // *Synlett*, 2015. – P. 755.
5. Kanishcheva E.A., Bedareva V.O., Vasilin V.K., Stroganova T.A., Krapivin G.D. // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2019. – V. 55. – P. 882. [Химия гетероцикл. соединений 2019, 55, 882].
6. Кайгородова Е.А., Василин В.К., Осипова А.А., Липунов М.М., Крапивин Г.Д. // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*, 2004. – Т. 47. – №4. – С. 144.

СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРЫ

Д.В. Пасюков, А.Ю. Черненко, К.Е. Шепеленко, В.В. Кутырев
 Научные руководители – д.х.н., профессор В.М. Чернышев; к.х.н., доцент А.В. Астахов

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова
 346428, Россия, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, domodet89518278524@mail.ru

В настоящее время актуальным вопросом остается модификация палладиевых катализаторов с N-гетероциклическими карбенами, введение различных групп может способствовать увеличению активности, повышению растворимости, изменению стерических факторов и др. Наиболее перспективной функциональной группой для модификации является аминогруппа [1].

В настоящей работе предложен удобный синтез NHC-пролигандов со свободной NH₂-группой (**3a–d**) из 3-ацетамида-1,2,4-триазоля (**2a–d**), а также ранее неизвестных палладиевых комплексов (**4a–f**) на их основе (схема 1), которые могут представлять интерес для

прямой постмодификации готовых катализаторов (схема 2).

Соединение **4a**, активно реагировало с хлорангидридами алифатических и ароматических кислот в результате были выделены с высокими выходами комплексы **5–6** (73–84%). Обнаружено, что и сульфохлориды так же беспрепятственно вступают в реакцию образуя соединения **7**. Была проведена реакция с паранитробензальдегидом и выделен соответствующий продукт **8** с выходом 69%.

Полученные комплексы были испытаны в реакции C–C сочетания бороновой кислоты и парахлорацетофенона (реакция Сузуки-Мияуры). Эксперименты показали эффективность

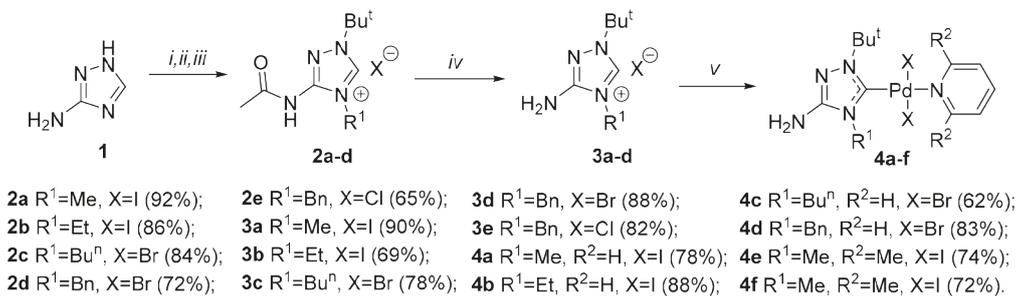


Схема 1. Синтез комплексов Pd–NHC со свободной аминогруппой

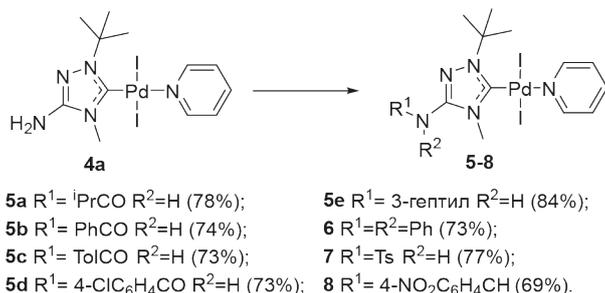


Схема 2. Постмодификация комплексов Pd–NHC со свободной аминогруппой

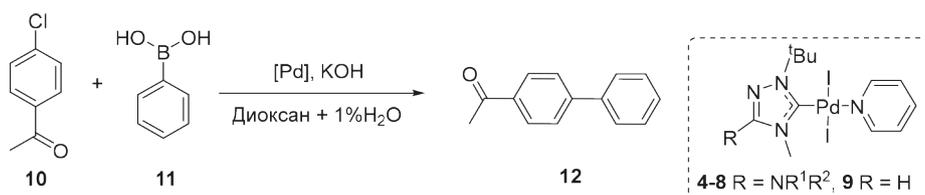


Схема 3. Условия реакции Сузуки-Мияуры

Таблица 1. Сравнение каталитической активности Pd/NHC комплексов **4a** и **9**

[Pd]	R	Выход 12 , %				
		Цикл 1	Цикл 2	Цикл 3	Цикл 4	Цикл 5
4a	NH ₂	91	90	86	71	59
9	H	85	67	51	31	10

использования комплексов содержащие замещенную аминогруппу в качестве катализатора по сравнению с ранее известными комплексами Ni–NHC и Pd–NHC с аналогичными структурами [2–4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (19-73-10100).

Список литературы

1. D.V. Pasyukov, A.Yu. Chernenko, K.E. Shepelenko, V.V. Kutyrev, V.N. Khrustalev and V.M. Chernyshev // *3-Amino-1,2,4-triazolium salts as NHC-proligands: synthesis and post-modification of a new type of amino-functionalized Pd/NHC complexes Mendeleev Commun.*, 2021 (в печати).
2. A.Yu. Chernenko, A.V. Astakhov, D.V. Pasyukov, P.V. Dorovatovskii, Ya.V. Zubavichus, V.N. Khrustalev и V.M. Chernyshev // «Pd-PEPSI complexes based on 1,2,4-triazol-3-ylidene ligands as efficient catalysts in the Suzuki-Miyaura reaction». *Russian Chemical Bulletin* 67, 2018. – P. 79–84. doi: 10.1007/s11172-018-2040-8.
3. В.В. Чесноков, М.А. Шевченко, С.Б. Солиев, В.А. Тафеенко, В.М. Чернышев Комплексы (NHC)Ni(Cp)X с алкиламинозамещенными NHC-лигандами и их каталитическая активность в реакции Сузуки-Мияуры *Изв. Акад. Наук*, 2021 (в печати).
4. S.B. Soliev, A.V. Astakhov, D.V. Pasyukov, V.M. Chernyshev. Nickel(II) N-heterocyclic carbene complexes as efficient catalysts for the Suzuki-Miyaura reaction. *Russ Chem Bull* 69, 2020. – P. 683–690. doi: 10.1007/s11172-020-2818-3.

СИНТЕЗ СУЛЬФОНАМИДОВ ДЕГИДРОАБИЕТАНОВОГО РЯДА С ФРАГМЕНТАМИ ГИДРАЗИДОВ α -АМИНОКИСЛОТ

Д.В. Петухов¹

Научный руководитель – к.х.н., доцент, с.н.с. Е.С. Измestьев^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»
610000, Россия, Киров, ул. Московская, 36, usr20941@vyatsu.ru

²Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
167000, Россия, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, evgeniyizmestev@rambler.ru

Дегидроабиетиновая кислота **1** – дитерпеновая монокарбоновая кислота природного происхождения, являющаяся одним из компонентов смолы, выделяемой древесными растениями семейства *Coniferae*, представляет собой удобный скаффолд для получения биологически активных веществ различного строения. Присутствие карбоксильной группы позволяет использовать ее для получения сложных эфиров, ацилхлоридов, амидов и других производных. Положение C⁷, примыкающее к бензольному кольцу, доста-

точно легко вступает в реакции окисления, образуя соответствующие спирты или кетон. Широкие возможности в синтетическом плане дает использование ароматического кольца в реакциях электрофильного замещения.

Из всех смоляных кислот дегидроабиетиновая кислота является самой устойчивой, поэтому биологическая активность ее производных изучена лучше всего. Так, продукты декарбоксилирования проявляют противоопухолевую активность при раке легких, груди и толстого

кишечника [1]; деизопропилированные метиловые эфиры 7-оксидегидроабиетиновой кислоты проявляют противогрибковую активность против *Rhizopus stolonifer*, *Mucor racemosus*, *Cladosporium cucumerinum* и др., а также высокую активность в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* [2].

Внедрение серосодержащих функциональных групп в структуру дегидроабиетиновой кислоты способно повлиять на изменение спектра биологической активности, но на сегодняшний день серосодержащие производные дегидроабиетанового ряда практически не исследованы. Известно, что натриевая соль 12-сульфодегидроабиетиновой кислоты проявляет активность против *Helicobacter Pylori* [3]; аминокпропилсульфанильные и гидроксипропилсульфанильные производные по положению C¹⁸ показывают антигипертензивную активность [4].

В целях расширения арсенала серосодержащих дегидроабиетиновых производных нами синтезирован сульфохлорид **2**, который вовлечен в реакцию с метиловыми/диметиловыми эфирами α -аминокислот (тирозин, метионин, глицин, аспарагиновая и глутаминовая кисло-

ты, гистидин, лейцин, лизин, серин (CH₂-OCH₃ эфир), пролин) в результате чего получена серия сульфонамидов **3–12** (выходы 65–98%) – веществ с потенциальной противомикробной активностью.

Далее проведено замещение сложноэфирной группы (аминокислотной) соединений **3–12** гидразингидратом в метаноле, в результате чего получена серия гидразидов **13–22** (выходы 86–96%). Остатки дикарбоновых аминокислот (аспарагиновая и глутаминовая) образовали с избытком N₂H₄ дигидразиды **16** и **17**. Сложноэфирная группа абиетанового скелета при комнатной температуре при этом N₂H₄ не замещается.

Строение всех полученных соединений установлено методами спектроскопии ИК, ЯМР и масс-спектрометрии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-316-90019 с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

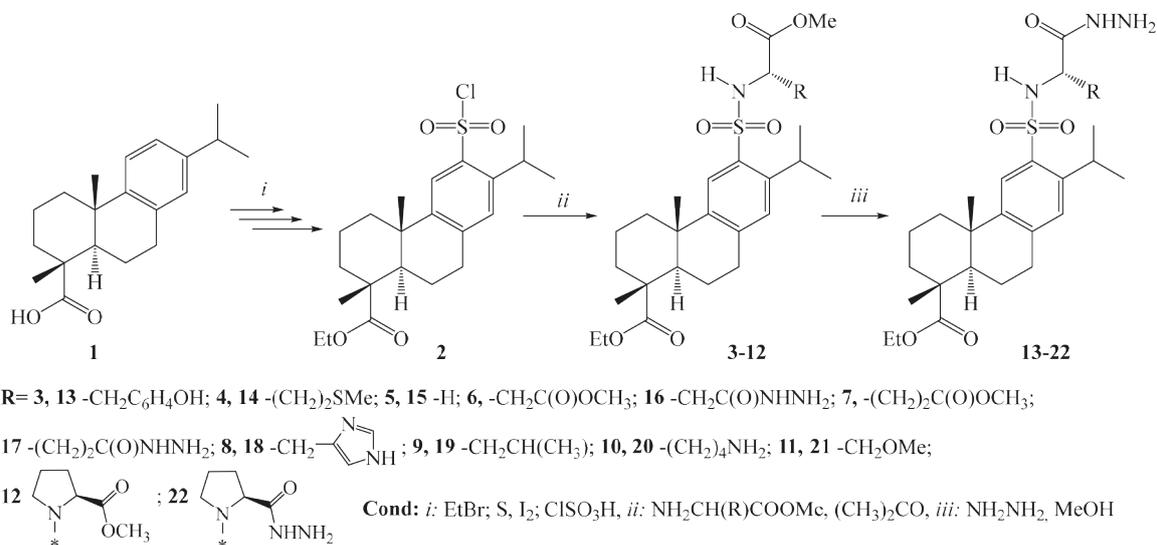


Схема 1.

Список литературы

1. Son K.-H., Oh H.-M., Choi S.-K. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2005. – V. 15. – P. 2019–2021.
2. Savluchinske Feio S., Gigante B., Roseiro J.C. et al. // *J. Microbiol. Methods*, 1999. – V. 35. – P. 201–206.
3. Osumi H., Fujisaki J., Suganuma T. et al. // *PLOS ONE*, 2017. – V.12. – №8. – P. 1–9.
4. Cerri A., Gobbini M., Torri M. et al. // *Patent WO 2012/055894*. 03 May 2012.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Е.Я. Полетыкина, А.Л. Зиновьев

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, e.u.poletykina@gmail.com*

Органические сложные эфиры представляют собой очень важный класс химических веществ, имеющих применение в различных областях химической промышленности, таких как парфюмерия, ароматизаторы, фармацевтические препараты, пластификаторы, растворители и исходные вещества для синтеза ценных органических веществ. Также в основном для их производства используют продукты нефтепереработки, но для улучшения экологической обстановки в мире большой интерес уделяется использованию возобновляемого сырья. В итоге использование сырья из возобновляемых источников и совершенствования процессов синтеза позволяет разработать экологически чистых производств «зеленых» эфиров [1].

Некоторые из путей получения эфиров оксикарбоновых кислоты позволяют причислить их к ряду «зеленых» растворителей, так, к примеру, эфиры молочной кислоты могут участвовать в процессе метаболизма микроорганизмов, тем самым упрощать механизмы их утилизации. Кроме того данные эфиры безопасны для человека, что расширяет горизонты их применения в жизни человека.

Сырьём для получения эфиров молочной кислоты служат: молочная кислота, её циклические димеры, олигомеры и полимеры; а также соответствующие спирты [2, 3].

Классическим примером катализатора для реакции этерификации являются сильные минеральные кислоты, такие как серная и соляная. Однако использование данных кислот в качестве катализаторов в промышленности ведёт к загряз-

нению окружающей среды из-за образования сточных вод. Из литературных данных известно, что применение кислот Льюиса, в качестве катализатора, так же позволяет достичь высоких выходов эфиров молочной кислоты [4, 5]. Общая схема реакции имеет вид:

Среди эфиров молочной кислоты, особый интерес уделяется метиловому и этиловому эфирам. Они используются в фармацевтической промышленности, в парфюмерии, в качестве ароматизаторов и растворителей, которые могут растворять целлюлозу уксусной кислоты и многие смолы. Также этиллактат можно использовать в качестве пищевой добавки, хотя его основное применение в качестве растворителя различных покрытий из-за его высокой растворяющей способности, высокой температуры кипения, низкого давления пара и низкого поверхностного натяжения [6].

В данной работе проводилось исследование влияния различных катализаторов на процесс этерификации молочной кислоты до метиллактата под повышенным давлением, а также постоянной температуре. Дополнительно осуществлялось определение кинетических коэффициентов для данной реакции путём отбора промежуточных точек. Также исследовались кинетические зависимости данного процесса под действием различных катализаторов как гомогенных, так и гетерогенных. Таким образом, было выявлено, что наиболее перспективными и активными являются гетерогенные катализаторы на основе кремния.

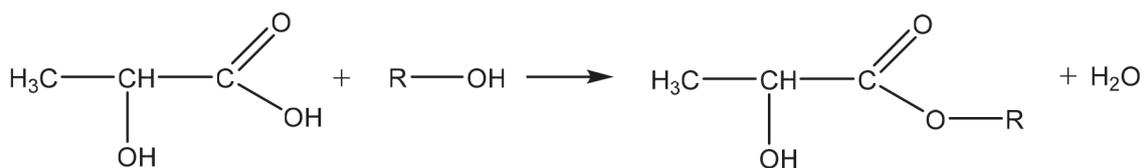


Рис. 1. Общая схема синтеза эфиров молочной кислоты

Список литературы

1. Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production processes—a review // *Green Chemistry*, 2011. – Vol. 13. – №10. – P. 2658–2671.
2. Hofmann M. et al. Tin (II) 2-ethylhexanoate catalysed methanolysis of end-of-life poly (lactide) // *Polymer Chemistry*, 2020. – Vol. 11. – №15. – P. 2625–2629.
3. Yang X. et al. Production of lactic acid derivatives from sugars over post-synthesized Sn-Beta zeolite promoted by WO₃ // *Food chemistry*, 2019. – Vol. 289. – P. 285–291.
4. Tolborg S. et al. Tin-containing Silicates: Alkali Salts Improve Methyl Lactate Yield from Sugars // *ChemSusChem*, 2015. – Vol. 8. – №4. – P. 613–617.
5. Yang X. et al. Promotion effect of Mg on a post-synthesized Sn-Beta zeolite for the conversion of glucose to methyl lactate // *Catalysis Science & Technology*, 2020. – Vol. 10. – №3. – P. 700–709.
6. Ullmann F. *Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology. Lactic Acid.* // VCH Publishers, 2005. – P. 37–45.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С МОНОТЕРПЕНОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ФИЗИЧЕСКУЮ ВЫНОСЛИВОСТЬ ПОДОПЫТНЫХ ЖИВОТНЫХ

К.Ю. Пономарев¹, А.А. Котлярова², Е.А. Морозова¹, Д.В. Корчагина², Е.В. Суслов¹,
А.В. Павлова¹, Т.Г. Толстикова¹, К.П. Волчо¹, Н.Ф. Салахутдинов¹
Научный руководитель – д.х.н, г.н.с. К.П. Волчо

¹ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, benzol@nioch.nsc.ru

²Научно-исследовательский институт клинической и экспериментальной лимфологии
филиал ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт цитологии и генетики
Сибирского отделения Российской академии наук»
630060, Россия, г. Новосибирск, ул. Тимакова, д. 2, niikel@niikel.ru

В настоящее время увеличение физической работоспособности является актуальной задачей, не только в области экстремальных состояний, для целей спортивной и военной медицины, но и в фармакологии здорового человека. Нами синтезирован ряд монотерпеновых производных 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана (биспидина) для последующего изучения их влияния на физическую выносливость мышей.

Исследования проводили в нескольких животных моделях: предельное плавание с грузом 7% от массы тела, бег на тредбане «до отказа». Впервые показано, что производные 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана, содержащие остатки

(-)-миртеналя, оказывают стимулирующее действие на выносливость мышей, которое превышает эффект препарата сравнения бромантана после разового введения. Наиболее выраженную активность проявляет соединение K1-458, содержащее остатки (-)-миртеналя сочлененные с биспидиновым остовом через аминогруппы. Оно увеличивает продолжительность бега (35%) и плавания (20%) подопытных животных после однократного внутривентрикулярного введения в дозе 100 мг/кг [1].

Работа выполнена при поддержке гранта №18-03-00437.

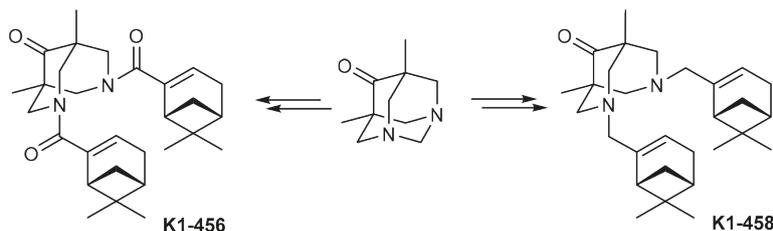


Схема 1.

Список литературы

1. Kotlyarova A., Ponomarev K., Morozova E., Korchagina D., Suslov E., Pavlova A., Tolstikova T., Volcho K., Salakhutdinov N. // *J Res Pharm*, 2020. – V. 24. – P. 196.

ИЗОБОРНИЛХАЛКОНЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ДИАРИЛПИРАЗОЛИНОВ

С.А. Попова, Е.В. Павлова, И.Ю. Чукичева
Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. И.Ю. Чукичева

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
167000, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, evgenia.pavlova92@rambler.ru

В настоящее время значительная часть лекарственных препаратов, имеющих на современном фармакологическом рынке, представлена различными азотистыми гетероциклическими соединениями. Среди данных соединений особое внимание привлекают пирозолины за счет их широкого спектра биологической активности: антибактериальной [1], противовоспалительной [2], антиоксидантной [5], нейропротекторной [6], антидепрессантной [7] и противораковой [8]. Такое широкое разнообразие фармакологических свойств пирозолинов непосредственно связано с природой и положением различных заместителей, особенно это характерно для диарилпирозолинов, где заместители в арильных кольцах напрямую оказывают влияние на биологическую активность данного класса соединений.

Помимо огромного спектра биологических свойств, халконы зарекомендовали себя как весьма реакционноспособные соединения. Такая высокая реакционная способность в первую

очередь обусловлена наличием α,β -ненасыщенной карбонильной системы, за счет которой халконы легко вступают в реакцию с различными нуклеофильными агентами, в том числе гидразинами. Данная способность халконов делает их привлекательными прекурсорами в формировании диарилпирозолинов.

В связи с этим синтез замещенных диарилпирозолинов на сегодняшний день является весьма перспективным направлением, а введение различных заместителей в арильные кольца способствует получению соединений с новыми фармакологическими свойствами.

Взаимодействие метокси-, галоген-, нитро- и диметилизоборнилхалконов **1–22** с гидразин моногидратом в уксусной кислоте при кипячении приводит к образованию диарилпирозолинов **23–44** с различными заместителями. Выход синтезированных пирозолинов варьируется от 56–99%. Структуры всех полученных соединений были подтверждены данными ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

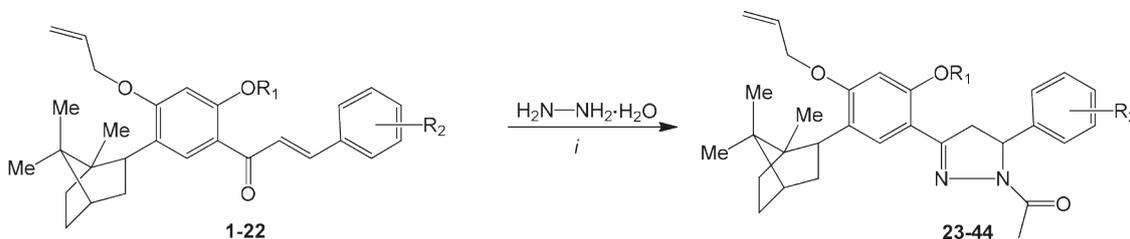


Схема 1.

i: CH₃COOH, Tкип., 1–2,5 ч.

R₁=H: R₂=2-OCH₃ 96% (**23**); R₂=3-OCH₃ 91% (**24**); R₂=4-OCH₃ 90% (**25**); R₂=2,3-OCH₃ 90% (**26**); R₂=3,4-OCH₃ 99% (**27**); R₂=2,4,6-OCH₃ 75% (**28**); R₂=3,4,5-OCH₃ 98% (**29**); R₂=4-Cl 70% (**30**); R₂=4-Br 91% (**31**); R₂=3-NO₂ 78% (**32**); R₂=4-N(CH₃)₂ 71% (**33**).
R₁=Allyl: R₂=2-OCH₃ 93% (**34**); R₂=3-OCH₃ 77% (**35**); R₂=4-OCH₃ 82% (**36**); R₂=2,3-OCH₃ 92% (**37**); R₂=3,4-OCH₃ 99% (**38**); R₂=2,4,6-OCH₃ 56% (**39**); R₂=3,4,5-OCH₃ 96% (**40**); R₂=4-Cl 76% (**41**); R₂=4-Br 91% (**42**); R₂=3-NO₂ 85% (**43**); R₂=4-N(CH₃)₂ 68% (**44**).

Список литературы

1. Chimenti F., Bizzarri B., Manna F., Bolasco A., Secci D., Chimenti P., Granese A., Rivanera D., Lilli D., Scaltrito M.M., Brenciaglia M.I. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2005. – №3. – V. 15. – P. 603–607.
2. Raghuvanshi D.S., Verma N., Singh S.V., Khare S. // *Bioorg. Chem.*, 2019. – V. 88. – P. 102933.
3. Eid N.M., George R.F. // *Future Med. Chem.*, 2018. – №2. – V. 10. – P. 183–199.
4. El-Bordiny H.S., El-Miligy M.M., Kassab S.E., Daabees H., Mohamed Ali W.A. // *Eur. J. Med. Chem.*, 2018. – V. 145. – P. 594–605.
5. Özdemir A., Sever B., Altıntop M.D., Tilki E.K., Dikmen M. // *Molecules*, 2018. – V.23. – P. 2151.
6. Tripathi A.C., Upadhyay S., Paliwal S., Saraf S.K. // *EXCLI J.*, 2018. – V. 17. – P. 126–148.
7. Stefanos N.M., Toigo J., Maioral M.F., Jacques A.V., Chiaradia-Delatorre L.D., Perondi D.M., Ribeiro A.A. B., Bigolin A., Pirath I.M.S., Duarte B.F., Nunes R.J., Santos-Silva M.C. // *Bioorg. Med. Chem.*, 2019. – V. 27. – P. 375–382.

СИНТЕЗ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА С ФРАГМЕНТАМИ ЭКРАНИРОВАННОГО ФЕНОЛА

О.В. Примерова, А.С. Ступникова
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Кошелев

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 65, feekys@gmail.com

Окисление играет важную роль в биохимических процессах. Свободные радикалы и активные формы кислорода вызывают окислительное повреждение клеточных мембран, липидов, белков, разрушают системы репарации ДНК, что связано со многими дегенеративными заболеваниями, такими как рак, атеросклероз, болезнь Альцгеймера [1, 2]. Основным защитным механизмом организма являются антиоксиданты, способные перехватывать свободные радикалы и подавлять процессы окислительного стресса [3]. Одним из наиболее известных представителей антиоксидантов является 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, в основном используемый в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Наиболее рациональный способ получения новых антиоксидантов на сегодняшний день – объединение в одной молекуле нескольких функциональных фрагментов [4]. Такими соединениями могут служить пространственно-затрудненные фенолы, содержащие гетероциклические заместители, такие как триазолы, оксадиазолы, тиазолы [5].

В настоящей работе были получены неопианные ранее производные тиазолов с фрагментом 2,6-ди-трет-бутилфенола, и была исследо-

вана их способность ингибировать перекисное окисление липидов.

Удобными синтонами при получении тиазолов являются тиосемикарбазоны. В ходе конденсации тиосемикарбазида с 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензальдегидом в растворе этанола и уксусной кислоты был синтезирован тиосемикарбазон **1**.

При кипячении тиосемикарбазона **1** с бромацетофеноном в этаноле в присутствии каталитического количества пиридина был получен тиазол **2** с выходом 72%. В аналогичных условиях удалось синтезировать тиазол **3** с выходом 41% при взаимодействии тиосемикарбазона **1** с бромдимедоном.

Антиокислительные свойства полученных соединений были исследованы на модельной реакции окисления олеиновой кислоты. Окисление проводили при 65 °С при барботировании воздуха с постоянной скоростью 2–4 мл/мин. Уровень перекисного окисления оценивали по концентрации гидропероксидов (LOOH) – продуктов первичного окисления, а также вторичных продуктов окисления, которые образуют комплексы с тиобарбитуровой кислотой (TBARS), в качестве стандарта использовали 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол.

По влиянию на оба параметра активность синтезированных веществ значительно превышает активность стандарта. В присутствии соединений **2** и **3** концентрация гидропероксидов сопоставима: [LOOH] 5,57 ммоль/л для вещества

3 и 6,22 ммоль/л для **2**. По влиянию на содержание вторичных продуктов окисления тиазол оказался более эффективен: [TBARS] 0,78 ммоль/л для вещества **3** и 1,56 ммоль/л для **2**.

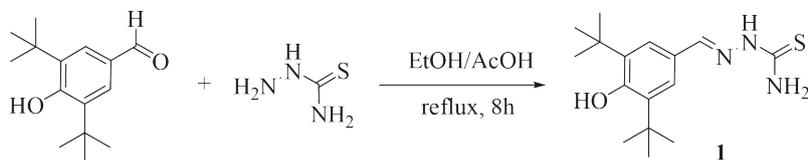


Схема 1.

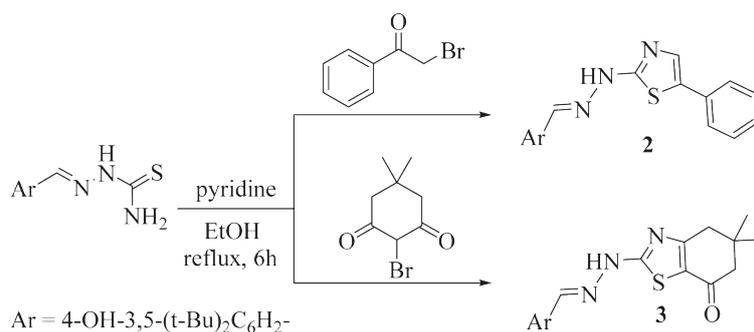


Схема 2.

Список литературы

1. Mezeiova E., Spilovska K., Nepovimova E., Gorecki L., Soukup O., Dolezal R., Korabecny J. // *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 2018. – V. 33. – №1. – P. 583–606.
2. Hanikoglu A., Ozben H., Hanikoglu F., Ozben T. // *Current medicinal chemistry*, 2020. – V. 27. – №13. – P. 2118–2132.
3. Gyurászová M., Gurecká R., Bábíčková J., & Tóthová E. // *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2020. Article ID 5478708.
4. Yehye W.A. et al. *Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): A review* // *European journal of medicinal chemistry*, 2015. – Vol. 101. – P. 295–312.
5. Кошелев В.Н., Иванова Л.В., Хайваль А.Р.Т., Примерова О.В. // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 2017. – Т 60. – №3. – С. 42–47.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛИДИН-2,4,5-ТРИОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АДАМАНТАНОВЫЙ И МОНОТЕРПЕНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Д.А. Растрепая

Научный руководитель – к.х.н., зав. лаб. ЛНТПС НИОХ СО РАН Е.В. Суслов

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Россия, г. Новосибирск, проспект Лаврентьева, 9, benzol@nioch.nsc.ru

Новосибирский государственный университет

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1, nsu@nsu.ru

Основной задачей медицинской химии является направленный поиск и получение новых биологически активных соединений. Одними из применяемых способов для решения данной за-

дачи являются химическая трансформация природных биологически активных соединений и введение уже известных фармакофорных групп в структуру получаемых соединений.

Например, среди монотерпенов и их производных известны вещества, обладающие разнообразной активностью [1]. С другой стороны, широко изучена биологическая активность адамантовых производных, достаточно упомянуть, что одними из первых противовирусных препаратов, действующих на вирус гриппа А, стали производные адамантана – амантадин и римантадин [2]. Еще одним биологически активным структурным блоком является 2,4,5-имидазолидинтрион, или парабановая кислота, в частности среди ее производных известны соединения, обладающие антидиабетической [3] и противораковой [4] активностями. Объединение в одной структуре трех этих фрагментов представляется перспективным для получения новых биологически активных соединений.

В результате работы были получены производные имидазолидин-2,4,5-триона **1**, **3** и 2-тиоксоимидазолидин-4,5-диона **2**, **4**, сочетающие адамантовый и монотерпеновые фрагменты. Для этого предварительно был осуществлен синтез ряда веществ-предшественников, а именно 1-адамантил изоцианата **5** и изотиоцианата **6**, 3,7-диметилоксиламина-1 **7** и фенхиламина **8**. Взаимодействие синтезированных аминов с полученными изоцианатами и изотиоцианатами привело к образованию соответствующих мочевины **9**, **11** и тиомочевины **10**, **12**, последующая

обработка которых оксалилхлоридом позволила получить целевые продукты: производные парабановой **1**, **3** и тиопарабановой кислот **2**, **4**. Производные **1–4** и **9–12** были получены впервые и ранее не были описаны в литературе.

Одной из биологических мишеней, выбранной для изучения полученных веществ, стал фермент репарации ДНК человека тирозил-ДНК-фосфодиэстераза (Tdp1), являющийся перспективной мишенью для противоопухолевой терапии.

Для мочевины **9** и тиомочевины **10**, содержащих в качестве монотерпенового фрагмента 3,7-диметилноктил, сотрудниками ЛБХФ ИХБФМ СО РАН было показано наличие ингибирующей активности по отношению к Tdp1 с IC_{50} $8,0 \pm 2,1$ мкМ и $7,25 \pm 1,9$ мкМ. Полученные данные подтверждаются результатами компьютерного моделирования связывания лиганд-фермент, выполненные с.н.с. ЛФИ к.б.н. Баевым Д.С. Интересно отметить, что производные имидазолидин-2,4,5-триона и 2-тиоксоимидазолидин-4,5-диона показали более низкие значения энергии связывания, что может свидетельствовать о более высокой активности по отношению к Tdp1 производных парабановой и тиопарабановой кислот, однако их активность *in vitro* в настоящее время изучается.

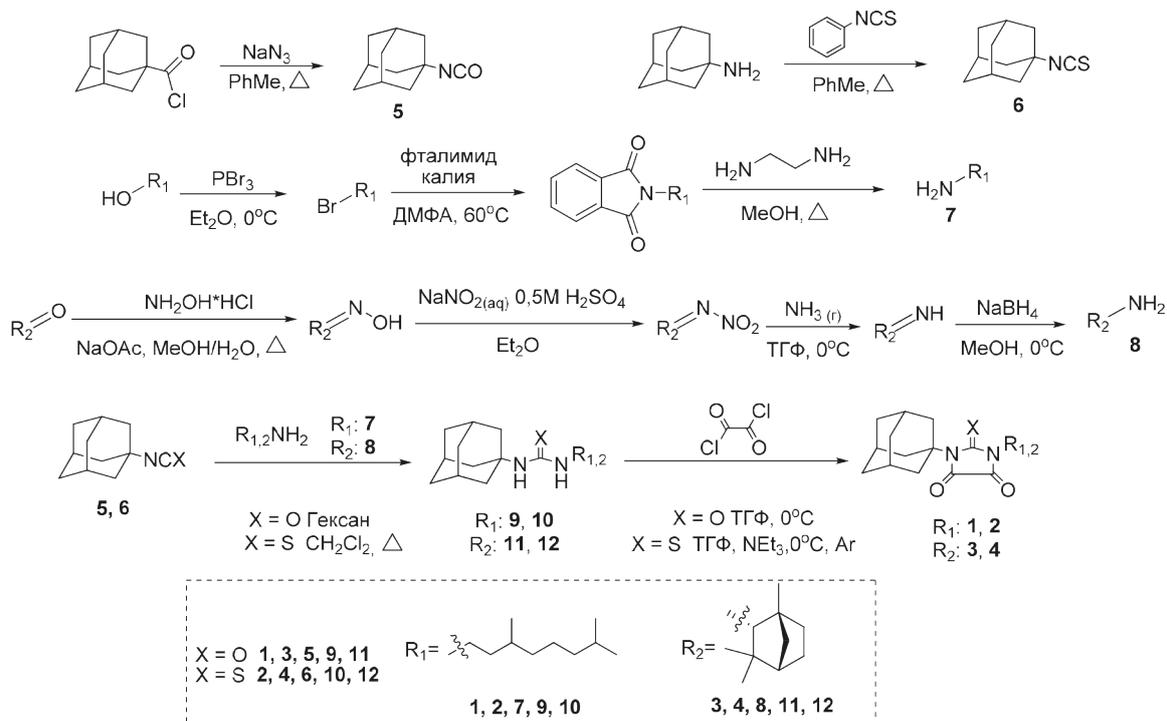


Схема 1.

Список литературы

1. Zhao Y. et al. // *Chemotherapy*, 2018. – Vol. 63. – №1. – 1–7.
2. Wanka L.; Iqbal K.; Schreiner P.R. // *Chem. Rev.*, 2013. – Vol. 113. – №5. – 3516–3604.
3. Aboul-Enein M. et al. // *Sci. Pharm.*, 2001. – Vol. 69. – №4. – 329–350.
4. Satsu H. et al. // *Bioorganic Med. Chem. Elsevier Ltd.*, 2013. – Vol. 21. – №17. – 5373–5382.

ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ 3-НИТРОБЕНЗОФУРАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЗОМЕТИН-ИЛИДОВ В СИНТЕЗЕ СПИРООКСИНДОЛОВ

Д.А. Ращепкина, Д.В. Осипов, В.А. Осянин
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.А. Осянин

Самарский государственный технический университет
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, raschepkina.97@yandex.ru

Интерес к спироочлененным оксиндолам обусловлен проявляемой ими противоопухолевой активностью. Молекулы данного типа при испытании *in vivo* показали высокую степень связывания с белком MDM2, что приводит к высвобождению белка p53, который в свою очередь активирует процесс разрушения опухоли [1–3].

Одним из перспективных способов получения спирооксиндолов является 1,3-диполярное присоединение с участием производных изатина [4].

Нами был разработан метод синтеза спироочлененных (4, 6) путем деароматизации 3-нитробензофуранов (1) в реакциях с азометин-илидами, генерируемыми *in situ* из пролина (3) или саркозина и изатина (2).

Спирооксиндолы 4 образовывались в виде двух диастереомеров в различных соотношениях в зависимости от условий реакции, при этом использование дихлорэтана при 50–55 °С привело к наилучшей диастереоселективности (*dr* 93 : 7).

Предполагается, что механизм реакции включает стадию образования азометин-илида В в результате нуклеофильной атаки пролина (3) на карбонильную группу изатина (2) с последующим декарбоксилированием лактона А. Взаимодействие образовавшейся реакционно-способной частицы В с 3-нитробензофураном (1) приводит к продукту 4.

Стоит отметить, что реакция с саркозином (5) протекает при более высокой температуре, но при этом диастереоселективно.

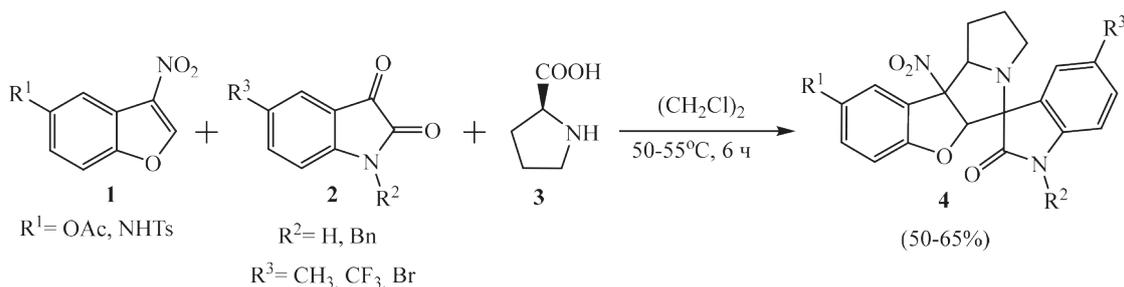


Схема 1.

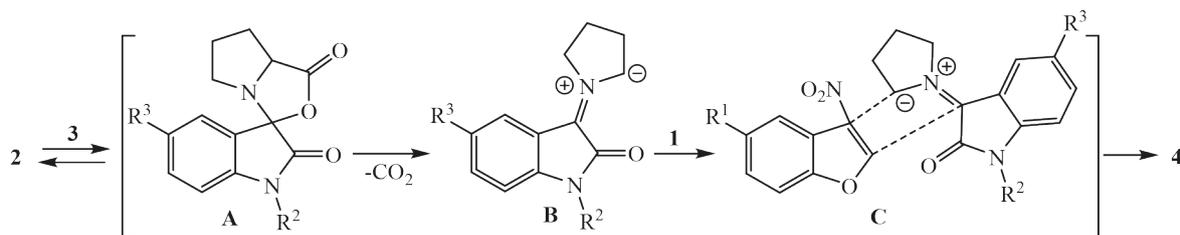


Схема 2.

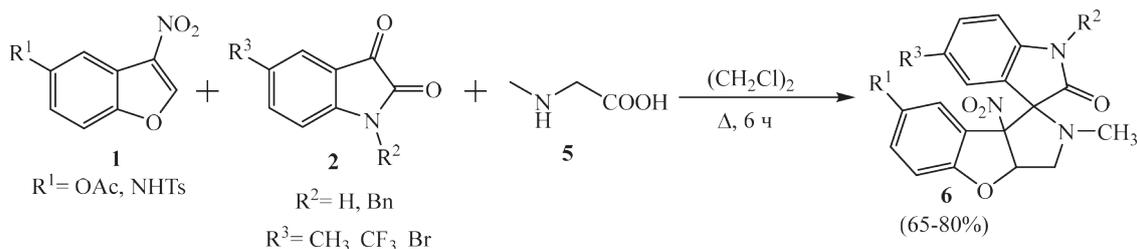


Схема 3.

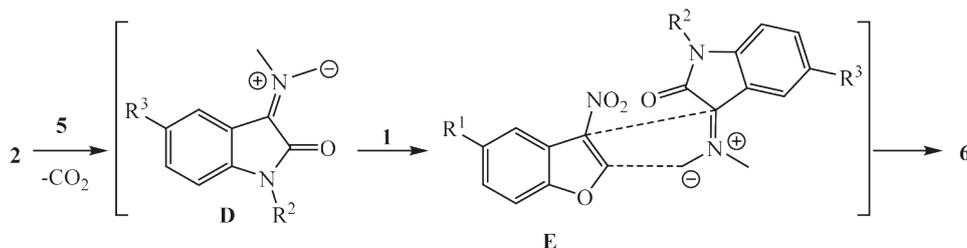


Схема 4.

Вероятный механизм циклоприсоединения аналогичен описанному выше и включает генерирование азометин-ирида **D**.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект №19-73-10109).

Список литературы

- Riley T., Sontag E., Chen P., Levine A. // *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.*, 2007. – V. 9. – №5. – P. 402–412.
- Wang B., Peng F., Huang W., Zhou J., Zhang N., Sheng J., Haruehanroengra P., He G., Han B. // *Acta Pharm. Sin. B.*, 2020. – V. 10. – №8. – P. 1492–1510.
- Barakata A., Shahidul Islama M.S., Ghawasa H.M., Al-Majida A.M., El Sendunyc F.F., Badriad F.F., Elshaiere Y.A., Ghabbour H.A. // *Bioorg. Chem.*, 2019. – V. 86. – P. 598–608.
- Rao J.N.S., Raghunathan R. // *Tetrahedron Lett.*, 2015. – V. 56. – №17. – P. 2276–2279.

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА С МЕТАНОЛОМ КАТАЛИЗИРУЕМАЯ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ (II)

С.А. Ржевский, М.А. Топчий, М.С. Нечаев, А.Ф. Асаченко
Научный руководитель – М.А. Топчий

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991, Россия, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29, topchiy@ips.ac.ru

Катализируемые палладием реакции теломеризации диенов в присутствии нуклеофилов хорошо известны и имеют высокий синтетический потенциал в синтезе терпеноидов [1]. В случае несимметричных диенов, например, изопрена, соотношение различных продуктов зависит от используемого в синтезе растворителя, температуры и, в особенности, от используемой каталитической системы. К классическим системам для теломеризации можно отнести палладиевые комплексы с фосфиновыми ли-

гандами [2]. Последние исследования показали, что при использовании комплексов палладия, содержащих N-гетероциклические карбеновые лиганды (NHC) теломеризация проходит с образованием преимущественно продукта присоединения «голова к голове» (H2H), который ранее рассматривался как побочный продукт [3–5].

В нашей работе мы исследовали влияние изменения размера цикла, природы заместителей в карбеновых лигандах и влияние аксиальной уходящей группы ряда [NHC]Pd комплексов на

соотношение получаемых изопреноидов в условиях проведения реакции без растворителя.

Проанализировав соотношение изомеров, а также конверсию изопрена для ряда комплексов, мы установили, что наиболее активным из них

оказался **IMesPd(allyl)Cl**. В данном случае наблюдалась полная конверсия, выход основного изомера (**H2H**) составил 59%.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-73-10185.

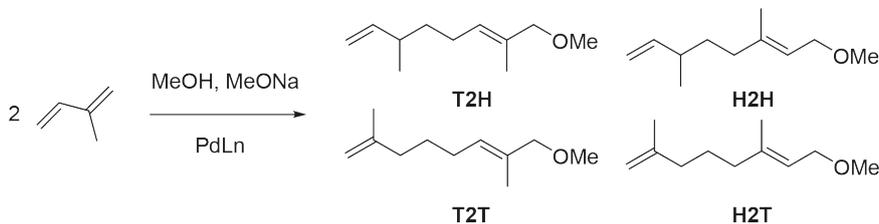


Схема 1.

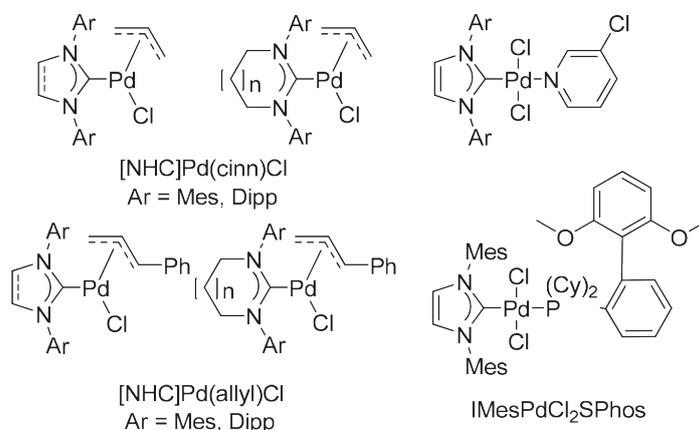


Схема 2.

Список литературы

- Behr A., Becker M., Beckmann T., Johnen L., Leschinski J., Reyer S. *Telomerization: advances and applications of a versatile reaction* // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2009. – V. 48. – P. 3598–614.
- Maddock S.M., Finn M.G. *Palladium-Catalyzed Head-to-Head Telomerization of Isoprene with Amines* // *Organometallics*, 2000. – V. 19. – P. 2684–2689.
- Nunes R.C., Araujo M.H., dos Santos E.N. *The unique behavior of the catalytic system Pd(OAc)₂/N-heterocyclic carbene on the telomerization of isoprene with methanol* // *Catalysis Communications*, 2007. – V. 8. – P. 1798–1802.
- Jackstell R., Grotevendt A., Michalik D., El Firdoussi L., Beller M. *Telomerization and dimerization of isoprene by in situ generated palladium–carbene catalysts* // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007. – V. 692. – P. 4737–4744.
- Maluenda I., Chen M.-T., Guest D., Mark Roe S., Turner M.L., Navarro O. *Room temperature, solventless telomerization of isoprene with alcohols using (N-heterocyclic carbene)–palladium catalysts* // *Catalysis Science & Technology*, 2015. – V. 5. – P. 1447–1451.

СИНТЕЗ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ПЕРФТОРАРЕНОВ

А.В. Рожков

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Университетский, д. 26, a.rozhkov@spbu.ru

Известные способы получения наиболее привлекательных синтонов для супрамолекулярной химии с участием галогенных связей – иод/бром производных на основе перфторированных аренов представляют собой многостадийные процессы, требующие применения дорогостоящих катализаторов и/или исходных реагентов, или требующих применения автоклавов. Более того, общий синтетический подход к получению таких соединений отсутствует. Всё это накладывает свои ограничения к применению данных соединений в супрамолекулярной химии. Таким образом, разработка общедоступной синтетической методики, позволяющей получить желаемые синтоны из доступных дешёвых перфтораренов, является актуальной задачей. В рамках проводимого исследования был разработан однореакторный метод прямого синтеза иод/бром перфтораренов из коммерчески доступных и относительно дешёвых перфторированных аренов и их производных. Предложенный метод синте-

за, который включает в себя замену атома фтора на фрагмент MgX реактивом Гриньяра, с последующим взаимодействием с иодом или бромом в условиях металлокомплексного катализа ацетилацетонатом железа (III):

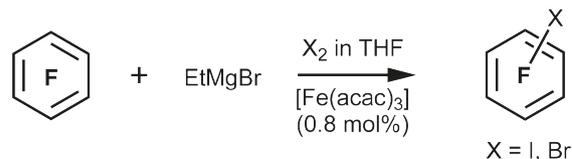


Схема 1.

Реакция проходит в мягких условиях в присутствии $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (0,8 мольн. %) с выходом целевого продукта до 86 % (таблица 1):

Строение соединений **3**, **4**, **7**, а также аддуктов **1**• $\frac{1}{2}$ [Ph_3PbN]I, **2**•[$n\text{-Bu}_4\text{N}$]I, **3**•[$n\text{-Bu}_4\text{N}$]I, **6**•[$n\text{-Bu}_4\text{N}$]I и **7**•[$n\text{-Bu}_4\text{N}$]I установлено методом РСА.

Таблица 1. Синтез $\text{Ar}^{\text{F}}\text{X}$

Nos	Перфторарен	X_2	Продукт	Температура реакции t, °C	Выход, %
1	2	3	4	5	6
1	C_6F_6	I_2	$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	-30	86
2	C_6F_6	Br_2	$\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$	-30	83
3		I_2		-30	72
4		Br_2		-30	54

Окончание таблицы 1.

1	2	3	4	5	6
5		I ₂		-60	15
6		Br ₂		-60	17
7		I ₂		-30	69
8		Br ₂		-30	53

РАЗРАБОТКА ОБЩЕГО И МАСШТАБИРУЕМОГО СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ БЕНЗОПИРАНОВ В УСЛОВИЯХ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОТОЧНОГО СИНТЕЗА

Е.В. Романенко, П.С. Постников, М.Е. Трусова

Научный руководитель – д.х.н., дир. ИШХБМТ ТПУ М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, elenaromanenko95@yandex.ru

Природные соединения, содержащие бензопирановый фрагмент, широко распространены в природе [1]. Многие природные хромены и хроманы, выделенные из лекарственных растений, обладают интересной биологической активностью, включая анти-ВИЧ, цитотоксический, противовоспалительный, анальгетический и противомаларийный эффекты. Как следствие, бензопиран-содержащие структуры являются привилегированными платформами для разработки лекарств, и многие агенты находятся в процессе разработки в фармацевтической промышленности.

В литературе было предложено много способов получения таких бензопирановых каркасов, но наиболее простая стратегия заключается в конденсации фенолов с α , β -ненасыщенными альдегидами в ходе кислотного или основного катализа [2–7]. Несмотря на то, что в литературе описано достаточно примеров данных превращений, в основном они различаются по природе катализатора и обычно требуют от 10 до 20 часов кипячения с обратным холодильником в толуоле (схема 1).

Проточная химия была признана одной из наиболее важных технологий, которые предла-

гают ряд преимуществ в отношении периодических процессов [8], таких как эффективное смешивание и массоперенос, а также улучшенный теплообмен, которые необходимы для этого конкретного процесса. Использование проточных реакторов позволит сократить время реакции до 10–30 минут и использовать более мягкие растворители.

В рамках работы была разработана автоматизированная экспериментальная установка, позволяющая проводить скрининг большого количества условий и показана возможность проведения следующей реакции (схема 2) в условиях проточного реактора в мягких растворителях с образованием целевого продукта с высоким выходом.

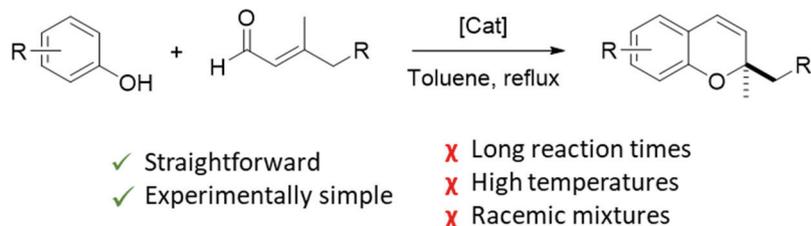


Схема 1. Реакция получения бензопирановых каркасов

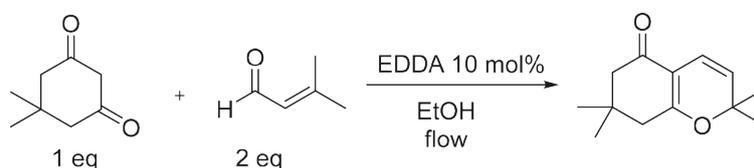


Схема 2. Реакция конденсации в условиях проточного реактора

Список литературы

1. R. Pratap and V.J. Ram, *Chem. Rev.*, 2014. 114. 10476–10526.
2. H. Wu, R.P. Hsung and Y. Tang, *J. Org. Chem.*, 2017. 82. 1545–1551.
3. A.V. Kurdyumov and R.P. Hsung, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006. 128. 6272–6273.
4. H.C. Lam, H.P. Pepper, C.J. Sumbly and J.H. George, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017. 56. 8532–8535.
5. H.-S. Yeom, H. Li, Y. Tang and R.P. Hsung, *Org. Lett.*, 2013. 15. 3130–3133.
6. K. Tatsuta, T. Tamura and T. Mase, *Tetrahedron Lett.*, 1999. 40. 1925–1928.
7. Y. Kang, Y. Mei, Y. Du and Z. Jin, *Org. Lett.*, 2003. 5. 4481–4484.
8. M.B. Plutschack, B. Pieber, K. Gilmore and P.H. Seeberger, *Chem. Rev.*, 2017. 117. 11796–11893.

α,ω -ДИЕНЫ В СИНТЕЗЕ БОРИРАНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОМ Cp_2TiCl_2

Р.Р. Салахутдинов, Л.И. Хусаинова
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.О. Хафизова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, rustamrb102rus@gmail.com

Недавно [1–3] нами разработан каталитический метод синтеза бориранов **1**, **2** реакцией циклоборирования α -олефинов с помощью галогенидов бора под действием катализатора Cp_2TiCl_2 (схема 1).

Интерес к этим достаточно редким соединениям обусловлен высокой внутренней энергией,

связанной с кольцевым напряжением, а также специфическими особенностями химического поведения малых борадициклов, обусловленных как природой заместителей, способных стабилизировать напряженный цикл, так и свойством атома бора за счет вакантной р-орбитали легко переходить из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние,

что делает соединения этого класса уникальными по своим физико-химическим свойствам.

Известные в литературе методы синтеза бориранов основаны на реакции фотоизомеризации различных боранов [4], а также реакции двойного гидроборирования диалкилацетилендикарбоксилатов [5]. До начала наших исследований сведения о синтезе бориранов каталитическим методом в литературе отсутствовали.

Нами обнаружено, что катализируемая Cp_2TiCl_2 реакция трифторида бора с α,ω -диенами вместо ожидаемых бис-бориранов **3** приводит к образованию 1-фтор-2-алкенилбориранов **4a-c** (схема 2).

Эксперименты показали, что только одна двойная связь α,ω -диена вовлекается в реакцию циклоборирования, в то время как вторая – претерпевает изомеризацию под действием координационно-ненасыщенного титаноцена « Cp_2Ti », образующегося в условиях реакции из Cp_2TiCl_2 и Mg.

Наряду с 1-фтор-2-алкенилбориранами **4a-c** в этих реакциях образуются 1-фтор-2-алкилборираны **5a-c**. Восстановление второй двойной связи α,ω -диена, вероятно, происходит с участием гидридного комплекса титана **I**, формирую-

щегося *in situ* в условиях реакции при взаимодействии « Cp_2Ti » с молекулой ТГФ (схема 3).

Гидролиз бориранов **4a-c**, **5a-c** дает бориран-1-олы **6a-c**, **7a-c**. Структура выделенных с помощью перегонки бориранов **4a-c**, **5a-c** и бориран-1-олов **6a-c**, **7a-c** установлена с помощью ЯМР спектроскопии. Сигналы атомов водорода и углерода бориранового цикла, а также эндоциклической CH_2 -группы, связанной с трехчленным циклом, в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C для указанных соединений не проявляются, как и для ранее полученных нами бориранов [1–3]. Химические сдвиги атомов бора в спектре ЯМР ^{11}B для бориранов **4a-c**, **5a-c** (δ_{B} от -1 до -2 м.д) и бориран-1-олов **6a-c**, **7a-c** (δ_{B} от 30 до 32 м.д) являются характеристичными [4].

Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве борного реагента $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_3$.

Таким образом, нами показано, что циклоборирование α,ω -диенов с помощью галогенидов бора BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) под действием катализатора Cp_2TiCl_2 проходит по одной двойной связи с образованием смеси 2-алкил- и 2-алкенилбориранов.

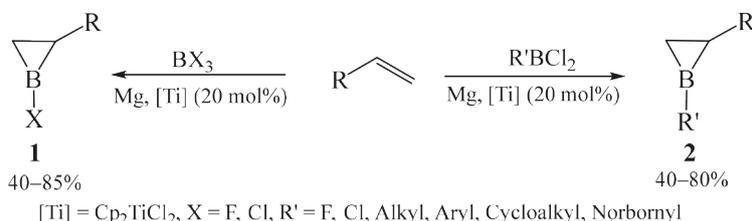


Схема 1.

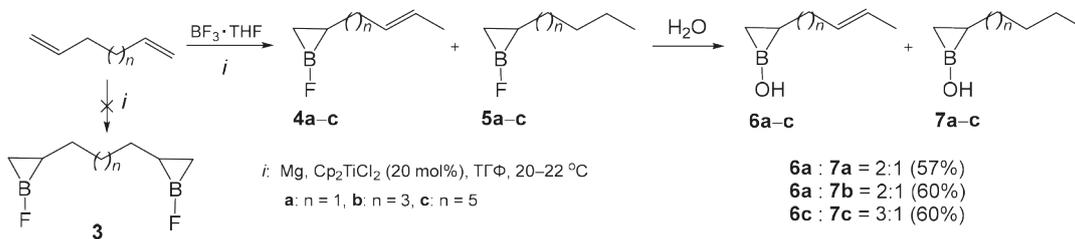


Схема 2.

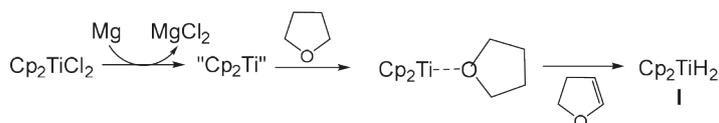


Схема 3.

Список литературы

1. Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. // Журн. общ. химии, 2016. – Т. 86. – №6. – С. 1046–1049.
2. Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Ryazanov K.S., Dzhemilev U.M. // *J. Organomet. Chem.*, 2017. – V. 832. – P. 12–17.
3. Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Ryazanov K.S., Dzhemilev U.M. // *J. Organomet. Chem.*, 2018. – V. 873. – P. 73–77.
4. Mellerup S.K., Wang S. // *Science China Materials*, 2018. – V. 61. – P. 1249–1256.
5. McFadden T.R., Fang Ch., Geib S.J., Merling E., Liu P., Curran D.P. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2017. – V. 139. – P. 1726–1729.
6. Khafizova L.O., Khusainova L.I., Tyumkina T.V., Popodko N.R., Dzhemilev U.M. // *Mendeleev Commun.*, 2018. – V. 28. – P. 577–578.

СИНТЕЗ (ПИРРОЛ-2-ИЛ)ВИНИЛСУЛЬФОНОВ НА ПЛАТФОРМЕ 2-(АЦИЛЭТИНИЛ)ПИРРОЛОВ

И.В. Салий, М.Д. Гоцко, Л.Н. Собенина

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН
664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, д. 1, saliy@iirioch.irk.ru

Производные пиррола, как известно, являются важными элементами многих биологических систем, таких как витамин В₁₂, пигменты желчи, хлорофилл, гемоглобин. Ацилэтинилпирролы, ставшие в последнее время легко доступными, благодаря недавно открытой реакции кросс-сочетания пирролов с ацилгалогенацетиленами в среде твердых оксидов и солей металлов [1], привлекают особое внимание химиков-синтетиков как высоко реакционноспособные носители пиррольного ядра. Наличие в их молекулах двух мощных реакционных центров – пиррольного ядра и активированной тройной связи, позволяет использовать данные соединения для синтеза различных гетероциклических сопряженных и конденсированных пиррольных систем [2].

Наши исследования показали, что ацилэтинилпирролы **1** реагируют с тозилметилизоцианидом в ацетонитриле в присутствии триэти-

ламина (кипячение, 120 ч), образуя с выходом 66–77% соответствующие пирролилвинилсульфоны **2**.

Следует отметить, что, согласно немногочисленным литературным данным, использование тозилметилизоцианида в качестве тозирующего агента соединений с кратной связью осуществляется только в системе I₂/ДМСО и сопровождается замещением алкенового протона в образующемся аддукте на атом иода [3].

Известно, что винилсульфоны [4] представляют большой интерес для органического синтеза и медицинской и химии. Полученный результат существенно дополняет информацию и о фундаментальных химических свойствах ацилэтинилпирролов, открывает новый эффективный синтетический подход к пирролилвинилсульфонам. Таким образом, сочетание в одной молекуле пиррольного ядра и винилсульфонового

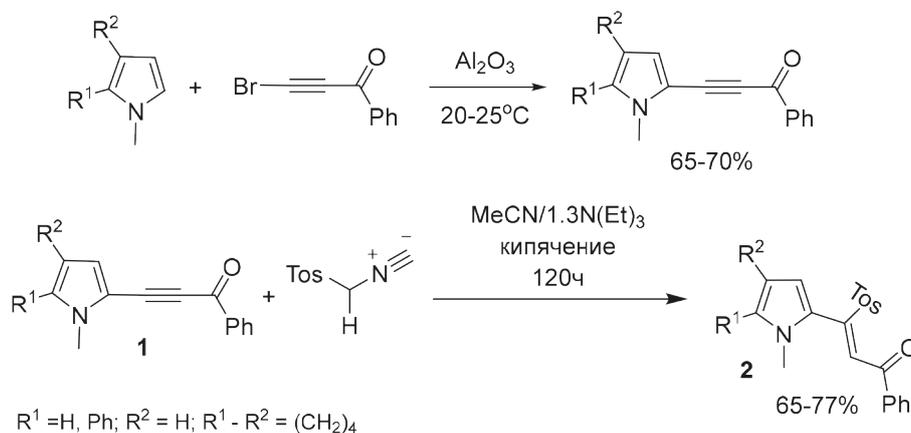


Схема 1.

фрагмента еще более усилит синтетическую значимость полученных нами соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ «Аспиранты» №20-33-90187.

Список литературы

1. Trofimov B.A Sobenina L.N. *Targets in Heterocyclic Systems*, 2009. 13. 119.
2. Sobenina L.N., Trofimov B.A. *Molecules*, 2020. 25. 2490.
3. Fang, Y., Luo, Z., & Xu, X. 2016. *RSC Advances*, 6, 59661.
4. Meadows D.C., Sanchez, T., Neamati N., North T.W., & Gervay-Hague, *J Bioorg. & Med. Chem.*, 2007. 15. 1127–1137.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 1-ОКСИПИРИДИНДИАЗОНИЙ КАМФОРАСУЛЬФОНАТОВ

А.Н. Санжиев, К.Д. Ерин, А.Ж. Касанова

Научный руководитель – д.х.н., руководитель НОЦ Н.М. Кижнера ТПУ, профессор Е.А. Краснокутская

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ans14@tpu.ru

Арендидазоний сульфонаты являются важными полупродуктами тонкого органического синтеза, которые способны вступать в различные реакции, например реакции кросс-сочетания [1], в реакции галогенирования и азидирования [2, 3] другие важные реакции, при этом они лишены недостатков классических солей диазония. Однако, в литературе практически нет упоминаний гетероарилдиазоний сульфонатов, в частности пиридиндиазоний сульфонатов. Это связано с электроноакцепторным влиянием азота цикла, который сильно снижает стабильность пиридиндиазоний катиона. Особо сильно это видно на примере 2- и 4-изомеров [4].

Одним из способов стабилизации пиридиндиазоний катиона является предварительное окисление азота цикла, что снижает его влияние на диазогруппу.

В данной работе мы поставили цель получить ряд пиридиндиазоний сульфонатов (трифлатов, тозилатов, камфорасульфонов) и исследовать их физико-химические свойства.

Ранее нами был получен ряд пиридиндиазоний тозилатов и трифлатов (схема 2).

Мы впервые показали аминопиридин-1-оксиды под действием системы $\text{HOSO}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{t-BuONO}/\text{AcOH}$ образуют соответствующие 1-оксидопиридиндиазоний камфорасульфонаты (схема 3).

Некоторые из соединений были выделены, и их структура была доказана современными физико-химическими методами анализа. Однако, часть не удалось выделить и их структуру мы доказывали опосредованно через реакцию иодирования. Параллельно, была изучена реакционная способность полученных 1-оксидопиридиндиазоний сульфонатов в реакциях нуклеофильного замещения (иодирование, азидирование).

Было показано, что полученные соли диазония способны вступать в реакции с вторичными аминами с образованием соответствующих триазенов (схема 5). Триазены представляют интерес в качестве латентных солей диазония [5], также они проявляют биологическую активность [6].

Таким образом, нами были впервые получены 1-оксидопиридин-2-, -3- и -4-диазоний камфорасульфонаты. Получены соответствующие азидо- и иодопиридин-1-оксиды и триазены.

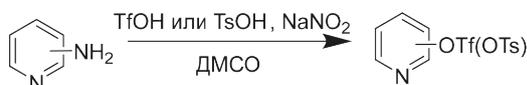


Схема 1.

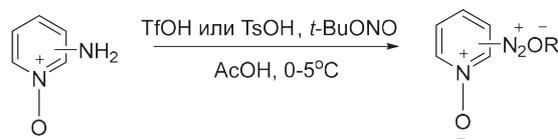


Схема 2.

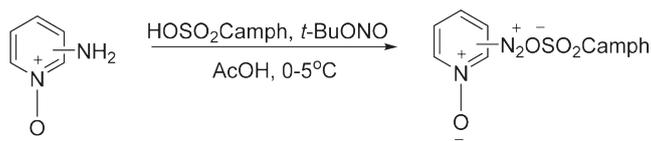


Схема 3.

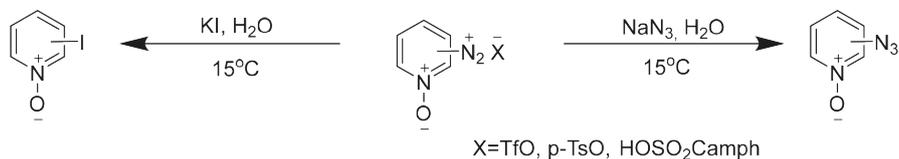


Схема 4.

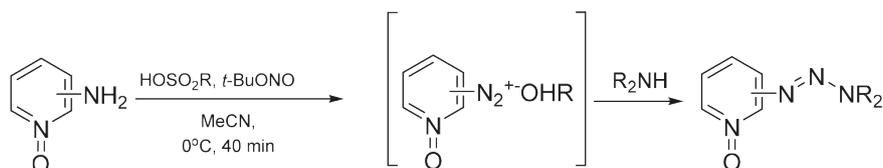


Схема 5.

Список литературы

1. Velikorodov A.V., Ionova V.A., Temirbulatova S.I., Suvorova M.A. // *Russ. J. Org. Chem.*, 2013. – Vol. 49. – №7. – P. 1007–1008.
2. Zarei A., Khazdooz L., Hajipour A.R., Aghaei H., Azizi G. // *Synthesis*, 2012. – Vol. 44. – №21. – P. 3353–3360.
3. Zarei A., Khazdooz L., Hajipour A.R., Rafiee F., Azizi G., Abrishami F. // *Tetrahedron Lett.*, 2012. – №53. – P. 406–408.
4. Kassanova A.Z. Krasnokutskaya E.A. Beisembai P.S. Filimonov V.D. // *Synthesis*, 2016. – Vol. 48. – №02. – P. 256–262.
5. Kiefer G., Riedel T., Dyson P.J., Scopelliti R., Severin K. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014. – 53. – P. 1–5.
6. Schotten Ch., Aldmairi A.H., Sagatov Ye., Shepherd M., Browne D.L. // *J. Flow Chem.*, 2016. – 6(3). – P. 218–225.

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ТРИС(ТРИФТОРАЦЕТАТА)ИОДА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В.А. Сафронов

Научный руководитель – д.х.н., проректор по науке, профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, ул. Ленина, 30, vsafronov94@mail.ru

Органические соединения поливалентного иода в последние два десятилетия получили широкое распространение в качестве реагентов для органического синтеза из-за их низкой токсичности, коммерческой доступности, высокой реакционной способности и стабильности в процессе синтеза [1]. Так, бис(трифторацетоксиидо)арены, являются одними из важнейших представителей этого класса, используемые как в качестве коммерчески доступных органических окислителей, так и прекурсоров для других органических соединений поливалентного иода [2].

Одна из методик синтеза бис(трифторацетоксиидо)аренов основана на окислении арилиодидов ArI с использованием неорганического окислителя Oxone® и трифторуксусной кислоты [3]. Недавно был предложен способ синтеза бис(трифторацетоксиидо)аренов с использованием соли трис(трифторацетата)иода, полученной окислением иода дымящей азотной кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и её ангидрида в инертной атмосфере [4].

Нами предлагается новый способ синтеза бис(трифторацетоксиидо)аренов с использованием системы I_2 -Oxone®, включающий в себя

получение трис(трифторацетата)иода *in situ* и его последующую реакцию с ароматическими углеводородами с образованием производных I^{3+} (схема 1). Использование Oxone®, как экологически безопасного окислителя является принципиальной особенностью предлагаемого нами метода.

Данный синтетический подход позволяет синтезировать бис(трифторацетокси)арены с различными заместителями в ароматическом кольце.

Новый способ выгодно отличается от выше описанного – экологичностью, доступностью и

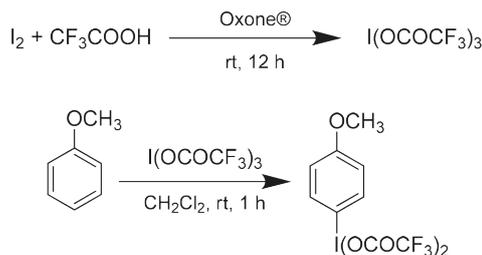


Схема 1.

простотой аппаратного исполнения. Этот подход открывает новые горизонты использования Oxone® в синтезе соединений поливалентного иода.

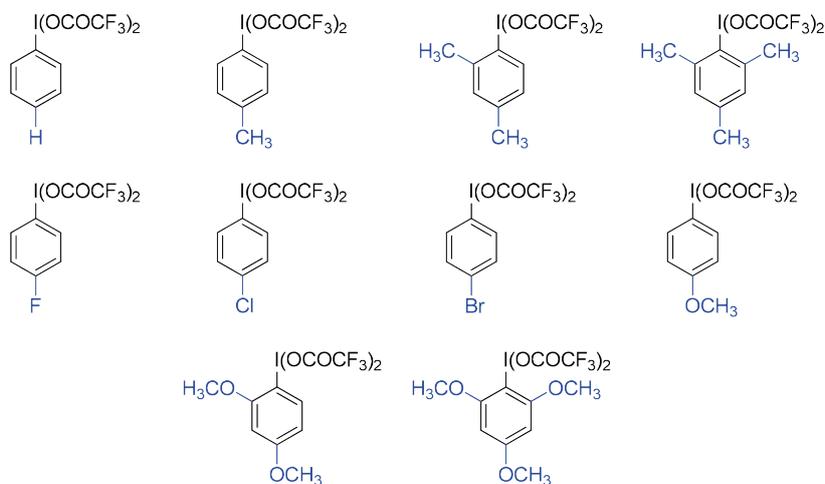


Схема 2.

Список литературы

1. Flores A., Cots E., Borges J., Muñiz K. // *Adv. Synth. Catal.*, 2019. 361. 2.
2. Yoshimura A., Zhdankin V.V. // *Chem. Rev.*, 2016. 116. 5. 3339.
3. Zagulyaeva A.A., Yusubov M.S., Zhdankin V.V. // *J. Org. Chem.*, 2010. 75. 2119-2122.
4. Hokamp T. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018. 57. 8306–8309.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ C_5 НА МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ ASM

Д.В. Серебренников¹, Г.М. Баширова², М.Р. Аглиуллин^{1,2}
 Научный руководитель – д.х.н. Н.Г. Григорьева^{1,2}

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
 450075, Россия, г. Уфа, просп. Октября, 141, d25c25@yandex.ru

²ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет
 450062, Россия, г. Уфа, ул. Первомайская, 14

Олигомеризация легких олефинов в топливо и химические вещества исследуется и коммерчески практикуется в течение многих лет. Технология олигомеризации легких алкенов посредством кислотного катализа восходит к процессу,

разработанного Universal Oil Products (UOP) в 1930-х годах для превращения смесей пропена и бутена над фосфорной кислотой на носителе в изоолефины бензинового ряда. Из-за некоторых недостатков катализатора UOP (короткий срок

службы, унос кислоты, коррозия оборудования) были исследованы другие твердые кислотные катализаторы, такие как цеолиты. Развитие цеолитного катализа привело к появлению процесса MOGD (Mobil Olefin для бензина и дистиллята), в котором легкие олефины преобразуются в бензин и дизельное топливо с использованием цеолита ZSM-5 в качестве катализатора.

Аморфные алюмосиликаты используются как твердые кислотные катализаторы в олигомеризации олефинов уже много лет. Известно, что катализаторы на основе аморфного алюмосиликата приводят к образованию сильно разветвленных продуктов, и, следовательно, олигомеризация с их использованием приводит к продукту с хорошими октановыми свойствами бензина и реактивному топливу с хорошими низкотемпературными свойствами [1].

Олигомеризация олефинов C_5 – C_6 легкого бензина каткрекинга представляет собой вариант увеличения производства среднего дистиллята [2] или снижения давления насыщенных паров прямогонного бензина [3].

Цель данной работы – разработка эффективного гетерогенно-каталитического способа олигомеризации олефинов C_5 под действием новых каталитических систем на основе алюмосиликатов с мезопористой структурой [4].

В работе использовали аморфные мезопористые алюмосиликаты ASM с мольным соотношением $SiO_2/Al_2O_3=40$ и 100 и микропористый цеолит Beta в H-форме ($SiO_2/Al_2O_3=40$).

Установлено, что под действием алюмосиликатов протекает изомеризация и олигомеризация пент-1-ена. В составе изомеров идентифицированы цис- и транс-пент-2-ены, которые образуются уже при комнатной температуре. Пентены превращаются в олигомеры с числом мономерных звеньев $n=2$ – 6 начиная со $150^\circ C$.

Список литературы

1. De Klerk A. // *Energy Fuels*, 2006. – V. 20. – №5. – P. 1799–1805.
2. Bellussi G., Mizia F., Calemma V., Pollesel P., Millini R. // *Microp. Mesop. Mater.*, 2012. – V. 164. – P. 127–134.
3. Schmidt R., Welch M.B., Randolph B.B. // *Energy Fuels*, 2008. – V. 22. – P. 1148–1155.
4. Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubennov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'eva N.G., Paukshtis E.A., Kutevov B.I. // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. – V. 230. – P.118–127.

Изоамилены гораздо более активны, чем пент-1-ен: они легко димеризуются при $60^\circ C$.

Мезопористый алюмосиликат ASM-40 активнее, чем микропористый цеолит H-Beta: при $150^\circ C$, 10 % мас. катализатора конверсия пент-1-ена на ASM составляет 99%, на H-Beta – 90%. Селективность образования олигомеров на ASM так же выше – на H-Beta при данных условиях преобладает изомеризация пент-1-ена. ASM-40 проявил высокую активность и в олигомеризации изоамиленов: при $80^\circ C$ конверсия составила 93%, селективность по олигомерам $n \geq 3$ – 18%, димерам – 53%, продуктам крекинга и олигомерам продуктов крекинга – 21%.

Увеличение мольного отношения SiO_2/Al_2O_3 алюмосиликата приводит к уменьшению степени превращения пент-1-ена и изоамиленов и увеличению выхода димеров, что обусловлено меньшей кислотностью образца ASM-80 по сравнению с образцом ASM-40.

При изучении стабильности катализаторов на основе кристаллического и аморфного алюмосиликатов выявлено, что быстрее всего происходит дезактивация микропористого цеолита H-Beta, который теряет активность уже после 1-го цикла реакции. Мезопористый алюмосиликат ASM-40 оказался наиболее стабильным: сохраняет активность в течение четырех циклов реакции.

Работа выполнена в рамках госзадания №АААА-А19-119022290006-2 по теме «Цеолитные материалы различного структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов» и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90120.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ГЕЛЕЙ ДЛЯ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ПЛАСТА НА ОСНОВЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

М.А. Силин, Л.А. Магадова, Д.Н. Малкин, П.К. Крисанова, А.А. Филатов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Л.А. Магадова

ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»

119991, Россия, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, com@gubkin.ru

В качестве альтернативы традиционным полимерным жидкостям гидравлического разрыва пласта (ГРП) все чаще рассматривают составы на основе вязкоупругих поверхностно-активных веществ (ВУПАВ). Под системами ВУПАВ понимают водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые способны образовывать трехмерную сетку топологических зацеплений, состоящую из длинных цилиндрических мицелл, чем и обосновываются вязкоупругие свойства раствора. В растворах ВУПАВ наблюдается преобладание упругих свойств над вязкостными, за счет чего составы характеризуются необходимыми песконесущей и пескоудерживающей способностями даже при относительно низких значениях вязкости. Низкие значения вязкости композиций ВУПАВ, в сравнении со сшитыми полимерными гелями, позволяют транспортировать проппант глубже в пласт. Характерная способность разрушаться при контакте с углеводородами обеспечивает практически полную проводимость проппантной пачки после проведения ГРП. Однако применение ВУПАВ ограничено в связи с их низкой термостабильностью и высокими рабочими

концентрациями, что делает актуальным вопрос модифицирования этих систем [1].

Для исследования выбран цвиттер-ионный ПАВ, относящийся к классу карбоксибетайнов марки «Нефтенол-ВУПАВ». Рассмотрены реологические свойства смешанных систем ВУПАВ и метилцеллюлозы (МЦ), выбор которой основан на возможности образования ассоциатов между молекулами ПАВ и полимера [2]. Также рассматривались системы с добавкой хлорида алюминия, который, предположительно, может образовывать комплексные соединения с карбоксибетайном. Исследования проводились на вискозиметре ротационного типа «НРНТ М5600 Grace Instrument Rheometr» при нормальных и повышенных температурах. Результаты представлены на рисунке 1.

Из полученных результатов видно, что добавление МЦ способствует росту вязкости в диапазоне 25–40 °С и сохранению ее на высоком уровне вплоть до 60 °С. Также значения вязкости смешанных систем ПАВ-полимер значительно выше вязкости индивидуальных компонентов, что можно объяснить возможностью образования ассоциатов ПАВ-полимер. Необходимо

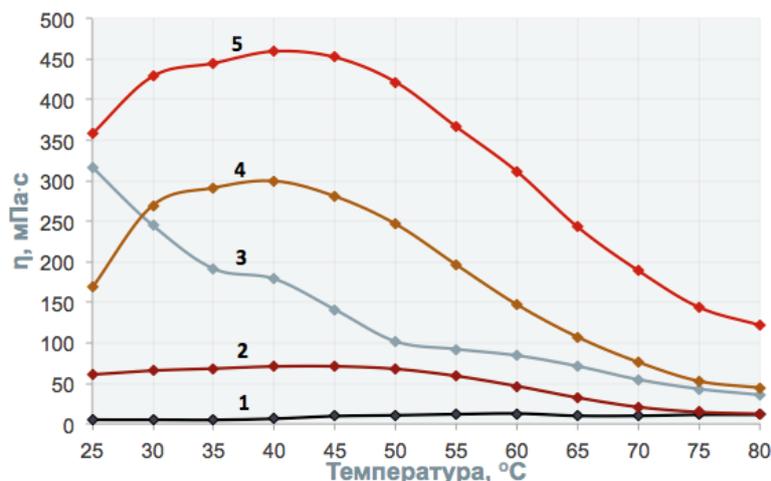


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости исследуемых систем от температуры при 100 с^{-1}
1 – 0,2% МЦ; 2 – 2% ВУПАВ; 3 – 2% ВУПАВ+0,5% AlCl₃; 4 – 2% ВУПАВ+0,2% МЦ;
5 – 2% ВУПАВ+0,5% AlCl₃+0,2% МЦ. Вода остальное

учесть, что растворимость МЦ падает с увеличением температуры, вследствие чего из раствора осаждаются микрочастицы полимера, на которых могут адсорбироваться молекулы ПАВ, за счет чего упрочняется структура мицелл. В системе из трех компонентов синергетические эффекты проявляются сильнее. $AlCl_3$ является источником катионов Al^{3+} , которые уменьшают электростатическое отталкивание между голов-

ными группами ПАВ, а также, возможно, образуют с ПАВ комплексные соединения, чем и упрочняют систему.

Из вышесказанного можно сделать вывод о перспективности использования полимеров в качестве термостабилизирующей добавки в сочетании с солями поливалентных металлов. Дальнейшие исследования будут направлены на детальное изучение данных систем.

Список литературы

1. Холмберг К., Сумм Б.Д. *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах*. – М.: Лаборатория знаний, 2020. – 531 с.
2. Филиппова О.Е. и др. *Свойства жидкости для гидроразрыва пласта на основе вязкоупругого поверхностно-активного вещества и полисахарида // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса, 2017. – №6. – С. 73–79.*

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Ni/NHC КАК АЛЬТЕРНАТИВА ПАЛЛАДИЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ В РЕАКЦИЯХ СН-АРИЛИРОВАНИЯ α -АРИЛКЕТОНОВ

С.Б. Солиев, К.Е. Шепеленко, О.А. Старовойтова, А.В. Астахов
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.М. Чернышев

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова
346428, Россия, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

α -Арилкетоны широко используются в качестве реагентов в органическом синтезе и фармацевтической промышленности, а также являются структурными фрагментами многих природных соединений [1]. Одним из наиболее эффективных подходов к синтезу этих соединений является альфа-арилирование кетонов [2]. Первоначально для катализа арилирования кетонов использовались комплексы палладия с различными лигандами [2, 3]. В качестве перспективных лигандов наиболее перспективными являются N-гетероциклические карбены, которые образуют стабильные комплексы с переходными металлами и обладают низкой токсичностью по сравнению с фосфиновыми лигандами. В качестве альтернативы дорогостоящих палладиевых катализаторов большой интерес представляют никелевые комплексы [4]. В данном докладе представлены результаты исследований катализа реакций арилирования кетонов комплексами Ni/NHC, генерируемыми *in situ* из доступных и стабильных соединений никеля, проведено сравнение никелевых катализаторов с аналогичными системами на основе палладия [5].

В качестве модельных реакций исследовали арилирование пропиофенона **1a** и ацетофенона **1c** с хлорбензолом. Наилучшую каталитическую активность продемонстрировали комплексы с NHC-лигандами **IPr**, **IPr*^{OMe}**. В качестве NHC-пролигандов использовали имидазолиевые соли **IPr×HCl** и **IPr*^{OMe}×HCl**.

Системы на основе *in situ* генерируемых комплексов Pd/NHC более целесообразно использовать для катализа реакций арилирования ацетофенона и др. кетонов, склонных к кротоновой конденсации в присутствии сильных оснований. На основе экспериментов по оптимизации состава каталитической системы и условий реакции для арилирования ацетофенона и аналогичных соединений предложено использовать условия – Pd(OAc)₂ (0,1 мол. %), IPr*^{OMe}×HCl (0,2 мол. %), нагревание при 110 °C в течение 24 ч. Системы на основе *in situ* генерируемых комплексов Ni/NHC целесообразно применять при арилировании пропиофенона и других кетонов, мало склонных к кротоновой конденсации. В качестве оптимальных выбраны следующие условия – NiCl₂Py₂ (5 мол. %), IPr×HCl (10 мол. %), нагревание при 110 °C в

течение 24 ч. Эффективность предложенных каталитических систем была дополнительно исследована на примере реакций арилирования различных кетонов **1a–d** арилхлоридами **2a–c**.

Целевые продукты **3a–k** образуются с высокими выходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (19-73-20085).

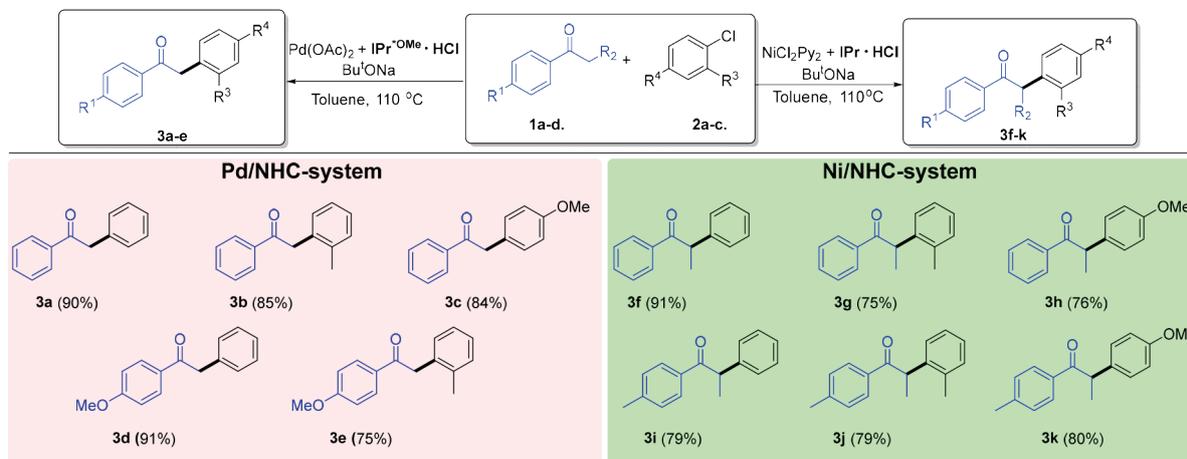


Схема 1.

Список литературы

1. Potukuchi H.K.; Spork A.P.; Donohoe T.J. Palladium-catalyzed α -arylation of carbonyls in the de novo synthesis of aromatic heterocycles *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2015. – 13. – P. 4367. doi: 10.1039/C5OB00055F.
2. Culkin D.A.; Hartwig J.F. Palladium-Catalyzed α -Arylation of Carbonyl Compounds and Nitriles *Accounts of Chemical Research*, 2003. – 36. – P. 234. doi: 10.1021/ar0201106.
3. Navarro O., Marion N., Scott N.M., González J., Amoroso D., Bell A., Nolan S. P. Synthesis of novel (NHC)Pd(acac)Cl complexes (acac=acetylacetonate) and their activity in cross-coupling reactions *Tetrahedron*, 2005. – 61. – P. 9716. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.06.081>.
4. S.B. Soliev, A.V. Astakhov, D.V. Pasyukov, V.M. Chernyshev. Nickel(II) N-heterocyclic carbene complexes as efficient catalysts for the Suzuki-Miyaura reaction // *Russ. Chem. Bull*, 2020. – Vol. 69. – Issue 4. – P. 683–690. doi: [10.1007/s11172-020-2818-3](https://doi.org/10.1007/s11172-020-2818-3)
5. K.E. Shepelenko, S.B. Soliev, A.S. Galushko, V.M. Chernyshev, V.P. Ananikov. Different effects of metal-NHC bond cleavage on the Pd/NHC and Ni/NHC catalyzed α -arylation of ketones with aryl halides // *Inorg. Chem. Front.*, 2021. doi: [10.1039/D0QI01411G](https://doi.org/10.1039/D0QI01411G).

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА α -АМИНОКИСЛОТ

Н.В. Столетова, А.Д. Мощенков, А.Ф. Смольяков, З.Т. Гугкаева,
Т.Ф. Савельева, Д. Катаев, В.И. Малеев, В.А. Ларионов
Научные руководители – д.х.н. В.И. Малеев; к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов
Институт элементорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28, stoletovanv@gmail.com

Аминокислоты, являющиеся строительными фрагментами для белков и пептидов, имеют широкую область применения: в катализе, в синтезе биологически активных соединений, при модификации антибиотиков и белков. Значительная востребованность аминокислот в энантиомерно-чистой форме делают задачу их получения особенно актуальной. Поэтому целью работы стала разработка новых методов синтеза энантиомерно обогащённых α -аминокислот небелковой природы с применением радикальной химии [1].

Так, был разработан эффективный асимметрический метод синтеза небелковых α -аминокислот с γ -третичными и четвертичными углеродными центрами. Он основан на радикальной реакции присоединения алкенов к двойной связи хирального дегидроаланинового комплекса Ni(II), катализируемой ацетилацетонатом железа(III) [2]. Были получены диастереомерные комплексы никеля(II) (18 примеров) с соотношением $dr > 20:1$ и с выходами 42–92%. Было продемонстрировано, что широкий набор функциональных групп был устойчив в соответствующих никелевых производных α -аминокислот. Наконец, целевые неприродные α -аминокислоты (аналог лейцина и фосфинотрицин) были выделены после разложения в кислой среде полу-

ченных комплексов никеля(II) с выходами 78% и 83% и с высокой (>99%) энантиоселективностью.

Кроме того, был разработан метод получения перфторалкилсодержащих α -аминокислот. Такие аминокислоты привлекают широкое внимание из-за своих уникальных свойств, обусловленных наличием атомов фтора. Они были получены радикальной реакцией перфторалкилирования, в которой в качестве инициатора использовался 4-цианопиридинборонный радикал, получающийся *in situ* из 4-цианопиридина и бис(пинаколато)диборона. Образовавшийся радикал генерирует радикал из перфторалкилидов, который затем присоединяется к двойной связи хирального дегидроаланинового комплекса Ni(II) [3]. Были получены диастереомерные комплексы никеля(II) (7 примеров) с выходами 46–70% и со значениями dr в интервале (dr 3,1 : 1 \rightarrow 20 : 1). Более того, была выделена целевая неприродная α -аминокислота (фторсодержащий аналог лейцина) с выходом 81% и с высокой энантиоселективностью (>99%) после разложения полученного комплекса никеля(II) в кислой среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ, проекты № 19-33-90106 и 20-03-00783.

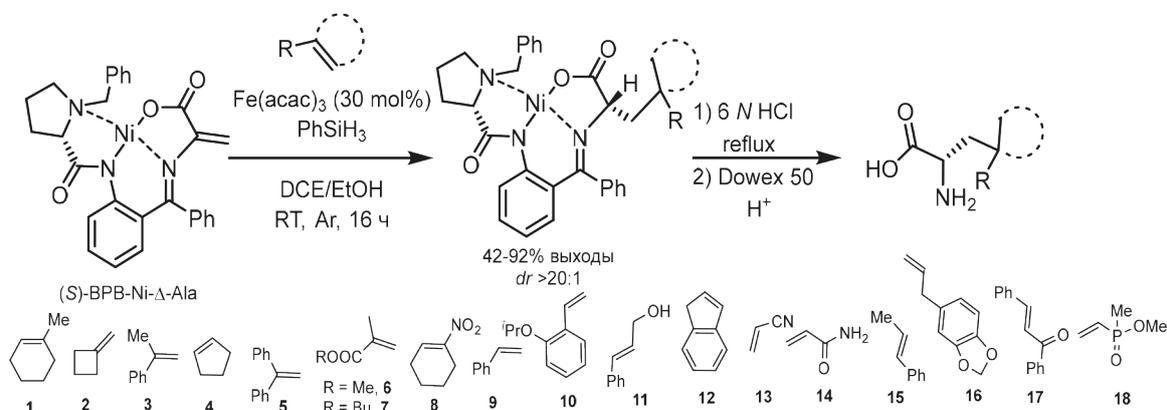


Схема 1. Радикальная реакция сочетания

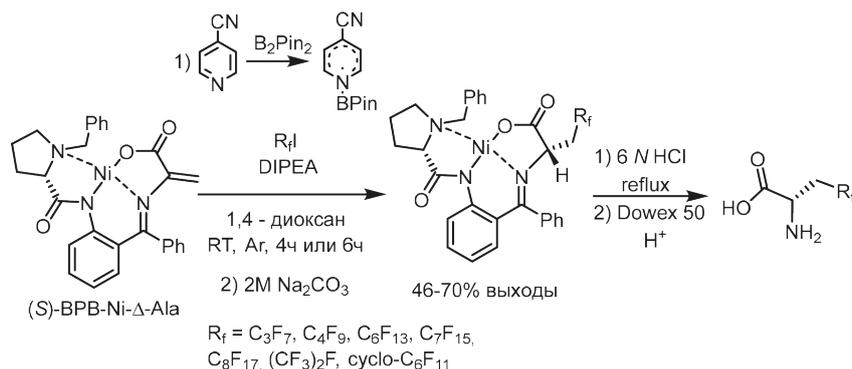


Схема 2. Радиальная реакция перфторалкилирования

Список литературы

1. Ларионов В.А., Столетова Н.В., Малеев В.И. // *Adv. Synth. Catal.*, 2020. – Т. 362. – №20. – С. 4325–4367.
2. Ларионов В.А., Столетова Н.В., Ковалев В.И., Смольяков А.Ф., Савельева Т.Ф., Малеев В.И. // *Org. Chem. Front.*, 2019. – Т. 6. – №8. – С. 1094–1099.
3. Столетова Н.В., Мощенков А.Д., Смольяков А.Ф., Гужаева З.Т., Малеев В.И., Катаев Д., Ларионов В.А. // *Helv. Chim. Acta.*, 2021. – Т. 104. – №1. – e2000193.

ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТРИТИКОНА А/В НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТА ФИТОПАТОГЕННОГО ГРИБА *Pyrenophora tritici-repentis*

М.П. Стукалова^{1,2}, А.Н. Федоров², Л.М. Попова¹

Научные руководители – к.х.н., м.н.с. А.Н. Федоров; д.х.н., профессор Л.М. Попова

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

²Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений
196608, Россия, г. Санкт-Петербург, г. Пушкин, ш. Подбельского, д. 3, toamasha18@gmail.com

Фитопатогенный гриб *Pyrenophora tritici-repentis* способен продуцировать широкий спектр биологически активных вторичных метаболитов различных классов – антрахиноны, макролактоны, гамма-лактамы [1]. Тритиконы из семейства спиростафилотрихинов продуцируемые данным грибом представляют практическую ценность как возможные прообразы новых гербицидных соединений. Некоторые представители этого ряда обладают существенной фитотоксической активностью, в частности, тритиконы А/В **1a,b** вызывают светочувствительный некроз на листьях пшеницы [2]. Данные вещества существуют в форме двух диастереомеров способных к взаимопревращению за счет ретро-альдольной перегруппировки (схема 1).

Разработка новых гербицидов на основе этих соединений осложняется их низким вы-

ходом из культур грибов-продуцентов. Так, наиболее продуктивный по выходу тритиконов А/В штамм *P. tritici-repentis* Вол4 при культивировании на среде Люка позволяет получить соединения **1a,b** с титром лишь 30 мг/л. Кроме того из литературы известна нестабильность тритиконов А/В при взаимодействии с силикагелем и температуре выше 35 °С [3]. Они также неустойчивы в процессе экстракции и непригодны для длительного хранения, что осложняет их наработку в большом количестве. Наряду с этими метаболитами *P. tritici-repentis* продуцирует более стабильные родственные гамма-лактамы тритиконы С/Д **2a,b**, которые обладают слабой фитотоксической активностью, но образуются с более высоким титром (100 мг/л).

Соединения **1a,b** можно рассматривать как потенциальные продукты окисления **2a,b**, что

в свою очередь открывает путь к их полусинтетическому получению. Цель работы заключалась в поиске метода селективного превращения тритиконов C/D **2a,b** в тритиконы A/B **1a,b**. Исходные тритиконы C/D в виде смеси диастереомеров выделяли из экстрактов *P. tritici-repentis* методом колоночной хроматографии. В качестве окислителей использовались соединения переходных металлов, а также активированный ДМСО.

В ряду использованных реагентов оксид марганца(IV) и манганат бария практически не окисляли соединения **2a,b**. Применение трехкратного избытка хлорхромата пиридиния и пиридиний дихромата обеспечивает высокую кон-

версию исходного спирта, однако необходимость очистки от соединений хрома снижает выход до 20%. Окисление при помощи ДМСО активированного N,N'-дициклогексилкарбодиимидом дает меньшие значения конверсии тритикона C/D, но за счет более простой очистки выход конечного продукта достигает 30%. Строение соединений **1-2a,b** подтверждено с помощью ЯМР ¹H спектроскопии.

Дальнейшие исследования будут посвящены оптимизации описанных выше методик окисления и получению более стабильных аналогов тритиконов A/B с выраженной фитотоксической активностью.

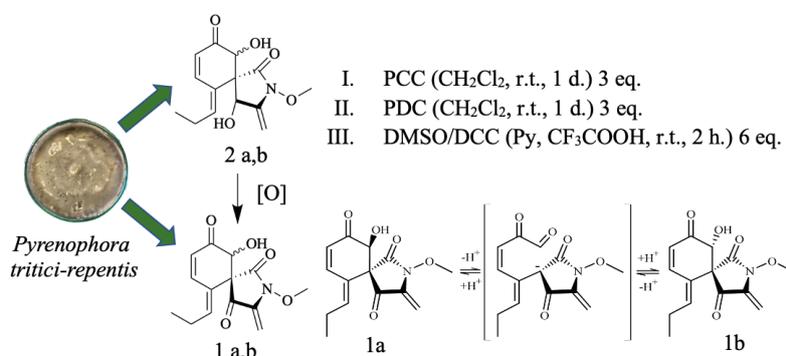


Схема 1. Получение диастереомерных спиростафилотрихинов **1a,b**

Список литературы

1. Kenfield, D. // *Triticone a: a novel bioactive lactam with potential as a molecular probe. Biochem Biophys Res Commun.*, 1988. – №157. – P. 174–182.
2. Rawlinson C. // *The identification and deletion of the polyketide synthase-nonribosomal peptide synthase gene responsible for the production of the phytotoxic triticone A/B in the wheat fungal pathogen Pyrenophora tritici-repentis. Environmental Microbiology*, 2019. – 21 (12). – P. 4875–4886.
3. Hallock Y.F. // *Triticones, spirocyclic lactams from the fungal plant pathogen Drechslera tritici-repentis. J Nat Prod.*, 1993. – №56. – P. 747–754.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОЛЕКУЛЫ ХИНИНА

А.М. Толеш, А.Р. Жасымбекова, О.А. Нуркенов, А.С. Мажитов
 Научный руководитель – к.х.н., ассоциированный профессор, профессор
 кафедры органической химии и полимеров Г.К. Мукушева

НАО «Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова»
 100024, Казахстан, г.Караганда, ул. Университетская 28, mukusheva1977@list.ru

С целью исследования реакционной способности молекулы хинина проведено изучение зарядовых, орбитальных и энергетических пара-

метров полуэмпирическими методами квантовой химии AM1 и PM6.

Квантовохимические полуэмпирические вычисления проводили при помощи программы

МОРАС 2009 с использованием модифицированного пренебрежения двухатомным перекрытием MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) в параметризации MNDO-AM1 (Austin Model 1) и MNDO-PM6 (Parametric Method 6).

Электронная структура и геометрия молекулярных систем рассчитаны квантово-химическим методом молекулярных орбиталей самосогласованного поля Хартри-Фока в полуэмпирических приближениях с полной оптимизацией геометрии.

Основные полуэмпирические расчеты, проведенные в данной работе, в параметризации PM6 осуществлялись с использованием программных пакетов МОРАС 2009.

Результаты квантово-химических расчетов энергетических характеристик свидетельствуют о термодинамической стабильности данной молекулы (таблица 1).

Исходя из полученных значений граничных молекулярных орбиталей (таблица 1) можно

предположить, что в целом молекула проявляет электрофильные свойства. Для определения реакционных центров в молекуле хинина произведен расчет распределения заряда по Малликену на неводородных атомах полуэмпирическим методом RHF в параметризации PM6 и AM1 (рисунк 1).

Исходя из представленных данных можно прогнозировать, что реакционными центрами для атаки нуклеофильных реагентов будут являться атомы C1 и C11, что вероятно связано с соседним расположением атомов кислорода метокси- и гидроксигрупп.

Таким образом нами впервые исследованы квантово-химические расчеты молекулы алкалоида хинина.

Работа выполнена в рамках проекта № AP08855433 по грантовому финансированию Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Таблица 1. Термодинамические параметры молекулы хинина

Метод	Полная энергия, эВ	Теплота образования, кДж	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
PM6	-3716,57	-102,11	-8,549	-0,490
AM1	-3944,59	-33,63	-8,619	-0,302

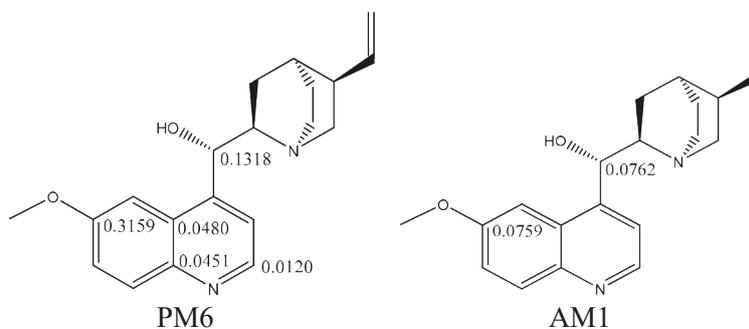


Рис. 1. Распределение парциальных зарядов на неводородных атомах в молекуле хинина

КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПАЛЛАДИЕМ АРИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

М.А. Топчий, С.А. Ржевский, В.Н. Богачев, М.С. Нечаев, А.Ф. Асаченко, М.С. Нечаев
Научный руководитель – д.х.н. А.Ф. Асаченко

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991, Россия, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, tahtorchiy@ips.ac.ru*

Катализируемые палладием или медью реакции кросс-сочетания являются современными и эффективными подходами к созданию С–О

связей [1–7]. Известны примеры успешного применения подходов «зеленой химии» [8–11].

Однако, методология реакций C-O кросс-сочетания «на сухую» на данный момент не известна.

В нашей работе мы исследовали различные Pd-фосфиновые каталитические системы, среди которых наибольшую активность проявил t-BuBrettPhos. Показано, что наибольшего выхода (88 %) удается достичь при использовании

2 экв. Cs₂CO₃ и соотношении 1:2 Pd₂(dba)₃ к загрузке фосфинового лиганда при 110 °С. Эти условия мы использовали на широком круге субстратов.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 17–13–01076.

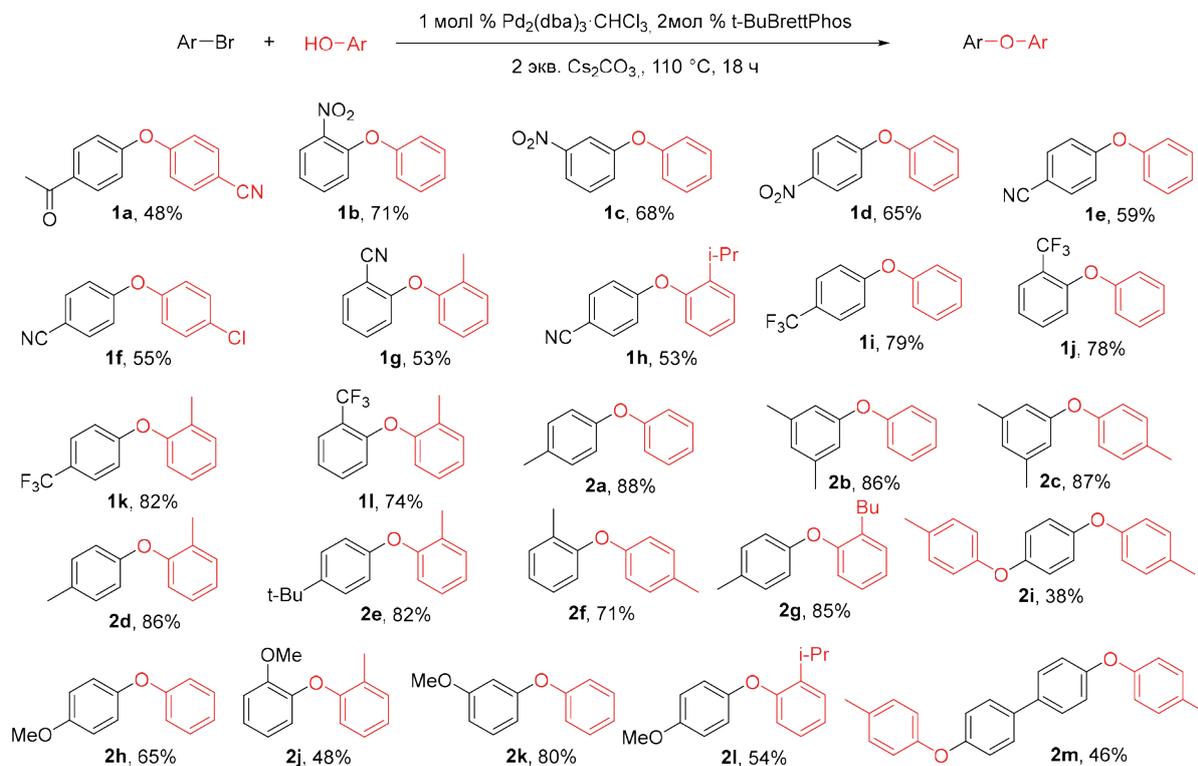


Схема 1.

Список литературы

1. Wolfe J.P., Wagaw S., Marcoux J.F., Buchwald S.L. Rational development of practical catalysts for aromatic carbon-nitrogen bond formation // *Accounts Chem. Res.*, 1998. – V. 31. – P. 805–818.
2. Hartwig J.F. Transition metal catalyzed synthesis of arylamines and aryl ethers from aryl halides and triflates: Scope and mechanism // *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 1998. – V. 37. – P. 2046–2067.
3. Yang B.H., Buchwald S.L. Palladium-catalyzed amination of aryl halides and sulfonates // *Journal of Organometallic Chemistry*, 1999. – V. 576. – P. 125–146.
4. Prim D., Campagne J.M., Joseph D., Andrioletti B. Palladium-catalyzed reactions of aryl halides with soft, non-organometallic nucleophiles // *Tetrahedron*, 2002. – V. 58. – P. 2041–2075.
5. Muci A.R., Buchwald S.L. Practical palladium catalysts for C–N and C–O bond formation // *Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide* / Miyaura N. – Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2002. – P. 131–209.
6. Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. Copper in cross-coupling reactions – The post-Ullmann chemistry // *Coord. Chem. Rev.*, 2004. – V. 248. – P. 2337–2364.
7. Bedford R.B., Cazin C.S.J., Holder D. The development of palladium catalysts for C–C and C-heteroatom bond forming reactions of aryl chloride substrates // *Coord. Chem. Rev.*, 2004. – V. 248. – P. 2283–2321.
8. Topchiy M.A., Asachenko A.F., Nechaev M.S. Solvent-Free Buchwald-Hartwig Reaction of Aryl and Heteroaryl Halides with Secondary Amines // *European Journal of Organic Chemistry*, 2014. – V. 2014. – P. 3319–3322.
9. Asachenko A.F., Sorochkina K.R., Dzheva-

- kov P.B., Topchiy M.A., Nechaev M.S. Suzuki-Miyaura Cross-Coupling under Solvent-Free Conditions // Adv. Synth. Catal., 2013. – V. 355. – P. 3553–3557.*
10. *Liang Y., Xie Y.X., Li J.H. Modified palladium-catalyzed sonogashira cross-coupling reactions under copper-, amine-, and solvent-free conditions // J. Org. Chem., 2006. – V. 71. – P. 379–381.*
11. *Gribanov P.S., Golenko Y.D., Topchiy M.A., Minaeva L.I., Asachenko A.F., Nechaev M.S. Stannylation of Aryl Halides, Stille Cross-Coupling, and One-Pot, Two-Step Stannylation/Stille Cross-Coupling Reactions under Solvent-Free Conditions // European Journal of Organic Chemistry, 2018. – V. 2018. – P. 120–125.*

ПЛАЗМОН-ИНИЦИИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ С–С ГОМОСОЧЕТАНИЯ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

А.Е. Тулупов, Н.С. Антонкин, Ю.А. Власенко, А.А. Иванов
 Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, TulupovAE20@yandex.ru

Поверхностный плазмонный резонанс – это явление, при котором на поверхности металла возникают колебания электронов, вызванные электромагнитной волной на его резонансной частоте. Впервые это явление было описано в 1988 году [1], однако изучение природы данного явления и его влияния на пути протекания химических реакции исследуются до сих пор [2, 3].

Несмотря на неоднозначность природы поверхностного плазмонного резонанса, это явление уже находит свое применение в синтетической органической химии, например, в реакциях кросс-сочетания [4], полимеризации [5] и окисления [6]. В качестве источников плазмонного резонанса применяют наноразмерные структуры таких металлов, как палладий, золото и серебро [7].

Образование С–С связей является одним из ключевых превращений в органическом синтезе – реакции Ульмана, Сузуки-Мияуры, Хека, Соногашира, Стилле и Хиямы. Данные реакции предполагают использование переходных металлов, включая Pd, Rh, Cu, Fe, Ni и Co в качестве катализаторов при повышенных температурах [8, 9]. Переход к альтернативным методам активации органических молекул может позво-

лить открыть новые грани одной из главных реакций в органическом синтезе [10].

Ранние работы нашей научной группы показали, что плазмонный резонанс в качестве «катализатора» может приводить к более селективному разложению диарилиодониевых солей в сравнении с распространенным термическим разложением [11]. Концепция, показанная в упомянутом исследовании, получила свое продолжение в данной работе по селективному разложению диарилиодониевых солей в условиях плазмонного катализа (схема 1).

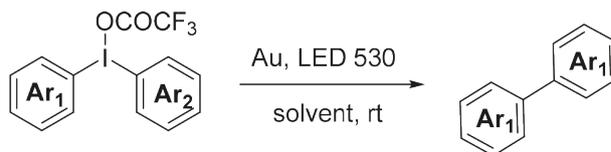


Схема 1. Схема плазмон-инициируемого С–С гомосочетания

Таким образом, нами показана принципиальная возможность протекания плазмон-катализируемого разложения диарилиодониевых солей в мягких условиях с образованием биариллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-20066-П.

Список литературы

1. *Zilles K., Armstrong E., Schleicher A., Anat Embryol., 1988. 179. 173–179.*
2. *Dubi Y., Sivan Y., Light-Sci. Appl., 2019. 8. 1. 1–8.*
3. *Tesema T.E., Kafle B., Habteyes T.G., J. Phys. Chem. C., 2019. 123. 14. 8469–8483.*

4. Wang F., Li C., Chen H., Jiang R., Sun L., Li Q., Wang J., Yu J.C., Yan C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013. 15. 135. 5588–5601.
5. Erzina M., Guselnikova O., Postnikov P., Elashnikov R., Kolska Z., Miliutina E., Švorčík V., Lyutakov O., *Adv. Mat. Int.*, 2018. 5. 22. 1801042.
6. Hao L., Feng Q., Zhiping Y., Cui X., Wang J., Zhang L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2017. 139. 9. 3513–3521.
7. Hou W., Cronin S.B., *Adv. Func. Mat.*, 2013. 23. 13. 1612–1619.
8. Han F., *Chem. Soc. Rev.*, 2013. 42. 5270–5298.
9. Yue G., Lei K., Hirao H., Zhou J., *Angew. Chem.*, 2015. 54. 6531–6535.
10. Jiang H., Xu J., Zhang S., Cheng H., Zang C., Bian F., *Catal. Sci. Technol.*, 2021. 11. 219–229.
11. Miliutina E., Guselnikova O.A., Soldstova N.S., Postnikov P.S., Bainova P., Elashnikov R., Fitl P., Kurten T., Yusubov M.S., Švorčík V., Valiev R.R., Chehimi M.M., Lyutakov O., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020. 11. 14. 5770–5776.

МИКРОСИЛИКУМ – КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ АНТРАЦЕНА

С. Тянах, А. Тусипхан, А.А. Амангелди, М.А. Килыбай
 Научный руководитель – д.х.н., профессор М.И. Байкенов,

Карагандинский университет имени Е.А. Букетова
 100028, Республика Казахстан, г. Караганда, saika_8989@mail.ru

В настоящее время в качестве гидрирующего компонента в процессах гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков, продуктов ожижения угля, первичной каменноугольной смолы (ПКС) и каменноугольной смолы, используют металлы VIII группы периодической системы (никель, кобальт, железо). Кислотный компонент, который отвечает за протекание реакции крекинга изомеризации использует цеолиты [1, 2]. Последнее время начал активно развиваться новый подход к переработке тяжелого углеводородного сырья – наногетерогенный катализ.

Целью нашей работы является получение нанесенного нанокатализатора методом пропитки, раствором соли нитрата никеля на микросиликум и тестирование полученных образцов на способность их гидрировать, изомеризировать и крекировать модельный органический объект антрацен.

В качестве носителя использовали микросиликум, который является побочным продуктом Карагандинского кремнивого завода ТОО «Тау - Ken.temir». Индивидуальный химический состав микросиликума представлен в таблице 1.

Нанесенный катализатор получали методом мокрой пропитки 5% раствором соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на микросиликум. Пропитанный раствором соли никеля микросиликум выдерживали в течение 2 часов при температуре 80–90 °С, высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 2 часов, далее прокаливали в муфельной печи при температуре

550 °С в течение 2 часов (нанесенный катализатор).

Исходный микросиликум был предварительно измельчен, обработан 20% раствором соляной кислоты и была отобрана проба с размером частиц 0,063 мм (нанесенный катализатор).

Морфология поверхности нанесенного катализатора проводили методом просвечивающего электронного микроскопии MIRA3 TESCAN высокого разрешения. На рисунке 1 представлены микрофотография поверхности нанесенного (а) и нанесенного катализатора (б).

На микрофотографии нанесенного катализатора (рис. 1) видны участки, где размер частицы SiO_2 составляет от 73,96 до 123,27 nm, а нанесенного катализатора (рис. 2) видны участки, где сосредоточены частицы NiO размером 85,70, 94,84 и 106,32 nm.

При проведении процесса гидрогенизации антрацена без добавки катализатора выход продуктов гидрирования составляет 10% [3]. В присутствии нанесенного катализатора в процессе гидрогенизации антрацена наблюдается незначительный выход продуктов деструкции 1,2 метилнафталин, а продукты гидрирования 9,10-дигидроантрацен, 1,2,3,4-тетрагидроантрацен, выход составил 50,3%. Использование нанесенного катализатора показал выход продуктов деструкции в основном представлен ди-

фенилом, выход составил 9,4%, а выход продуктов гидрирования составил 52,8%.

Таким образом, нами был проведен синтез нанесенного катализатора с использованием микросиликума в качестве носителя и показана сравнительная активность нанесенного и

нанесенного катализатора в процессе гидрогенизации модельного органического соединения антрацена. Полагаю, что увеличение выхода продуктов гидрогенизации антрацена связана с доступностью кислотных центров носителя.

Таблица 1. Элементный состав микросиликума

№	Компоненты, %									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
1	95,5	0,02	<0,9	<1,0	0,5	0,4	0,04	0,06	<0,1	0,3

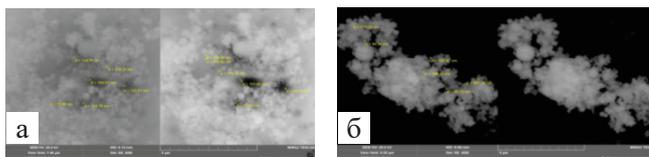


Рис. 1. Микрофотография поверхности нанесенного (а) и нанесенного катализатора (б)

Список литературы

1. Онищенко М.И., Максимов А.Л. // *Нефтехимия*, 2018. – Т. 58. – №4. – С. 443–450.
2. Agudelo J.I., Hensen E.J.M., Giraldo S.A., Hoyos L.J. // *Fuel proc. Tech.*, 2015. – V. 133. – P. 89.
3. Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Эбсат З.Б., Каримова А.Б., Рахимжанова Н.Ж. // *Вестник КарГУ «Серия «Химия»*, 2017. – Т. 85. – №1. – С. 77–81.

СИНТЕЗ ПИНОПИРИДИНОВ В УСЛОВИЯХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА

Ю.П. Устименко, А.М. Агафонцев

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.В. Ткачев

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9, juliya08-11@mail.ru

Гибридные молекулы, содержащие фрагмент пинена и пиридина, представляют большой интерес в качестве хиральных полиидентных лигандов для построения перспективных катализаторов асимметрического органического синтеза [1], как хиральные вспомогательные реагенты для осуществления разнообразных энантиоселективных превращений [2], а также могут широко использоваться для создания фотолюминисцентных молекул [3], которые успешно применяются в исследованиях биологических систем [4].

Совсем недавно стали появляться статьи посвященные получению пиридинов с помощью C–N активации с использованием α,β -непредельных оксимов и алкинов [5].

Металл-катализируемая функционализация C–N связей в настоящее время является привлекательной стратегией для модификации органических молекул, поскольку данный подход позволяет уменьшить количество стадий, время процесса, образование побочных продуктов и, соответственно, увеличить выходы целевых продуктов.

Мы решили применить данную стратегию для синтеза хиральных пинопиридинов. Был синтезирован ряд соединений **3a** и **3b** из оксима пинокарвона и различных симметричных и несимметричных алкинов (схема 1).

При взаимодействии оксима пинокарвона **1** с небольшим избытком симметричных алкинов **2.1** и **2.2** в присутствии 3 мол.% RhCl(PPh₃)₃ в толуоле при нагревании до 130 °C в течение

24 часов удалось достичь полной конверсии по оксиму. При увеличении загрузки до 1 ммоль в тех же условиях конверсия оксима в среднем составила 50%. В случае с терминальным алкином **2.3** удалось достичь полную конверсию, но наблюдалось образование двух продуктов в соотношении 1:1.

В случае интернальных несимметричных алкинов также наблюдалось образование двух

изомеров с общим выходом около 30%. Наличие донорных или акцепторных заместителей существенно не повлияло на выходы продуктов.

Таким образом, была показана возможность синтеза пинопиридинов при циклизации оксима пинокарвона с алкинами с использованием катализатора Уилкинсона.

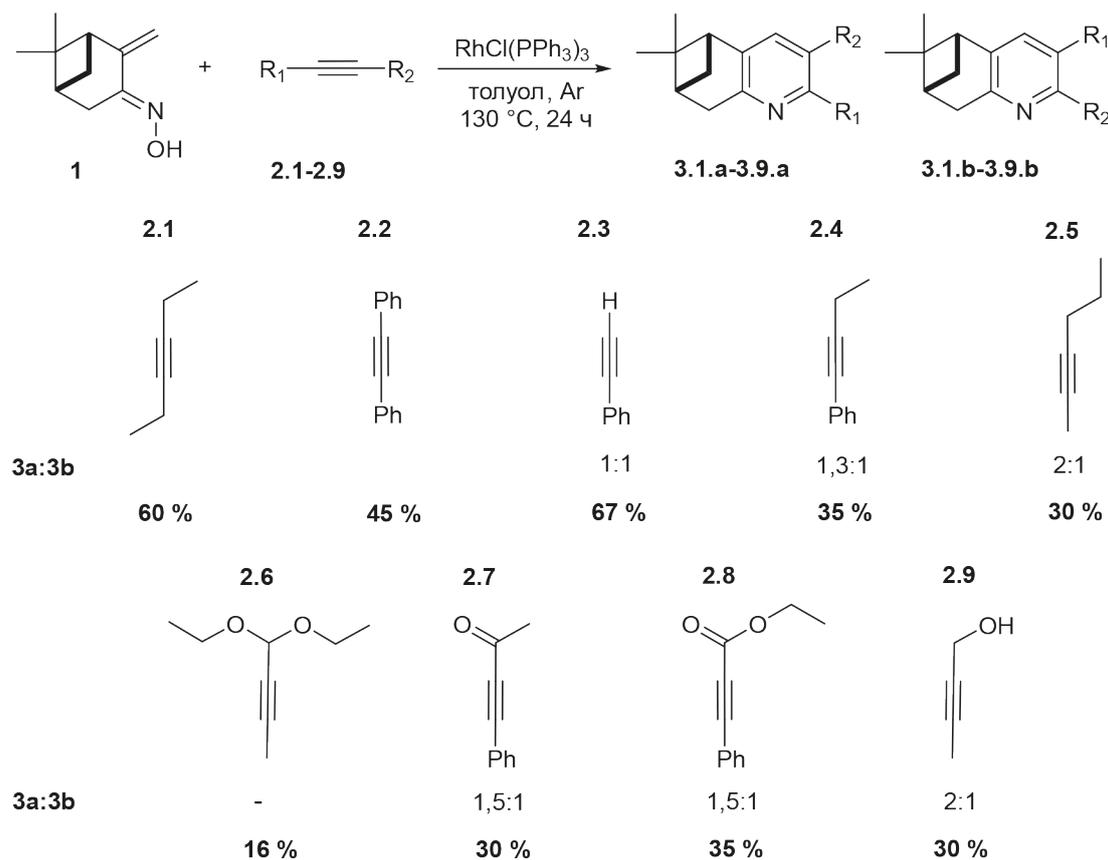


Схема 1.

Список литературы

1. Chelucci G. // *Coord. Chem. Rev.*, 2013. – V. 257. – №11–12. – P. 1887–1932.
2. Malkov A.V., Stewart-Liddon A.J.P., Teply F., Kobr L., Muir K.W., Haigh D., Kočovský P. // *Tetrahedron*, 2008. – V. 64. – №18. – P. 4011–4025.
3. Larionov S.V., Bryleva Y.A., Glinskaya L.A., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Agafontsev A.M., Tkachev A.V., Bogomyakov A.S., Piryazev D.A., Korolkov I.V. // *Dalt. Trans.*, 2017. – V. 46. – №34. – P. 11440–11450.
4. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // *Chem. Sci.*, 2013. – V. 4. – №5. – P. 1939–1949.
5. Li J., Hu Y., Zhang D., Liu Q., Dong Y., Liu H. *Transition // Adv. Synth. Catal.*, 2017. – V. 359. – №5. – P. 710–771.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ТИОЗАМЕЩЁННЫХ 2-ен-4-ИНАЛЕЙ

В.Г. Федосеева, Е.А. Верочкина, Н.В. Вчисло
 Научный руководитель – д.х.н., заместитель директора И.Б. Розенцвейг
 ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

В настоящее время в арсенале органической химии существует большое количество методик построения гетероциклов, в том числе и на основе α,β -непредельных альдегидов. Наличие гетероатома и архитектурно разнообразных заместителей в цикле вносит неповторимое своеобразие в химические свойства и определяет специфику методов тонкого органического синтеза этих соединений. Согласно литературным данным сведения о синтезе и использовании винил-ацетиленовых 2-пропеналей достаточно ограничены [1–3].

Нашей группой были синтезированы 2-алкилтиозамещенные 2-ен-4-инали методом альдольной конденсации функционально замещенных пропиленалей с алкилтиоуксусными альдегидами в среде NaOH (0,5 экв.) – ДМФА.

Целевые 2-ен-4-инали были получены в виде смеси изомеров в соотношении 3:1–5:1 с общим выходом 76–81% (схема 1).

Для оценки относительных энергий возможных изомеров были проведены квантово-химические расчеты методом B3LYP 6-311++G** (рисунок 1). Согласно полученным данным, Z-изомеры оказались на 0,5–0,9 ккал/моль выгоднее, чем E-изомеры. При этом s-trans-конформация является более предпочтительной по сравнению с s-cis. Это полностью согласуется с экспериментальными данными.

Мы исследовали полученные полифункционализированные объекты в реакциях с бинуклеофилами. Так, взаимодействие 2-тиозамещенных 2-ен-4-аналей с замещенными этилендиаминами приводит к соответствующим 1,3-имидазо-

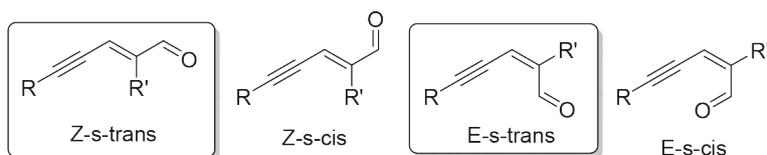


Рис. 1. Возможные изомеры 2-тиозамещенных 2-ен-4-аналей

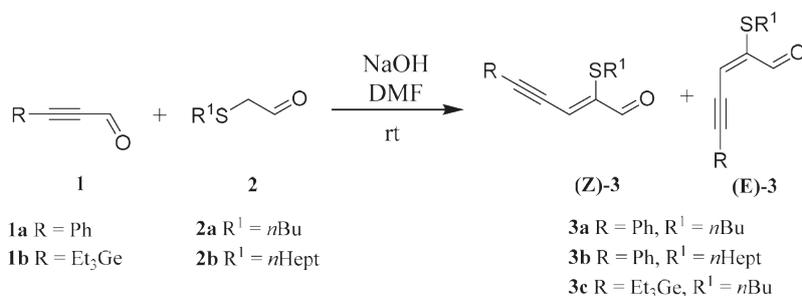


Схема 1. Синтез 2-тиозамещенных 2-ен-4-аналей

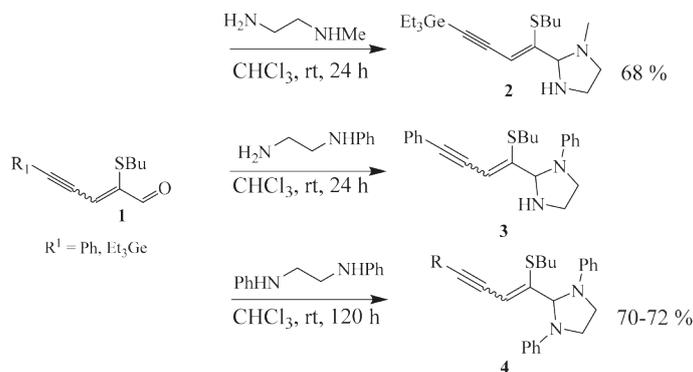


Схема 2. Синтез 1,3-имидазолидинов из 2-тиозамещенных 2-ен-4-аналей

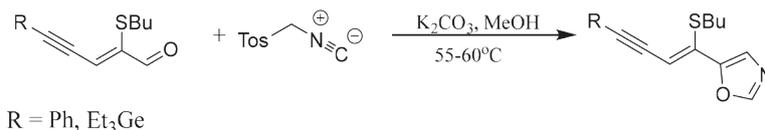


Схема 3. Синтез 1,3-оксазолов из 2-тиозамещённых 2-ен-4-иналей

лидинам с хорошими выходами (схема 2). При взаимодействии наших объектов с п-тозилметилизоцианидом получены оксазолы (схема 3).

Таким образом, получены неизвестные ранее 2-тиозамещённые 2-ен-4-инали. Показано, что исследованные нами нуклеофилы реагируют с ениналями хемоселективно по карбонильной группе.

Список литературы

1. Buser D., Pauling H., Thum A., Bonrath W // *Molecules*, 2002. – Vol. 7. – №3. – P. 341.
2. Haugan J.A., Lobkovsky E., Liaaen-Jensen S // *Acta Chem. Scand.*, 1997. – P. 1201.
3. Jima J., Akumik H.I., Itatankia A., Ada Z., Jiri E.M., Akada T. // *Canad. J. Chem.*, 1985. – Vol. 63. – P. 2885.

Основные результаты получены на оборудовании Байкальского аналитического центра коллектива с использованием СО РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта (№20-33-90022).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ 7-НИТРО-2-ОКСО-5-ФЕНИЛ-2,3-ДИГИДРО-1Н- БЕНЗО[Е][1,4]ДИАЗЕПИН-3-ИЛ АЦЕТАТА

Г.А. Фролов^{1,2}, К.А. Леонов², О.В. Иванова¹

Научный руководитель – д.х.н., профессор НОЦ Н.М. Кижнера Томского политехнического университета В.И. Павловский

¹Томский государственный университет

634050, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 49, frolov2002@gmail.com

²ООО «ИФАР»

634021, Россия, Томская обл., Томск, ул. Елизаровых, 79/4

Производные 1,4-бензодиазепина нашли широкое применение в медицинской практике после того, как в 60-е годы XX столетия были обнаружены их психотропные свойства. В настоящее время применяется более 50 субстанций на основе 1,4-бензодиазепина.

Основное применение производных 1,4-бензодиазепина – противосудорожное, снотворное, миорелаксантное и седативное действие.

Также производные 1,4-бензодиазепина изучались как лиганды холецистокининовых и брадикининовых рецепторов.

На основе производного 1,4-бензодиазепина фирмой ООО «ИФАР» был разработан высокоэффективный анальгетик PAV-0056 [1], который является антагонистом брадикининовых рецепторов и не имеет аффинитета к центральным бензодиазепиновым рецепторам и TSPO рецепторам (периферические бензодиазепиновые рецепторы).

На рисунке 1 приведена принципиальная схема синтеза PAV-0056.

Нашей задачей было усовершенствование условий реакции переэтерификации (синтез соединения PAV-0022), поскольку по предложенной ранее методике выход целевого продукта составляет 60% и всегда загрязнен исходными веществом PAV-0019 от 3% до 5%.

Нами были изучены различные системы растворителей для данной реакции. В результате удалось повысить выход целевого продукта до 90% и содержания примеси PAV-0019 не более 0,3%.

Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществлялся методом ВЭЖХ на приборе «Shimadzu».

Исследование выполнено на предприятии ООО «ИФАР».

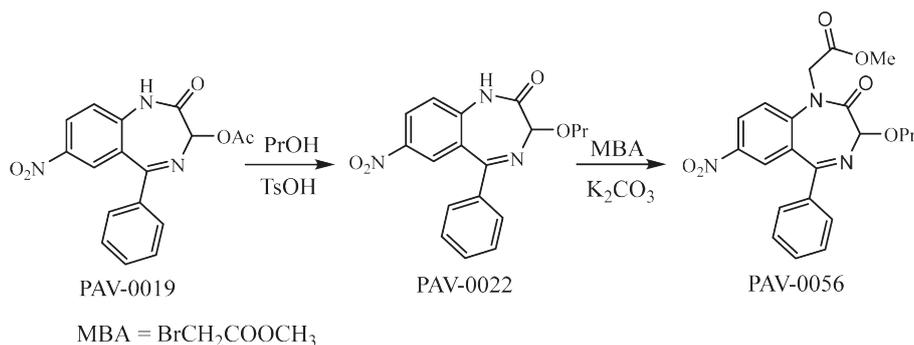


Рис. 1. Схема синтеза PAV-0056

Список литературы

1. Пат. РФ №2701557, 2017.

СИНТЕЗ, ГИДРОЛИЗ И ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ АЛКАЛОИДОПОДОБНЫХ АННЕЛИРОВАННЫХ ПИРАНО[4,3-*b*]ПИРРОЛОВ

Е.Е. Храмова

Научный руководитель – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии ПГНИУ А.Н. Масливец

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15, caterina.stepanova@yandex.ru

2020 год стал переломным для всего человечества. Пандемия COVID-19 продемонстрировала, насколько мы беззащитны перед вирусными заболеваниями, и что наш арсенал противовирусных препаратов недостаточен.

Амариллисовые алкалоиды проявляют множество разнообразных видов биологической активности [1]. Для разработки противовирусных средств наибольший интерес представляет претацеттин, поскольку было обнаружено, что он обладает выраженной противовирусной активностью по отношению к онкогенным вирусам (вирус лейкоза Раушера), флавивирусам (вирус японского энцефалита, вирус желтой лихорадки, вирус лихорадки денге), буньявирусам (вирусы лихорадок Пунта-Торо и Рифт-Валли), а также вирусу простого герпеса первого типа [1].

В основе структуры претацеттина лежит пентациклический 5/6/6/5/6-ангулярный каркас, содержащий пирано[2,3-*c*]пиррол (рис. 1).

Недавно взаимодействием гетарено[*e*]пиррол-2,3-диононов **1** с алкенами **2** в нашей лаборатории были получены аналоги претацеттина – 6/6/5/6-ангулярно аннелированные пирано[4,3-*b*]пирролы **3** (схема 1), интересной особенностью химической структуры которых являлось наличие лабильного 3,4-диги-

дро-2*H*-пиранового фрагмента, как и в структуре претацеттина (рис. 1) [2–5].

В ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора были изучены противовирусная (вирус осповакцины (штамм Копенгаген)) и цитотоксическая (клетки Vero) активности ряда соединений **3**. Было установлено, что некоторые представители соединений **3** обладают противовирусным действием превышающим таковое препарата сравнения – Цидофовира [6].

В результате исследования гидролиза соединений **3** (X=O) (в том числе в условиях исследования противовирусной активности) было установлено, что в зависимости от заместителя R², гидролиз соединений **3** протекает либо с преимущественным образованием соединений **4**, либо соединений **5** (схема 2).

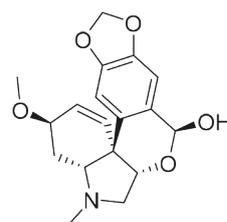


Рис. 1. Претацеттин

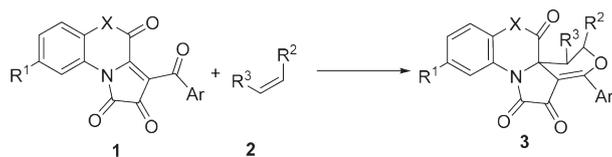


Схема 1.

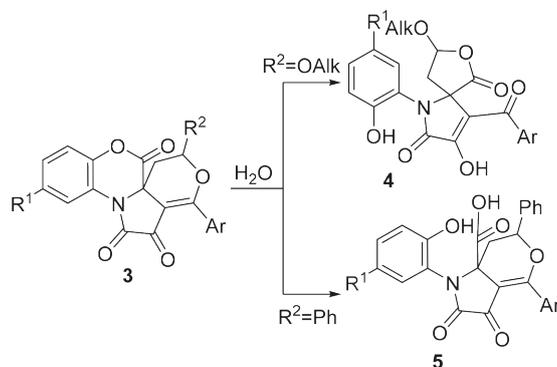


Схема 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образо-

вания РФ (проект № FSNF-2020-0008) и Правительства Пермского края.

Список литературы

1. Bastida J., Berkov S., Torras L., Pigni N.B., de Andrade J.P., Martínez V., Codina C., Viladomat F. *Recent Advances in Pharmaceutical Sciences. – Kerala, India: Transworld Research Network, 2011. – P. 65–100.*
2. Stepanova E.E., Dmitriev M.V., Slepukhin P.A., Maslivets A.N. // *Russ. J. Org. Chem.*, 2017. – V. 53. – P. 74–81.
3. Stepanova E.E., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. // *Russ. J. Org. Chem.*, 2017. – V. 53. – P. 1851–1856.
4. Kasatkina S.O., Titov M.S., Stepanova E.E., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. // *Russ. J. Org. Chem.*, 2018. – V. 54. – P. 626–632.
5. Kasatkina S.O., Stepanova E.E., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. // *Russ. J. Org. Chem.*, 2018. – V. 54. – P. 1055–1060.
6. Israely T., Paran N., Lustig S., Erez N., Politi B., Shafferman A., Melamed Sh. // *Virology J.*, 2012. – V. 9. – №119. – P. 1–12.

ХИРАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС Co(III) С ФРАГМЕНТОМ ТРЕТИЧНОЙ АМИНОГРУППЫ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

О.В. Хромова, Т.Ф. Савельева, В.А. Ларионов, Ю.Н. Белокоп, В.И. Малеев
 Научные руководители – д.х.н., профессор В.И. Малеев; к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)
 Россия, Москва ул. Вавилова, 28, olvichrom@gmail.com

Важным классом асимметрических катализаторов являются стереохимически инертные, октаэдрические комплексы переходных металлов, обладающие хиральностью как на металле, так и в лигандах. Хиральные октаэдрические комплексы, где металл не участвует в катализе напрямую, а лишь активирует каталитическую способность координированных лигандов, на-

ходят обширное применение в различных асимметрических превращениях. Такие комплексы похожи по поведению на органокатализаторы и в последнее время активно исследуются [1–3].

Ярким примером «замаскированных» органокатализаторов служат октаэдрические положительно заряженные комплексы Co(III), впервые разработанные в нашей лаборатории [4]. Диасте-

реоизомерно чистые комплексы Co (III) были получены из соли Co (III) и монооснования Шиффа, состоящего из замещенных салициловых альдегидов и хиральных 1,2-диаминов (рис. 1). Кислотность и способность NH₂ групп образовывать водородные связи повышается за счёт их непосредственной координации к центральному атому, что позитивно влияет на эффективность и селективность катализируемых реакций [3]. Мы предположили, что введение других основных или кислотных групп в лигандную сферу комплекса **1** откроет новые каталитические возможности.

Недавно мы синтезировали новый хиральный комплекс Co (III), лиганд которого получен из (3*R*,4*R*)- и (3*S*,4*S*)- 3,4-диамино-1-бензилпирролидина и 3,5-ди-трет-бутилсалицилового альдегида. Были получены два изоструктурных диастереоизомера – $\Lambda(R,R)$ -**2** и $\Delta(S,S)$ -**2** соответственно, с выходами 13% для обоих комплексов [5]. Образованный комплекс, помимо координированных NH₂ групп, являющихся донорами водородных связей, имеет третичную аминогруппу – основание Брёнстеда, которое одновременно может существовать в виде протонированного комплекса.

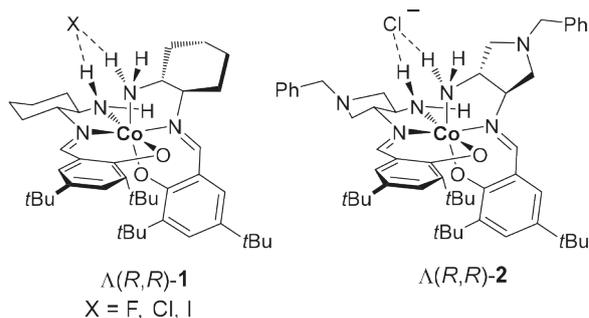


Рис. 1. Структуры хиральных комплексов Co (III)

Комплексы $\Lambda(R,R)$ -**2** и $\Delta(S,S)$ -**2** охарактеризованы всеми физико-химическими методами анализа, включая PCA (рис. 2) [5].

Чтобы оценить основность третичных аминогрупп пирролидинового фрагмента в лиганде были проведены DFT расчёты [5]. Согласно им основность комплекса должна быть определено ниже в сравнении с обычными третичными аминами, но кислотность его сопряжённой кислоты должна быть увеличенной. Таким образом, каталитический потенциал комплекса **2** как хиральной кислоты намного выше, чем как хирального основания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 19-03-00659.

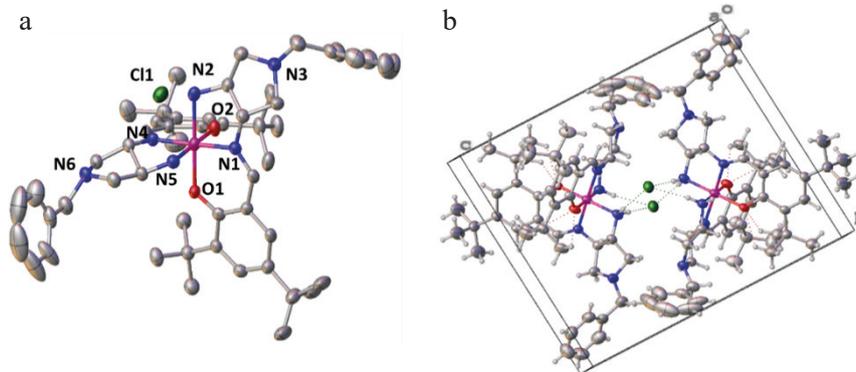


Рис. 2. Структуры комплексов **2** согласно данным PCA

Список литературы

- Gong L., Chen L.A., Meggers E. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014. – V. 53. – №41. – P. 10868–10874.
- Ghosh S.K., Ehnbohm A., Lewis K.G., Gladysz J.A. // *Coord. Chem. Rev.*, 2017. – V. 350. – P. 30–48.
- Cruchter T., Larionov V.A. // *Coord. Chem. Rev.*, 2018. – V. 376. – P. 95–113.
- Белоконь Ю.Н., Ларионов В.А., Мкртчян А.Ф., Хрусталева В.Н., Ниджланд А., Сагиян А.С., Годовиков И.А., Перегудов А.С., Бабицкий К.К., Иконников Н.С., Малеев В.И. // *Изв. АН. Сер. хим.*, 2012. – Т. 12. – С. 2231–2239.
- Savel'yeva T.F., Khromova O.V., Larionov V.A., Smol'yakov A.F., Fedyanin I.V., Belokon Y.N., Maleev V.I. // *Catalysts*, 2021. – V. 11. – №2. – P. 152.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН В РЕАКЦИИ С БЕНЗИЛОМ

Е.В. Худякова, А.С. Головцова, В.В. Штрыкова
 Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Штрыкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, evh13@tpu.ru

Известно, что мочевины, вступая во взаимодействие с различными органическими субстратами, образуют соответствующие линейные или циклические продукты, проявляющие различную биологическую активность [1].

Наиболее актуальным в последнее время является синтез новых гидантоинов, в частности, 5,5-дифенилпроизводных, поскольку в данном ряду фенитоинов выявлено множество новых видов биоактивности [2].

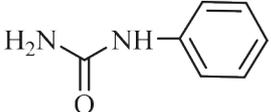
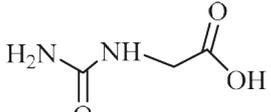
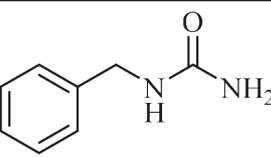
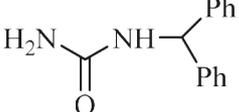
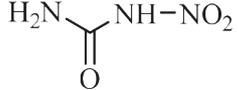
Основной реакцией получения фенитоинов является взаимодействие бензилов с мочевиной и её производными [3], [4].

Однако, известны случаи, когда данное превращение приводит к образованию не циклических фенитоинов, а линейных N,N'-дизамещенных мочевины [5].

Вероятно, образование циклических или линейных продуктов, в данном случае, зависит от величины заряда на атоме азота NH-группы. Для подтверждения данной гипотезы были проведены квантово-химические расчеты различных мочевины методом DFT-B3LYB (таблица 1). Расчетные данные были подтверждены экспериментально.

Таким образом, квантово-химический расчет и экспериментальные данные показывают, что строение мочевины влияет на их реакционную способность при взаимодействии с бензолом. Мочевины с наибольшим зарядом на атоме азота (NH) склонны к образованию циклических структур, а с наименьшим – линейных.

Таблица 1. Заряды атомов азота (NH) в замещенных мочевинах по Mulliken и NBO, полученные с помощью DFT-B3LYB

Соединение	Заряды по Mulliken	Заряды по NBO
	-0,473	-0,680
	-0,441	-0,693
	-0,376	-0,698
	-0,294	-0,505
	-0,257	-0,523

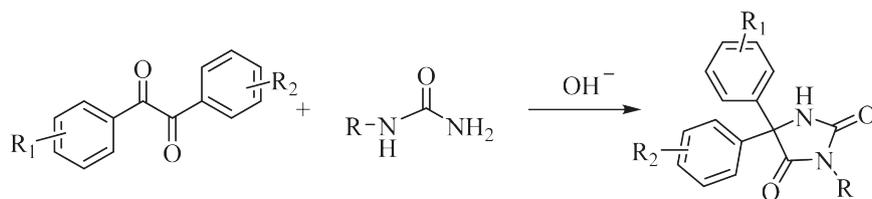


Схема 1.

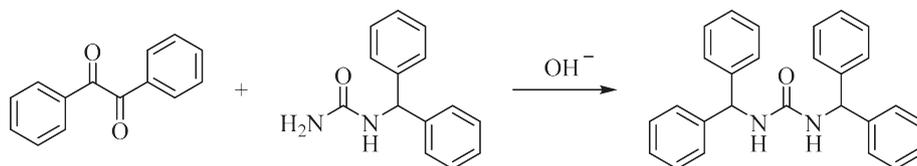


Схема 2.

Список литературы

1. Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Глебова Е.В. Замещенные мочевины, методы синтеза и области применения. // Успехи химии, 1985. – №3. – С. 429–449.
2. SeoHyun Cho, Seok-Ho Kim, Dongyun Shin. // European Journal of Medicinal Chemistry, 2019. – №164. – P. 517–545.
3. H.I. Ali; A. Afshan; A. Syed Kashif; A. Viqar-uddin; A. Firdous Imran // Synthetic Communications, 2010. – №40. – P. 2869–2874.
4. Giulio G Muccioli; Jacques H Poupaert; Johan Wouters; Bernadette Norberg; Wolfgang Poppitz; Gerhard K.E Scriba; Didier M Lambert // J. Tetrahedron, 2003. – №59. – P. 1301–1307.
5. Muccioli, Giulio G., Wouters, Johan, Scriba, Gerhard K.E., Poppitz, Wolfgang; Poupaert, Jacques H., Lambert, Didier M. // Journal of Medicinal Chemistry, 2005. – №48(23). – P. 7486–7490.

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ БИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

В.В. Чернышов, О.И. Яровая, С.С. Борисевич, С.З. Вацадзе, С.Н. Трухан,
Ю.В. Гатилов, О.Н. Мартъянов, Н.Ф. Салахутдинов
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. О.И. Яровая.

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, vladimir.chernyshov2012@yandex.ru

Обнаружена новая реакция бициклических кетонов с орто замещенными анилинами, сопровождающая раскрытием бициклического остова камфорподобных кетонов. Получены замещенные бензоазолы, содержащие циклопентановый заместитель во 2-ом положении гетероциклического ядра. Исследование механизма данных превращений с использованием квантовохимических расчетов и экспериментов ЭПР показало, что реакции вероятнее всего протекают через образование радикальных частиц с последующим разрывом С–С связи в бициклическом остове кетона. Полученные 2-замещенные бензоазолы представляют большой интерес для медицинской химии [1].

Исходным объектом для синтеза 1,2,4-оксадиазолов, содержащих бициклический фрагмент камфоры в 3-ем положении гетероцикла, стала кетопиновая кислота. Так, через активацию карбоксильной группы кетопиновой кислоты, дальнейшим взаимодействием с рядом N-гидроксимидамидов и циклизацией полученных эфиров, синтезирован ряд 1,2,4-оксадиазолов, содержащих бициклический заместитель в 3-ем положении и ароматический/гетероароматический/алифатический заместитель в 5-ом положении гетероцикла. Исследована противотуберкулезная и противовирусная активность всех синтезированных соединений.

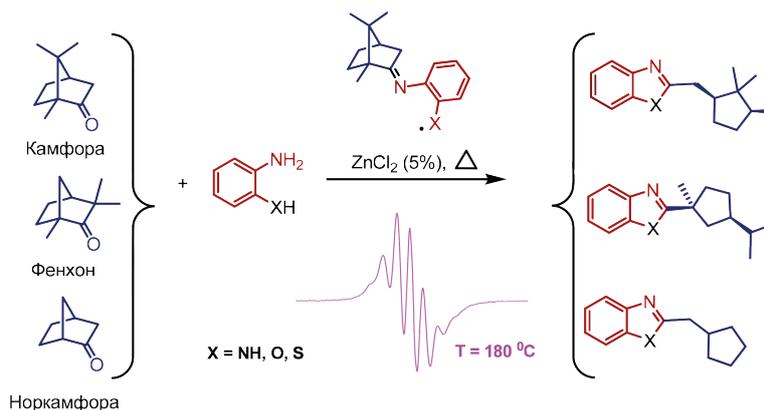


Схема 1.

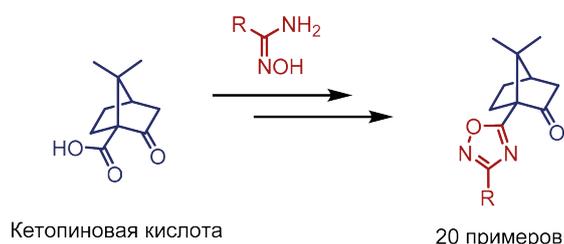


Схема 2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90080.

Список литературы

1. Vladimir V. Chernyshov, Olga I. Yarovaya, Sergey Z. Vatsadze, Sophia S. Borisevich, Sergey N. Trukhan, Yuri V. Gatilov, Roman Yu. Peshkov, Ilya V. Eltsov, Oleg N. Martyanov, and Nariman F. Salakhutdinov // *European Journal Of Organic Chemistry*, 2021. – P. 453–462.

ЗОЛОТО-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ [4+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ЕНИНАМИДОВ И ЦИАНАМИДОВ. СИНТЕЗ 2,6-ДИАМИНОПИРИДИНОВ

Н.В. Щербаков

Научный руководитель – к.х.н., ст.н.с. А.Ю. Дубовцев

Санкт-Петербургский государственный университет

199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9, sherbakov1999what@gmail.com

Комплексы золота(I) являются одними из наиболее эффективных активаторов тройных углерод-углеродных связей [1]. В последние годы разработано большое число золото-катализируемых синтетических методов, использующих легкодоступные алкины в качестве предшественников сложных органических молекул [2].

Среди разнообразных ацетиленовых субстратов особое место занимают гетероатом-замещенные алкины, в частности amino-функ-

ционализированные алкины, известные как инамиды ($\text{RC}\equiv\text{CN}(\text{R}')\text{EWG}$, где EWG – сульфонильный или ацильный заместитель) [3]. Инамиды обладают рядом уникальных свойств, в числе которых высокая реакционная способность и контролируемая региоселективность их превращений. В то же время, опубликовано лишь небольшое число работ, посвященных использованию енинамидов в золото-катализируемых превращениях [4].

Нами разработан эффективный способ синтеза 2,6-диаминопиримидинов, основанный на золото-катализируемом [4+2] циклоприсоединении енинамидов и цианамидов (см. схему 1). Данный метод позволяет получать целевые продукты в исключительно мягких условиях и демонстрирует свою эффективность для широкого круга субстратов (28 примеров, выходы до 99%). Разработанная реакция успешно проведена в граммовом масштабе. Кроме того нами изучена возможность дальнейшей пост-функционализации полученных 2,6-диаминопиримидинов, включая модификации пиримидинового ядра и N-заместителей, что особенно важно ввиду ценности 2,6-диаминопиримидинов, представляющих собой полезные строительные блоки для синтеза биологически активных молекул и, так называемых, пинцетных лигандов PNP-типа [5–8].

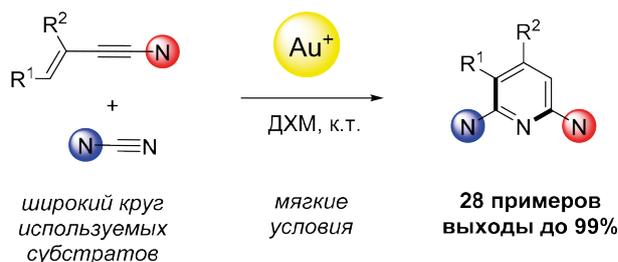


Схема 1.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-73-10022 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Образовательный ресурсный центр по направлению химия» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. Dorel R., Echavarren A.M. // *Chemical reviews*, 2015. – Vol. 115. – №17. – P. 9028–9072.
2. Alyabyev S.B., Beletskaya I.P. // *Russian Chemical Reviews*, 2017. – Vol. 86. – №8. – P. 689.
3. Evano G., Coste A., Jouvin K. // *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. – Vol. 49. – №16. – P. 2840–2859.
4. Aguilar E., Santamaría J. // *Organic Chemistry Frontiers*, 2019. – Vol. 6. – №9. – P. 1513–1540.
5. Lin R. et al. // *Journal of medicinal chemistry*, 2005. – Vol. 48. – №13. – P. 4208–4211.
6. Kusakabe K. et al. // *ACS medicinal chemistry letters*, 2012. – Vol. 3. – №7. – P. 560–564.
7. Benito-Garagorri D. et al. // *Organometallics*, 2006. – Vol. 25. – №8. – P. 1900–1913.
8. Gorgas N. et al. // *Organometallics*, 2014. – Vol. 33. – №23. – P. 6905–6914.

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ ИОНОВ ИЗ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

М.А. Щуркина¹, М.А. Михайлова¹, Г.А. Илларионов¹, О.А. Кучур¹,
Д.С. Колчанов¹, С.М. Морозова², В.В. Криштоп¹
Научный руководитель – к.т.н. М.И. Морозов

¹Университет ИТМО, международный научный центр SCAMT
191002, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, shchurkina@scamt-itmo.ru

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1

Восстановление тканей – естественный биологический процесс, который обеспечивается рядом факторов [1–2]. Важную роль в них играет молекулярная межклеточная коммуникация [1–3]. Однако механизмы межклеточной коммуникации и передачи сигналов все еще плохо изучены [1]. Полноценное понимание этих механизмов имеет важное значение для разработки новых материалов и подходов к эффективному лечению травм. В частности, функциональная

зависимость между формой сигнального градиента концентрации кальция и откликом ансамбля клеток до сих пор не установлена [1–3].

Для исследования механизма межклеточной коммуникации, осуществляющегося посредством осцилляций ионов кальция, было разработано биомиметическое устройство (рис. 1). Оно состоит из неорганической и биологической частей. Неорганическая часть включает в себя стеклянную подложку с проводящим сло-

ем оксида олова, легированного фтором (FTO). Биологическая часть представлена клеточной средой и клетками дермальных фибробластов человека. Соединяет эти две части нанесенная на FTO методом спинового покрытия биомиметическая полимерная пленка, содержащая слабосвязанные биоактивные ионы – ионы кальция. Высвобождение ионов кальция из полимера осуществляется с помощью подачи напряжения на полимерную пленку. Разница потенциалов подается между электродом, погруженным в клеточную среду, и нижним слоем FTO (рис. 1).

В качестве биомиметических полимерных пленок были выбраны и исследованы альгината кальция и полиакрилат кальция. Методом атомно-силовой микроскопии была установлена толщина пленок. Она варьируется в диапазоне от 10 до 30 нм. МТТ тест на дермальных фиброб-

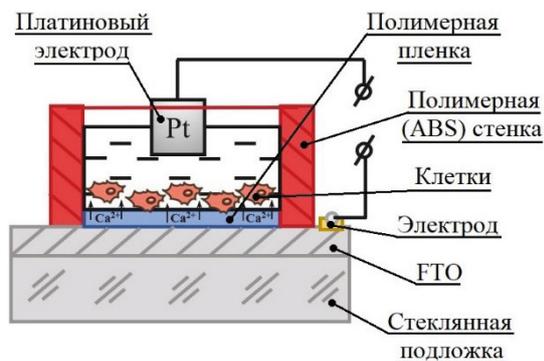


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

ластах показал высокую биосовместимость выбранных полимеров (выживаемость 85–90%).

Концентрацию выделившихся ионов кальция определяли спектрофотометрическим методом с использованием в качестве индикатора ализарина красного С. Внешнее напряжение подавалось с различными амплитудами от 0,1 до 5 В и длительностью прямоугольных импульсов от 5 до 10 мин (рис. 2). Колебание концентрации ионов кальция наблюдалось от 0 до 6,2 ммоль/л.

Результаты эксперимента (рис. 2) показали, что при приложенном напряжении от 0,1 до 1 В происходит выделение из полимерной пленки ионов кальция. Их концентрация повышается в 1,5 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00433.

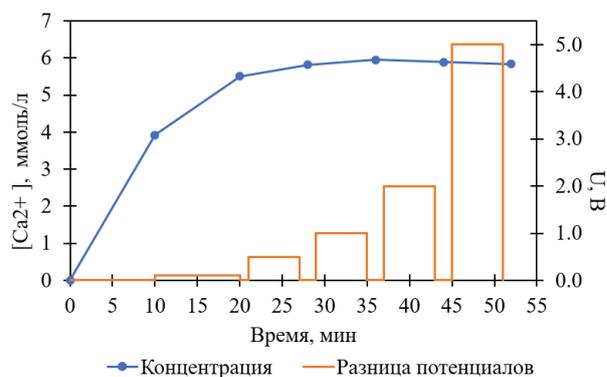


Рис. 2. Зависимость поданного на пленку напряжения и выделившихся ионов кальция от времени

Список литературы

1. Ghilardi S.J., O'Reilly B.M., Sgro A.E. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Systems Biology and Medicine*, 2020. – №12 (3). – P. 1–26.
2. Midwood K.S., Williams L.V., Schwarzbauer J.E. // *Int. J. Biochem. Cell Biol.*, 2004. – №36. – P. 1031–1037.
3. Smedler E., Uhlén P. // *Biochim. Biophys. Acta – Gen. Subj.*, 2014. – №1840. – P. 964–969.

Секция 3

Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии**БНЗТ – СОВРЕМЕННЫЙ МЕТОД БОРЬБЫ С РАКОМ**

А.Р. Цыганкова

*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Россия, г. Новосибирск**ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
Россия, г. Новосибирск, alphiya@yandex.ru*

В мире наблюдается устойчивый рост онкологических заболеваний (ОЗ). По данным Минздрава России злокачественные новообразования относятся к социально-значимым заболеваниям [1], при этом ежегодно тенденция роста ОЗ увеличивается на 1,5%. Решение проблемы широкого распространения ОЗ является наиболее перспективной и важной задачей в мировом медицинском сообществе.

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) является альтернативной формой лучевой терапии, в основе которой лежит селективное уничтожение клеток злокачественных опухолей. Метод характеризуется малым повреждением здоровых клеток. При БНЗТ происходит направленное уничтожение только раковых клеток без хирургического вмешательства. Ранее была показана эффективность БНЗТ при неизлечимых формах ОЗ, таких как анапластическая астроцитома, глиобластома, менингиома и др. Сущность БНЗТ заключается в селективном накоплении нерадиоактивного изотопа бора-10 внутри клеток опухоли и последующем облучении эпителиевыми нейтронами с энергией в диапазоне $5 \times 10^{-3} - 10^4$ эВ, что приводит к разрушению клеток опухоли, здоровые клетки при этом остаются относительно неповрежденными.

В новосибирском Академгородке в ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН был предложен и сконструирован источник эпителиевых нейтронов ускорительного типа [2]. Источник характеризуется высокой энергией пучка, качество подтверждено измерением физических величин и биологическими тестами.

Важной проблемой, препятствующей широкому внедрению БНЗТ в клинику, является недо-

статок высокотропных к опухоли и разрешённых для клинического применения борсодержащих соединений. Основные требования к агенту БНЗТ – низкая токсичность, сохранение постоянной концентрации бора в опухоли во время всей процедуры облучения, селективность накопления с градиентом опухоль/норма ≥ 3 при абсолютных концентрациях $\geq 20-35$ мкг/г. Наибольшее распространение для БНЗТ при опухолях головного мозга получили препараты L-р-дигидроксифенилаланин ($C_9H_{12}O_4NB$, ВРА) и боркапнат натрия ($Na_2B_{12}H_{11}SH$, BSH). Указанные соединения показали относительную безопасность и эффективность. Однако до сих пор не созданы препараты бора, которые бы не накапливались в здоровых клетках.

Одним из способов снижения токсичности и повышения селективности доставки препарата – это использование борсодержащих соединений в липосомальной форме. Липосомы длительное время циркулируют в кровотоке и способны к пассивному нацеливанию [3]. В последние годы активно ведутся работы по введению потенциальных агентов БНЗТ в липосомы [4], мицеллы и другие наноразмерные агрегаты [5].

Ранее мы синтезировали стабильные липосомы, содержащие BSH внутри водного ядра [6]. С целью применения в БНЗТ мы изучили возможность получения липосом, инкапсулированных амидом, производным клозо-карборана. Амид встраивался в липидную оболочку липосом. Эксперименты по токсичности и фармакокинетики липосом изучали на клетках и мышах. Все эксперименты с животными проводили в соответствии с принципами гуманного обращения

с животными в соответствии с директивой Европейского Союза (86/609/ЕЕС).

В результате исследования были выявлены органы и ткани с максимальной концентрацией бора; установлено соотношение накопленного бора в опухоли и здоровых тканях; выявлены

времена, с наилучшим соотношением накопленного бора в опухоли и здоровых тканях.

Исследование выполнено на базе Центра генетических ресурсов лабораторных животных, SPF-вивария ИЦиГ СО РАН.

Финансовая поддержка РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-01007.

Список литературы

1. <https://rosstat.gov.ru/folder/13721>.
3. Таскаев С.Ю. // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*, 2015. – Т. 46. – №6.
4. Yan W., Leung S.S.Y., To K.K.W. // *Nanomedicine*, 2020. – Vol. 15. – №3. – P. 303–318.
5. Olusanya T.O.B. et al. // *Biophysical chemistry*, 2019. – Vol. 247. – P. 25–33.
6. Ruan Z. et al. // *Macromolecular Research*, 2018. – Vol. 26. – №3. – P. 270–277.
7. Zayjalov E. et al. // *International journal of radiation biology*, 2020. – Vol. 96. – №7. – P. 868–878.

КРЕМНЕЗЕМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИАМИНАМИ, ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ТАРТРАЗИНА (E102) И КАРМУАЗИНА (E122)

К.А. Аленичева, В.А. Турченко

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Л. Дидух-Шадрина

Сибирский федеральный университет

Институт Цветных металлов и материаловедения

Кафедра органической и аналитической химии

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, kris_loy@icloud.com

Широкое использование в пищевой промышленности различных органических соединений, таких как синтетические пищевые красители, антиоксиданты и консерванты приводит к их попаданию в организм человека и соответственно необходимости контроля их содержания в продуктах питания.

Для эффективного определения синтетических пищевых красителей и отделения их от натуральных в продуктах питания необходимо введение стадии предварительного сорбционного концентрирования.

Сорбенты на основе неорганических оксидов, таких как кремнеземы (SiO_2), характеризуются высокой химической и термической стойкостью, ненабухаемостью, а также устойчивостью к действию разбавленных кислот и щелочей. Кремнеземы не обладают собственной окраской и люминесценцией, что позволяет про-

водить определение синтетических пищевых красителей непосредственно в фазе сорбента.

Поскольку в составе синтетических пищевых красителей присутствуют отрицательно заряженные сульфогруппы, то немодифицированный кремнезем их не извлекает из-за взаимного отталкивания с депротонированными гидроксогруппами поверхности. Поэтому поверхность кремнезема необходимо модифицировать для придания ей положительного заряда, например полимерными полиаминами. Аминогруппы в их составе способны образовывать электростатические и водородные связи между поверхностью сорбента и синтетическим пищевым красителем. Среди аминов наибольшей основностью характеризуются гуанидины ($\text{p}K_a \sim 12-13$) и четвертичные аммониевые основания, поэтому в данной работе в качестве полимеров использованы полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) и полидиаллилдиметиламмоний (ПДДА).

Полученные таким образом сорбционные материалы не окрашены и могут извлекать реагенты, имеющие в своем составе отрицательно заряженные группы (SO_3^- , COO^- и т.д.), в том числе и синтетические пищевые красители.

Тартразин (E102) и кармуазин (E122) – это синтетические вещества, принадлежащие к группе пищевых добавок и относящиеся к азокрасителям, в природе не встречаются.

В процессе сорбции красителя тартразина сорбенты SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДА окрашиваются в желтый цвет ($\lambda_{\text{макс}} = 430$ нм), а кармуазина – в красный цвет ($\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм).

Сорбенты SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДА извлекают синтетические пищевые красители тартразин (E102) и кармуазин (E122) в широком диапазоне рН. Сорбент SiO_2 -ПГМГ количественно (95–99%) извлекает тартразин и кармуазин при рН 0,5–1,0 и 6,5–7,5; SiO_2 -ПДДА при рН 1,0–2,0 и 6,5–8,0. Полигуанидины (ПГМГ) в отличие от полимерных четвертичных аммониевых оснований (ПДДА) могут образовывать не только электростатические связи с поверхностью кремнезема и пищевыми красителями, но и водородные, из-за чего, вероятно наблюдается максимум в степени извлечения синтетических

пищевых красителей сорбентом SiO_2 -ПГМГ при рН 0,5–1,0.

Время установления сорбционного равновесия для аминированных кремнезёмов по отношению к исследованным пищевым красителям составляет 10–15 мин.

Условия количественного извлечения синтетических пищевых красителей кармуазин и тартразин совпадают с развитием максимально интенсивной окраски на поверхности кремнезема, модифицированного полиаминами.

Сорбционная емкость сорбентов SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДА по отношению к кармуазину и тартразину составляет 15–25 мкмоль/г и зависит от размеров молекул красителей и количества сульфогрупп в их составе.

На основе полученных результатов разработаны сорбционно-фотометрические методики определения синтетических пищевых красителей кармуазин (E122) и тартразин (E102) в безалкогольных напитках и желе. Правильность разработанных методик подтверждена методом добавок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-240006.

СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОСОРБЕНТОВ В ЛИГНИТАХ И ЗОЛЕ

А.В. Антипина, О.В. Буйко

Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры композиционных материалов и физико-химии металлургических процессов Сибирского федерального университета В.Н. Лосев

Сибирский федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, a.v.antipina@bk.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают уникальными свойствами, которые нашли применение в электронике, лазерах, сенсорах и других областях техники. РЗЭ относятся к рассеянным элементам, крупнейшие месторождения которых находятся в Китае. В связи со сложившимся дисбалансом ресурсов в последнее время все больший интерес проявляют к альтернативным источникам РЗЭ, таким как лигниты и зола после их сжигания.

Прямое определение РЗЭ в образцах лигнитов атомно-спектроскопическими методами затруднено из-за достаточно сложной матрицы и возникающих спектральных наложений. Поэ-

тому перспективным является предварительное сорбционное концентрирование РЗЭ и их отделение от сопутствующих цветных, тяжелых, щелочных и щелочноземельных металлов с использованием биосорбентов. Биосорбенты – это сорбенты на основе материалов растительного и животного происхождения. К преимуществам биосорбентов относятся: доступность сырья, низкая стоимость, возобновляемость, возможность переработки отходов сельского хозяйства и лесоперерабатывающей промышленности. При этом матрица биосорбентов достаточно легко подвергается химическому модифициро-

ванию и на ее поверхности можно закрепить большое количество функциональных групп.

Для предварительного концентрирования РЗЭ и последующего атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) определения предложено использовать биосорбенты на основе ячменной шелухи (БС-1, БС-2, БС-3) и древесных опилок (БС-4), химически модифицированных фосфорнокислыми и аминогруппами. Полученные биосорбенты характеризуются различной степенью фосфорилирования.

Время установления сорбционного равновесия зависит от степени фосфорилирования биосорбента и составляет 2,5 мин для сорбентов с высокой степенью фосфорилирования (БС-3, БС-4), 10 мин для БС-2 и 20 мин для БС-1 с минимальной степенью фосфорилирования, при этом степень извлечения не превышает 75%. Область рН количественного извлечения РЗЭ (99%) максимальна для сорбентов БС-3 и БС-4 и составляет 0,5 М HNO_3 – рН 4. БС-2 количественно извлекает РЗЭ в среде 0,5 М HNO_3 – рН 3. Максимум извлечения РЗЭ сорбентом БС-1, находится при рН 1–3, но степень извлечения не превышает 75%. На всех исследуемых сорбентах наблюдается резкое увеличение степени извлечения РЗЭ при рН > 5, что, вероятнее всего, связано с гидролизом РЗЭ в этой области.

Из горизонтальных участков изотерм сорбции определена сорбционная емкость биосорбентов по отношению к Gd(III), которая составляет 0,005, 0,5, 0,6 ммоль/г для БС-1, БС-2 и БС-4 соответственно. Сорбционная емкость биосорбентов по отношению к РЗЭ увеличивается пропорционально степени фосфорилирования.

РЗЭ количественно десорбируются (99%) с поверхности биосорбентов 4–6 М растворами неорганических кислот (HCl , HNO_3).

Поскольку БС-3 и БС-4 характеризуются наибольшей емкостью и наименьшим временем установления сорбционного равновесия по отношению к РЗЭ, то в дальнейшем использовали сорбенты с наибольшей степенью фосфорилирования.

При разработке сорбционно-атомно-эмиссионных методик определения элементов более удобным является использование динамического режима концентрирования, когда раствор с помощью перистальтического насоса пропускают через колонку, заполненную сорбентом. Важным параметром при использовании динамического режима концентрирования является скорость пропускания раствора через неподвижный слой сорбента. Оптимальная скорость пропускания раствора, содержащего РЗЭ, для БС-3 и БС-4 – 1–2 мл/мин. РЗЭ количественно десорбируются с поверхности биосорбентов 10 мл 4 М HCl , со скоростью 1 мл/мин.

Цветные и тяжелые металлы количественно (99%) извлекаются биосорбентами при рН > 4, а щелочноземельные металлы при рН > 8. Таким образом при использовании биосорбентов с фосфорнокислыми группами при рН 1 достигается отделение РЗЭ от сопутствующих цветных, тяжелых, щелочных и щелочноземельных металлов.

На основе проведенных исследований разработана методика сорбционно-атомно-эмиссионного с ИСП определения РЗЭ. Методика опробована при анализе лигнитов Касского месторождения (Красноярский край, Россия) и золы после их сжигания. Правильность методики подтверждена независимым масс-спектрометрическим с ИСП методом анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-242905.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА 6-АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М.М. Аринушкина

Научный руководитель – к.х.н., ведущий инженер С.В. Герасимов

Кемеровское акционерное общество «АЗОТ»

650021, Россия, г. Кемерово, ул. Грузовая, стр. 1, gsv4@azot.kuzbass.net

6-аминокапроновая кислота (6-АКК) широко применяется в отечественной и мировой хирургической и терапевтической практике в качестве одного из основных антифибринолитиков. Разработка новых технологий получения 6-АКК [1], равно как и существующие производства должны быть обеспечены простыми методами производственного контроля, не требующими высокой квалификации сменного персонала цеховой лаборатории.

Одним из универсальных методов определения массовой концентрации аминокислоты является титрование щелочью в присутствии фенолфталеина с предварительным превращением ее в метилольное производное под действием формалина в нейтральной или слабощелочной среде. Данный анализ, несмотря на относительно невысокую точность по сравнению с неводным титрованием в среде уксусной кислоты, установленное фармацевтической статьей ФС.2.1.0001.15, позволяет контролировать содержание аминокислоты на различных этапах ее синтеза, в первую очередь, на этапе кислотного гидролиза капролактама. Для улучшения характеристик результатов формольного титрования рекомендуют использовать в качестве среды дистиллированную воду, освобожденную от углекислоты, а также использовать тимолфталеин вместо фенолфталеина [2].

Целью настоящей работы явилось определение наилучшего варианта реализации анализа в условиях заводской лаборатории с учетом простоты выполнения анализа и отклонений найденных величин от опорных значений.

Сравнительное исследование вышеуказанных вариантов определения массовой концентрации 6-АКК в целевом продукте и промежуточно образующейся ее ониевой соли с минеральной кислотой в процессе гидролиза капролактама проводили методом «введено-найдено». За опорные значения массовой концентрации аминокислоты для фармацевтически чистого продукта принимали значение, определенного неводным титрованием (табл., п.1), для ониевой соли аминокислоты, в частности, гидрохлорида 6-аминокапроновой кислоты (АКК-ГХ), полученного согласно [3] – теоретическое содержание аминокислоты, т.е. 78,25%. Для получения метилольного производного из солянокислой соли аминокислоты раствор аналита предварительно нейтрализовали 0,1 н раствором щелочи до нейтральной реакции по метиловому красному.

Также нами впервые предложен ранее не применяющийся для анализа аминокислот индикатор тимоловый синий. Результаты исследования приведены в таблице.

В результате исследования показано, что в практической деятельности наиболее удобно

Таблица 1.

№	Аналит	Условия проведения анализа		С _{ср} , %	СКО, %	δ, %
		Индикатор	Растворитель			
1	6-АКК	КФ	Уксусная кислота	99,98	0,23	–
2	6-АКК	МК/ФФ	Дистил. вода	97,93	2,07	2,05
3	6-АКК	МК/ФФ	Дистил. вода без СО ₂	100,49	1,11	0,51
4	6-АКК	МК/ТФ	Дистил. вода	104,45	7,78	4,47
5	6-АКК	ТС	Дистил. вода	100,31	2,31	0,33
6	АКК-ГХ	МК/ФФ	Дистил. вода	76,24	2,55	2,01
7	АКК-ГХ	МК/ФФ	Дистил. вода без СО ₂	79,66	1,82	1,41
8	АКК-ГХ	ТС	Дистил. вода	77,35	1,13	0,90

Примечание: индикаторы: КФ – кристаллический фиолетовый; МК – метиловый красный; ФФ – фенолфталеин; ТФ – тимолфталеин; ТС – тимоловый синий.

применение тимолового синего при растворении навески аналита в дистиллированной воде. Дополнительным преимуществом использования предложенного нами индикатора является возможность дифференцированного определения аминокислоты, минеральной кислоты,

связанной в ониевую соль с аминокислотой и свободной избыточной минеральной кислоты в процессе гидролиза капролактама за счет изменения окраски в двух диапазонах pH: 1,2–2,8 и 8,0–9,6.

Список литературы

1. Аринушкина М.М., Крылов В.Ю., Котельникова Т.С., Герасимов С.В. // *Вестник КузГТУ*, 2020. – №1. – С. 61–67.
2. Шапиро Д.К. *Практикум по биологической химии*. – Минск: Высшэйш. школа, 1976. – 288 с.
3. Patent US 776953B2. *Isolation and purification of 6-aminocaproic acid* / M. Magnani, etc. – Filed Aug.4, 2016. Publication Feb.9, 2017.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОНА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Н.В. Асеева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 43а, natali.shkuratova@mail.ru*

Нафтохиноны, а также их производные обладают разнообразными фармакологическими свойствами, а именно им присуще антимикробное, противовоспалительное, противовирусное и противоопухолевое действие [1].

2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон был выбран в качестве исходного материала для изучения электрохимических свойств нафтохинонов, поскольку он достаточно стабилен, легкодоступен и известен как ключевой синтетический промежуточный продукт в органической, медицинской и промышленной химии.

В данной работе были исследованы электрохимические свойства 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона методом вольтамперометрии на импрегнированном графитовом электроде (ИМГЭ). Исходный раствор 0,1 М 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона был приготовлен в ДМФА. В качестве фонового электролита использовали предварительно подкисленный 0,1 М соляной кислотой спиртовой раствор 0,1 М NaClO₄ (pH 2,0).

Эксперимент проводили на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab (ООО «НПП Томьяналит», г Томск), в качестве рабочего электрода использовали ИМГЭ, вспомогательный и

электрод сравнения – хлоридсеребряные электроды.

Регистрацию циклических вольтамперограмм (рис. 1) 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона проводили при следующих условиях: рабочий диапазон потенциалов от –1,0 до 1,5 В, скорость сканирования потенциала 100 мВ/с. 2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон имеет один пик окисления при потенциале $E = 0,3 \pm 0,05$ В и соответствующий ему пик восстановления при потенциале $E = -0,1 \pm 0,05$ В.

После получения циклических вольтамперограмм 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона была исследована концентрационная зависимость методом катодной вольтамперометрии в режиме первой производной (рис. 2). По увеличению тока пика электровосстановления 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона при $E = 0,06$ В от увеличения концентрации вещества в растворе построена градуировочная зависимость $y = 4,472x + 4,716$ с коэффициентом корреляции 0,9974.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022 и РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

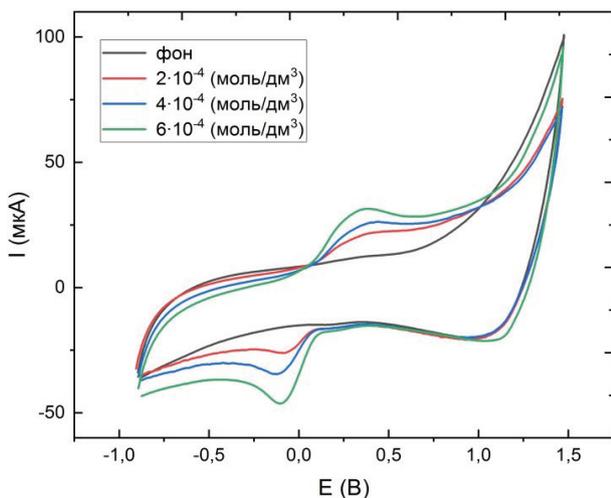


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона в спиртовом растворе 0,1 M NaClO₄ (pH 2,0) на ИМГЭ относительно ХСЭ (1 моль/л KCl); скорость сканирования потенциала 100 мВ/с

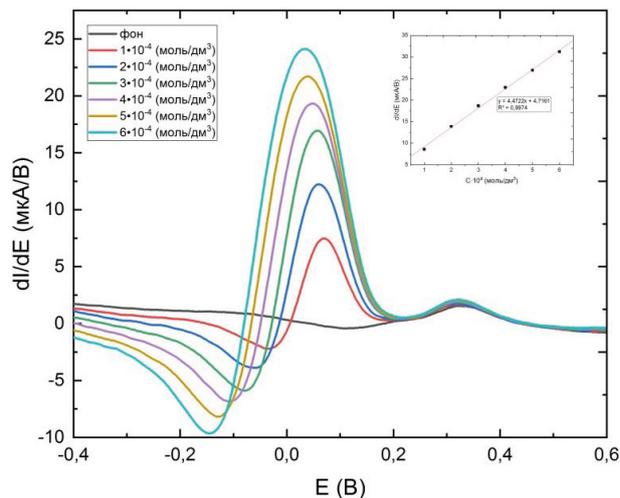


Рис. 2. Зависимость тока электровосстановления 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона от концентрации в спиртовом растворе 0,1 M NaClO₄ (pH 2,0) на ИМГЭ относительно ХСЭ (1 моль/л KCl); скорость сканирования потенциала 100 мВ/с

Список литературы

1. Bhasin D., Chettiar S.N., Etter J.P., Mok M., Li P.K. // *Biorg. Med. Chem.*, 2013. 21. 4662–4669.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ РАКА МОЧЕВОГО ПУЗЫРЯ

Р.Б. Белугина

Научный руководитель – д.х.н., ведущий инженер Д.О. Кирсанов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»
197101, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, rbbelugina@itmo.ru

Согласно данным, опубликованным Всемирной организацией Здравоохранения, рак мочевого пузыря стал 13 по частоте причиной смертности среди всех онкологических заболеваний [1]. Несмотря на это система активного выявления заболевания не разработана и для постановки диагноза требуется тщательная дифференциальная диагностика [2].

Под потенциометрической мультисенсорной системой подразумевают аналитическое устройство, которое состоит из нескольких химических сенсоров, чувствительных к нескольким компонентам исследуемого раствора одновременно, поэтому для обработки данных используют различные современные методы машинного обучения [3]. В настоящий момент мультисенсорные системы как средство медицинской диагностики рака органов мочеполовой

системы не изучены достаточно, однако данный метод имеет высокий потенциал. Исследовательскими группами был предложен ряд сенсоров для диагностики рака простаты: часть из них реагирует на отдельные соединения-онкомаркеры, другие определяют интегральный состав проб, который в ряде случаев отличается для больных раком и здоровых. Для этого используются различные электрохимические технологии: вольтамперометрия [4–5], потенциометрия [6–8], кондуктометрия [9]. В работе [10] применена потенциометрическая мультисенсорная система для исследования проб мочи у больных раком мочевого пузыря и выявления дисфункций мочевой системы и уровня креатинина. В работе была продемонстрирована возможность распознавания на ограниченном числе выборок (26 наблюдений), однако не были построены клас-

сификационные модели и не оценивались чувствительность и специфичность распознавания.

Целью нашей работы было изучить возможность применения потенциометрической мультисенсорной системы для диагностики рака мочевого пузыря и выбрать метод машинного обучения, который позволит с наибольшей точностью определить статус относительно заболевания. Для этого были отобраны образцы проб мочи больных раком мочевого пузыря и контрольной группы (более 25 для каждой группы). Все образцы отбирались утром, натощак и

хранились при температуре -5°C , что обеспечивало постоянство состава. Результаты измерений были исследованы основными методами машинного обучения: метод главных компонент, логистическая регрессия, дерево решений, случайный лес и т.д.

Выводы будут представлены на конференции.

Исследование проводится при поддержке Фонда содействия инновациям по программе УМНИК в рамках договора №653ГУЦ-ЭС8-D3/63076 от 02 декабря 2020.

Список литературы

1. URL: <https://gco.iarc.fr/today> (дата обращения: 11.03.21).
2. Клинические рекомендации. Рак мочевого пузыря, 2020.
3. Легин А.В., Рудницкая А.М., Власов Ю.Г. Химические Сенсоры. – М.: Наука, 2011. – 399 с.
4. Kavosi B., Salimi A., Hallaj R., Moradi F. // *Biosensors and Bioelectronics*, 2015. – 74. – P. 915–923.
5. Kim D.-J., Lee N.-E., Park J.-S., Park I.-J., Kim J.-G., Cho H. J. // *Biosensors and Bioelectronics*, 2010. – 25. – №11. – P. 2477–2482.
6. Dai H., Zhang S., Hong Z., Lin Y. // *Analytical Chemistry*, 2016. – 88. – №19. – P. 9532–9538.
7. Rebelo T., Santos C., Costa-Rodrigues J., Fernandes M., Noronha J., Sales M.G. // *Electrochimica Acta*, 2014. – 132. – P. 142–150.
8. Solovieva S., Karnaukh M., Panchuk V., Andreev E., Kartsova L., Bessonova E., Legin A., Wang P., Wan H., Jahatspanian I., Kirsanov D. // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019. – 289. – P. 42–47.
9. Bhardwaj S., Sharma A., Bhardwaj N., Kukkar M., Gill A, Kim. K.-H., Deep A. // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017. – 240. – P. 10–17.
10. Lvova L., Martinelli E., Dini F., Bergamini A., Paolesse R., Natale C., D'Amico A. // *Talanta*, 2009. – 77. – P. 1097–1104.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИПЕРМЕТРИНА НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕЗОПОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ

В. Богословский

Научный руководитель – д.х.н., профессор ИШПР, в.н.с. ИШХБМТ Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, vladimir.shaman375@gmail.com

Вольтамперометрическое определение циперметрина основано на способности циперметрина электрохимически или адсорбционно осаждаться из анализируемого раствора на поверхности графитового электрода при потенциале накопления, с последующим растворением в процессе анодной развертки при потенциале, характерном для циперметрина.

Циперметрин – это пиретроидный пестицид 2 типа, который относится к группе цианопиретроидов. Хореатозы, судорожные припадки, нарушение походки, контроль движений и другие нейротоксические эффекты являются прояв-

лением его характерных особенностей и относятся ко 2 и 3 группам риска для человека [1, 2]. ПДК циперметрина в воде и воздухе колеблется от 0,006 до 0,5 мкг/дм³, что требует от аналитических методов контроля достаточно низкий предел обнаружения, допускаемой погрешностью, временными затратами и стоимостью анализа. Для вольтамперометрических методов при определении органических веществ данные требования выполнимы.

Для увеличения чувствительности метода широко используется модификация поверхности различными элементами и органическими

веществами. Нами разработан новый способ модифицирования поверхности графита мезопористым углеродом. Способ заключался в предварительной подготовке раствора модификатора: в 0,005 г полистирола добавляли 0,01 г мезопористого углерода и растворяли в 1 мл дихлорэтана. Полученный раствор тщательно перемешивали и наносили на рабочую поверхность электрода.

Изучена зависимость аналитического сигнала циперметрина от времени контакта модифицированного раствора с поверхностью элект-

рода. Из полученной зависимости выбрано оптимальное время контакта, которое составляло 3–4 сек. На рисунке представлена вольтамперограмма пестицида на графитовом электроде, модифицированном мезопористым углеродом.

Таким образом, нами впервые получен аналитический сигнал циперметрина при концентрации порядка 10^{-2} – 10^{-3} мкг/мл, выбраны рабочие условия его определения для дальнейшей разработки методики его количественного определения.

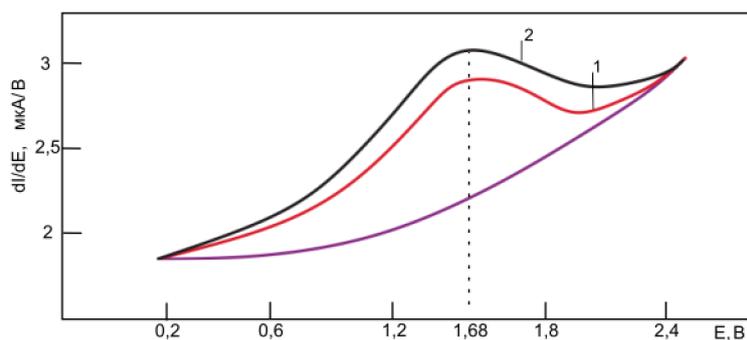


Рис. 1. Вольтамперограмма пестицида на графитовом электроде (1) и модифицированном мезопористым углеродом (2)

Список Литературы

1. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень), Гигиенические нормативы ГН 1.2.3111-13, 2014.
2. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data Joint FAO/WHO Expert Committee on Food

Additives (2004: Rome, Italy) / Evaluation of certain food additives and contaminants: sixty-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. (WHO technical report series; 925).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКОВ ОБМЕНА НА ГРАНИЦЕ Al/ХЛОРАЛЮМИНАТНАЯ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ 1-ЭТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИД

А.В. Бороздин^{1,2}, В.А. Эльтерман², П.Ю. Шевелин²
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. П.Ю. Шевелин

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, alix_1998@bk.ru

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620066, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, vladimir.elterman@yandex.ru

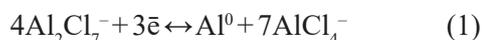
Алюминий-ионный аккумулятор открывает большие перспективы в аккумуляторной промышленности. Теоретическая объемная емкость алюминий-ионной аккумуляторной батареи (АИА) составляет 8046 мАч/см³, что в 3–4 раза превышает емкость литий-ионного аккумулятора (2062 мАч/см³) [1]. АИА обладает сверх-

высокой скоростью заряда и разряда, низкой стоимостью, высокой пожаробезопасностью и экологичностью, по сравнению с другими химическими источниками тока.

С точки зрения стоимости, электрохимической стабильности и температурного диапазона существования электролита в жидком состоянии

наиболее подходящим электролитом для АИА считается хлоралюминатная ионная жидкость (ИЖ) состава $AlCl_3$ -1-этил-3-метилимидазолий хлорид ($[EMIm]Cl$). В зависимости от молярной концентрации $AlCl_3$ (x_{Al}) расплав может проявлять как кислотные ($x_{Al} > 0,5$), так и основные ($x_{Al} < 0,5$) или нейтральные ($x_{Al} = 0,5$) свойства по Льюису.

Установлено, что наличие частицы $Al_2Cl_7^-$ обуславливает протекание как катодной, так и анодной электрохимической реакции в хлоралюминатной ИЖ 1-этил-3-метилимидазолий хлорид [2]. $Al_2Cl_7^-$ существует в области кислых расплавов. В таких расплавах на алюминиевом электроде протекает следующая электродная реакция:



Для оптимизации работы и понимания механизма работы анодного полуэлемента АИА, проведены измерения плотности тока обмена и емкости двойного электрического слоя на границе алюминия с хлоралюминатной ионной жидкостью на основе 1-этил-3-метилимидазолийхлорида в широком диапазоне концентраций $AlCl_3$ 50–66,7 мол %, при температуре 30 °С.

С применением кулоностатического метода [3] по формуле 2 рассчитаны экспериментальные плотности тока обмена на границе алюминий исследуемый электролит в симметричной трехэлектродной электрохимической ячейке $Al|AlCl_3-[EMIm]Cl|Al$. Торцевой рабочий

электрод, электрод сравнения и противоэлектрод изготовлены из высокочистого алюминия марки А5N. Все электрохимические измерения проводили в атмосфере сухого аргона ($[O_2] < 0,1$ ppm, $[H_2O] < 0,1$ ppm), используя перчаточный бокс UniLab MBraun.

$$\eta = \eta_{t=0} \exp\left(-\frac{i_0 n F}{C_d R T} t\right) \quad (2)$$

Результаты измерений представлены на рисунке 1. Как видно из графика в данном концентрационном диапазоне зависимость токов обмена от концентрации $AlCl_3$ отсутствует. Плотность тока обмена составляет $1,7 \pm 0,1$ мА/см². Емкость двойного электрического слоя $1,1 \pm 0,1$ мкФ/см².

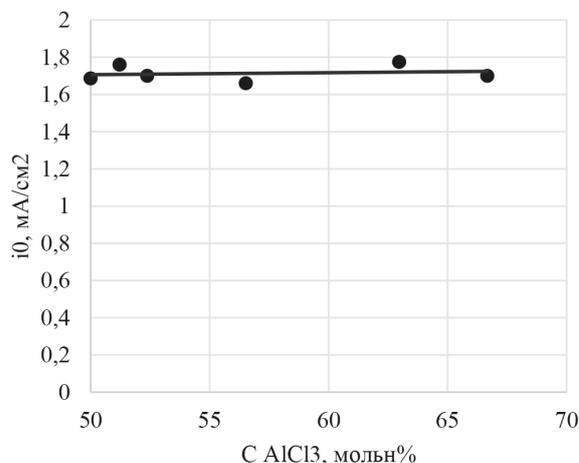


Рис. 1. Зависимость i_0 от мольной доли $AlCl_3$ на границе $Al|AlCl_3-[EMIm]Cl$

Список литературы

1. Lin M-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B-J., Dai H. // *Nature*, 2015. – 520. – P. 324–328.
2. Elterman V.A., Shevelin P.Y., Chizhov D.L., Yolshina L.A., Il'ina E.A., Borozdin A.V., Kordess M.I., Ezhikova M.A., Rusinov G.L. // *Electrochimica Acta*, 2019. – 323. – P. 134806.
3. Дамаскин Б.Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. – М.: МГУ, 1965. – 104 с.

НЕФЕЛОКСЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИГАЛОГЕНИДАХ ЕВРОПИЯ EuL_2 ($L = Cl, Br, I$)

К.С. Василюк, С.М. Якупова, Д.Р. Газеева
 Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. Д.И. Галимов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
 450075, Россия, г.Уфа, проспект Октября, 141, kristina.vasiluk@inbox.ru

Дигалогениды европия находят широкое практическое применение в качестве допантов при создании люминесцентных материалов, в

т.ч. для OLED- и LED-устройств. В этой связи, фотолюминесценция (ФЛ) соединений EuL_2 , допированных в твердые матрицы, является хо-

рошо изученным явлением. В то же время ФЛ индивидуальных соединений EuL_2 исследована в гораздо меньшей степени [1]. В настоящей работе представлены результаты экспериментально-теоретического исследования влияния природы галоидного аниона L^- на 5d-люминесценцию иона Eu^{2+} в кристаллических дигалогенидах EuL_2 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [2].

Спектры ФЛ твердых EuL_2 состоят из одиночной диффузной полосы в синей области спектра (рис. 1), обусловленной разрешенным излучательным $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ переходом в ионе Eu^{2+} , положение которой сильно зависит от природы аниона L^- при катионе европия: 409, 428 и 432 нм для $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}$ и I , соответственно. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах возбуждения ФЛ в соответствии со следующим рядом: 375 (Cl^-) > 380 (Br^-) > 395 нм (I^-).

Для изучения влияния координационной среды на длинноволновый сдвиг максимумов ФЛ, мы оценили ковалентный характер и степень ионности связи $\text{Eu}-\text{L}$, используя классическую теорию химических связей, структурный подход и метод Полинга [3–5]. В результате установлено, что ионный характер связи $\text{Eu}-\text{L}$ уменьшается в ряду $\text{Eu}-\text{Cl} > \text{Eu}-\text{Br} > \text{Eu}-\text{I}$, т.е. ковалентный характер связи увеличивается. Обнаруженные сдвиги хорошо коррелируют со средними значениями поляризуемости (α) анионов, рассчитанными методом РВЕ/3 ζ (Priroda 11), которые в свою очередь коррелируют с энергиями излучательных уровней $4f^65d^1$ иона Eu^{2+} (табл. 1).

Таблица 1. Параметры, характеризующие связь $\text{Eu}-\text{L}$

$\text{Eu}-\text{L}$	E (эВ) ^a	$r_{\text{Eu}-\text{L}}$ (Å) ^b	r_{L} (Å) ^c	Δr (Å) ^d	χ_{L} ^c	i (%) ^d	$\alpha(\text{L}^-)$ (Å ³) ^e
$\text{Eu}-\text{Cl}$	3,18	3,095	0,990	0,255	3,16	62	1,79
$\text{Eu}-\text{Br}$	3,09	3,163	1,210	0,171	2,96	52	3,12
$\text{Eu}-\text{I}$	3,05	3,337	1,401	0,154	2,66	42	4,57

a – энергия излучательного $4f^65d^1$ -уровня иона Eu^{2+} была оценена по точке пересечения касательной линии к левой ветви спектра ФЛ с осью абсцисс; *b* – данные работы [3]; *c* – ковалентные радиусы и электроотрицательность галогенов взяты из [4]; $r_{\text{Eu}} = 1,85$ Å. Электроотрицательность европия (χ_{Eu}) была оценена как среднее значение электроотрицательностей самария и гадолиния ($\chi_{\text{Sm}} = 1,17$ и $\chi_{\text{Gd}} = 1,20$); *d* – параметры связи были рассчитаны как $\Delta r = r_{\text{Eu}-\text{L}} - (r_{\text{Eu}} + r_{\text{L}})$ и $i = [1 - \exp(-\Delta\chi/2)] \times 100\%$ [5]; *e* – Квантово-химические расчеты РВЕ/3 ζ .

Список литературы

- Galimov D.I., Bulgakov R.G. // *Lumin.*, 2019. 34(1). 127–129.
- Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G. // *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2020. 403. 112839.
- Sanchez J.P., Friedt J.M., Baernighausen H., Duyneveldt A.J. // *Inorg. Chem.*, 1985. – 24. – P. 408.
- Emsley J. *The Elements*. – New York: Oxford Univ. Press, 1998. – 300 p.
- Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. – New York: Cornell University Press, 1960. – 644 p.

На основании полученных корреляционных зависимостей сделан вывод, что bathochromный сдвиг максимумов в спектрах ФЛ обусловлен нефелоксетическим эффектом, а именно увеличением степени ковалентности связи $\text{Eu}-\text{L}$, приводящей к уменьшению (в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$) энергетической щели между валентной зоной, образованной 3p-уровнями анионов L^- , и зоной проводимости, образованной 5d-уровнями Eu^{2+} . Таким образом, изменение координационного окружения иона Eu^{2+} является эффективным способом настройки спектрально-люминесцентных свойств соединений двухвалентного европия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90199).

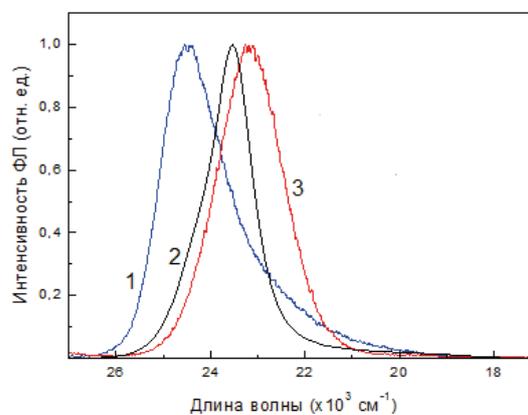


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллических образцов EuL_2 , где $\text{L} = \text{Cl}$ (1), Br (2), I (3). $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ E110 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

Ю.М. Водова, Д.Э. Усатова

Научный руководитель — к.х.н., доцент Н.А. Гавриленко

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, VodovaYulia@yandex.ru*

Синтетические пищевые красители способны оказывать негативное воздействие на здоровье человека, поэтому возникает необходимость контроля их содержания в пищевой продукции. На территории РФ максимально допустимое содержание красителей в пищевых продуктах установлено в соответствии с ТР ТС 029/2012. Среди синтетических пищевых красителей широко распространен краситель Желтый «Солнечный закат» (E110), который зачастую встречается в продуктах как индивидуально, так и в сочетании с другими красителями. При анализе пищевых красителей в продуктах важной стадией является извлечение красителя из пищевой матрицы. Для этого применяют как жидкостную, так и твердофазную экстракцию с последующим элюированием. В последнее время большую популярность набирает метод твердофазной спектрофотометрии, который предполагает измерение светопоглощения непосредственно в твердой фазе.

В данной работе предложена методика твердофазно-спектрофотометрического определения синтетического пищевого красителя Желтый «солнечный закат» с использованием полиметакрилатной матрицы.

Полиметакрилатная матрица представляет собой прозрачный полимерный материал,

содержащий функциональные группы, за счет которых возможно извлечение красителя в объеме матрицы. Полиметакрилатную матрицу в виде прозрачной пластины толщиной $0,60 \pm 0,04$ мм, из которой вырезали пластины размером $6,0 \times 8,0$ мм и массой 0,05 г получали реакцией радикальной блочной полимеризации.

Краситель в водном растворе может находиться в анионных формах HR^{2-} и H_2R^- и имеет максимум поглощения на длине волны 482 нм, который сохраняется после твердофазной экстракции красителя в полиметакрилатную матрицу (рис. 1а). В работе исследовано влияние концентрации кислоты в растворе красителя на его экстракцию в полиметакрилатную матрицу (рис. 1б). Установлено, что максимальная экстракция красителя наблюдается в кислой среде ($C_{HCl} = 1$ моль/л), вероятно, за счет взаимодействия положительно заряженной матрицы вследствие протонизации ее карбонильных групп и отрицательно заряженной формы красителя H_2R^- .

Построены градуировочные зависимости для твердофазно-спектрофотометрического определения пищевого красителя E110 с использованием полиметакрилатной матрицы при времени контакта матрицы с раствором красителя

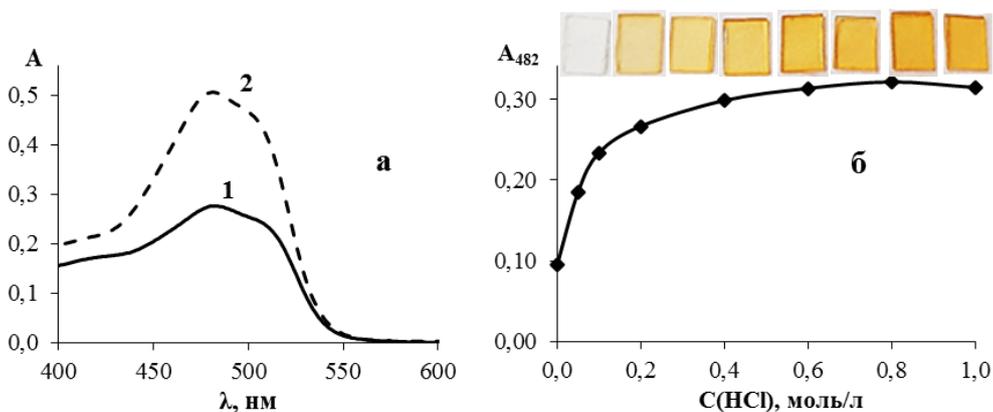


Рис. 1. Спектры поглощения красителя E110 (а) в растворе – 1, в ПММ – 2 и влияние концентрации кислоты на экстракцию красителя в ПММ (б)

5, 15, 30 и 45 минут с пределами обнаружения 0,67; 0,45; 0,19; 0,06 мг/дм³ соответственно.

В работе была исследована возможность определения красителя Желтый «Солнечный закат» в присутствии красителя Понсо 4R (E124). Оба красителя относятся к классу сульфазокрасителей, имеют сходное строение и как следствие обладают близкими оптическими характеристиками ($\lambda_{\text{maxE124}} = 505$ нм). Поэтому прямое спектрофотометрическое определение красителя E110 в присутствии E124 невозможно. Для определения красителя Желтый «Солнечный закат» в присутствии Понсо 4R был применен рас-

четный метод Фирордта, а также метод HPSAM (H-point Standard Addition Method). Для обоих методов на модельных растворах подобраны аналитические длины волн.

Методика была успешно апробирована при определении красителя Желтый «Солнечный закат» в пищевых продуктах и фармацевтическом препарате, содержащегося как индивидуально, так и при совместном присутствии с красителем Понсо 4R, относительное среднеквадратическое отклонение результатов анализа не превысило 8%.

КИНЕТИКА ПЛАЗМОН-ИНИЦИИРУЕМОГО ГОМОЛИЗА СВЯЗИ С–ОН В АЛКОКСИАМИНАХ

Д.Е. Воткина, П.В. Петунин, О.А. Гусельникова
Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, dvotkina@mail.ru*

Процесс контролируемого образования радикальных частиц играет ключевую роль в самых различных областях химической промышленности: от создания полимеров строго заданной архитектуры [1] до применения в терапии онкологических заболеваний [2]. Для реализации этого процесса требуется использование особых прекурсоров, которые под действием внешних стимулов генерируют две радикальные частицы. На сегодняшний день исчерпывающе изучен процесс образования частиц под действием высоких температур и света [3]. Недавно была показана принципиальная возможность использования энергии плазмонного резонанса для эффективного протекания данного превращения в более мягких условиях [4]. В данной работе нами подробно изучены факторы, влияющие на плазмон-иницируемый гомолиз, и найдены оптимальные условия его проведения.

Таким образом, целью работы являлось изучение кинетики плазмон-иницируемого гомолитического разрыва связи С–ОН алкоксиаминов на основе нитроксида **ТЕМРО** с использованием сферических наночастиц золота 13 нм.

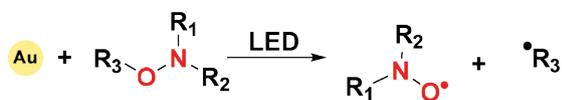


Схема 1. Плазмон-иницируемый гомолиз алкоксиаминов

В ходе исследования были получены неожиданные результаты. Оказалось, что не все алкоксиамины способны подвергаться плазмон-иницируемому гомолизу. Так, в ряду, представленному на рисунке 1, скорость гомолиза соединений снижается в следующем порядке $1 > 2 \approx 3 > 4$. Причем алкоксиамин **4** совсем не вступает в реакцию. Данный факт требует дальнейшего изучения.

Кроме того, особое значение имеет содержание алкоксиамина в образце: при увеличении концентрации соединения наблюдалось уменьшение скорости гомолиза. Данный эффект может быть объяснен способностью энергии плазмонного резонанса превращать триплетный кислород в синглетный [5], присутствие которого ингибирует гомолиз. Нетипичным стал также факт того, что скорость гомолиза незначительно

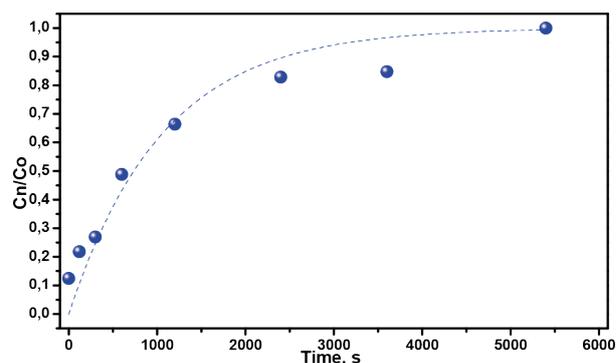


Схема 2. Гомолиз алкоксиамина 1 при 660 нм

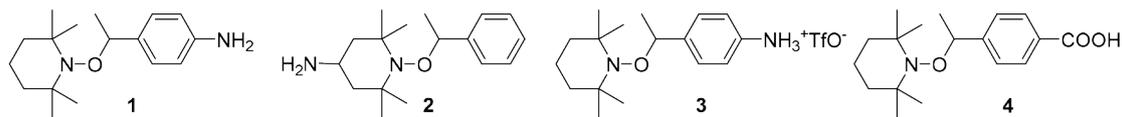


Рис. 1. Структуры алкоксаминов, исследуемых в плазмон-иницируемом гомолизе

зависит от мощности источника и концентрации наночастиц золота.

Полученные результаты исследования открывают перспективы эффективного проведе-

ния гомолиза в мягких условиях с возможностью контролировать процесс путем варьирования структуры алкоксаминина.

Список литературы

1. Matyjaszewski K. et.al., *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. Progress in Polymer Science*, 2007. 32 (1). 93–146.
2. Audran G. et.al., *Alkoxyamines: A new family of pro-drugs against cancer. Concept for theranostics. Organic & biomolecular chemistry*, 2014. 12 (5). 719–723.
3. Gimes D. (Ed.). *Nitroxide mediated polymerization: from fundamentals to applications in materials science*, 2016. 19. Royal Society of Chemistry.
4. Postnikov P. et.al., *Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): a method for preparation of functional surfaces. Journal of Materials Chemistry A*, 2019. 7(20). 12414–12419.
5. Chadwick S.J., et.al., *Singlet oxygen generation by laser irradiation of gold nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C.*, 2016. 120(19). 10647–10657.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И РОДИЯ НА КАРБЕНИЗИРОВАННОМ МЕЗОПОРИСТОМ СОРБЕНТЕ

А.Е. Высотина¹

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова²

¹ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»
660123, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд, 1, ali.ishutina@gmail.com

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Металлы платиновой группы обладают уникальным набором свойств, благодаря которым они занимают важное место в различных областях промышленности. В последние годы наблюдается рост объемов вторичного сырья, содержащего Pt, Pd и Rh, которое характеризуется высоким содержанием макроэлементов, что затрудняет аналитическое определение металлов платиновой группы.

Одним из эффективных способов извлечения анализируемых элементов из матрицы пробы является сорбционное концентрирование, а поиск сорбентов, обладающих высокой емкостью, и способных к быстрому и селективному

извлечению металлов платиновой группы до сих пор является актуальной задачей.

Целью исследования является определение типа адсорбционных изотерм Pt, Pd и Rh, которые позволят понять и описать механизм сорбции и определить сорбционную емкость сорбента.

Сорбционное концентрирование элементов проводилось на карбенизированный мезопористый сорбент Lewatit AF5, характеристики которого приведены в таблице 1.

Концентрирование осуществлялось в статических условиях из модельных хлоридных растворов в течении 24 часов. Концентрация аналитов в исходных растворах составляла от 3 до

50 ммоль/л. Равновесные концентрации металлов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

В ходе экспериментов была показана применимость линейного уравнения изотермы Ленгмюра для описания опытных данных, которая говорит о том, что сорбированные молекулы равномерно распределены по всей поверхности сорбента в виде монослоя.

Также были рассчитаны предельные значения адсорбции, позволяющие оценить сорбционную емкость AF5, которая для Pt, Pd и Rh составила 1,21 ммоль/г; 1,16 ммоль/г и 0,49 ммоль/г соответственно. Полученные экспериментальные данные достаточно хорошо совпадают с теоретическими, что снова подтверждает применимость уравнения изотермы Ленгмюра для описания исследуемых процессов.

Значительное отличие величины сорбционной емкости для Rh можно объяснить механизмом сорбции. Как известно из литературных источников, сорбционный механизм углеродных сорбентов, в частности активированных углей, заключается в ионообменной сорбции анионов платиновых металлов на поверхности активированного угля и самопроизвольном восстановлении ионов за счет электронодонорных свойств активированного угля [1].

Главную роль в восстановлении платиновых металлов проявляет углерод, обладающий более отрицательным окислительно- восстано-

вительным потенциалом, чем потенциалы систем $[PtCl_6]^{2-}/Pt^0$, $[PdCl_4]^{2-}/Pd^0$. Анион $[RhCl_6]^{3-}$ не обладает способностью восстановления на активированном угле. Это связано с более отрицательным значением $E_{ст}$ для данного аниона, чем $E_{ст}$ активированного угля. Таким образом можно предположить, что емкость сорбента Lewatit AF5 для анионов Rh равная 0,49 ммоль/г обусловлена исключительно ионообменным сорбционным механизмом.

Однако, AF5 – пористый сорбент, а адсорбционная изотерма Ленгмюра не описывает сорбцию в порах. Поэтому можно использовать модель Дубинина-Радускевича, которая позволяет определить, возможна ли сорбция вещества в порах и насколько заполнены эти поры. Степень заполнения пор для Pt, Pd и Rh составила 90%; 81% и 75% соответственно.

Таким образом в ходе исследования были определены типы сорбционных изотерм, сорбционная емкость и степень заполнения пор при сорбционном концентрировании Pt, Pd и Rh на карбонизированном мезопористом сорбенте Lewatit AF5.

Таблица 1. Физико-химические свойства адсорбента Lewatit AF5

Размер гранул, мм	0,4–0,8
Площадь поверхности, м ² /г	1200
Объем пор, см ³ /г	0,15
Диаметр пор, нм	8,0

Список литературы

1. Совместное определение в рудах и концентратах золота, серебра и металлов платиновой группы: Монография / Л.Д. Агеева,

А.С. Буйновский, Н.А. Колпакова, Т.В. Ковыркина. – Северск: Изд. СГТИ, 2003. – 99 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В КИСЛОТНЫХ СОСТАВАХ

А.Н. Галкина, В.Д. Власова, К.А. Потешкина
Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.Ф. Давлетшина

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
11999, Россия, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, alexandragalkina14@gmail.com

В процессе разработки нефтяных месторождений дебит добывающих скважин снижается и возникает необходимость увеличения или восстановления фильтрационных характеристик призабойной зоны пласта с помощью кислотных

обработок. Наиболее известными являются обработки соляной, серной, азотной и сульфаминовой кислотой. Однако существенным недостатком применения данных кислот является их высокая коррозионная активность. Для защиты

металлического оборудования и торможения процесса коррозии необходимо применять ингибиторы – поверхностно-активные вещества, способные адсорбироваться на поверхности металла и создавать прочную защитную пленку [1].

Существуют различные способы определения скорости коррозии металлического оборудования. Наряду с гравиметрическими исследованиями, в промышленности также распространены электрохимические испытания коррозионной агрессивности кислотных составов [2].

В данных исследованиях, определение скорости коррозии основывалось на установлении значений тока коррозии, протекающего между двумя электродами в агрессивной среде. Полученные данные позволили вычислить плотность тока, которая представляет собой заряд, проходящий через единицу площади поперечного сечения электрода.

В качестве объектов исследования использовались стальные электроды. Испытания проводились в растворах 5, 10 и 15 % мас. соляной и сульфаминовой кислот с добавлением ингибиторов коррозии ИК-1 и ИК-2, соответственно. На основании паспортов реагентов диапазон рекомендуемых концентраций для ИК-1 находился в пределах 0,3–1 % и 0,4–0,5 % для ИК-2. Время

эксперимента составило 24 часа при $21 \pm 2^\circ\text{C}$. Скорость коррозии исследовалась с помощью индикатора «Монитор-2М».

Исходя из данных работы [3] известно, что чем ниже плотность тока коррозии, тем эффективнее действие ингибитора за счет адсорбции молекул ингибитора на активной поверхности металла.

На рисунке 1 представлены результаты плотности тока коррозии в соляной кислоте в присутствии различных концентраций ингибитора ИК-1 (А) и в сульфаминовой кислоте в присутствии различных концентраций ингибитора ИК-2 (Б).

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что плотность тока коррозии растет с увеличением концентрации кислоты. При добавлении ингибиторов плотность тока значительно снижается за счет адсорбции молекул ингибитора на поверхности стальных электродов. В случае соляной кислоты наибольшее снижение наблюдается при максимальной концентрации ингибитора ИК-1 – 1 % мас. В сульфаминовой кислоте. Исследование влияния различных концентраций ИК-2 в сульфаминовой кислоте показывает, что плотность тока наиболее низкая при минимальной исследуемой концентрации – 0,4 % мас.

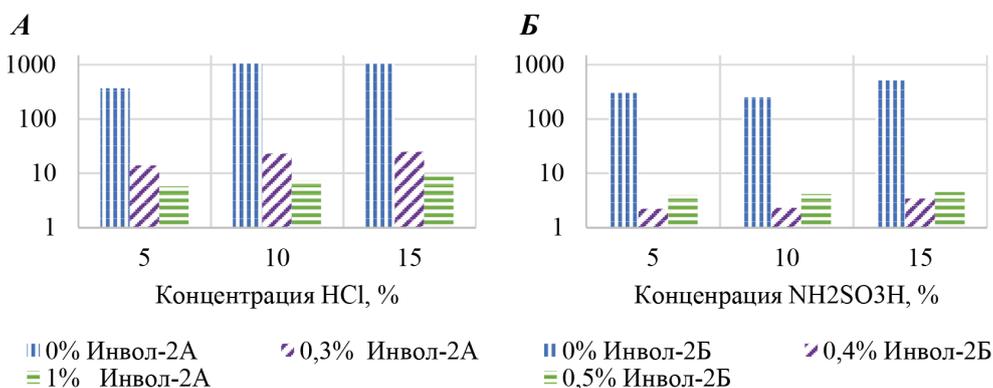


Рис. 1. Зависимость плотности тока коррозии в присутствии различных концентраций ингибитора Ивол-2А от концентрации соляной кислоты (А) и Ивол-2Б от концентрации сульфаминовой кислоты (Б), $t = 21 \pm 2^\circ\text{C}$, $\tau = 24$ часа

Список литературы

1. Силин М.А., Магадова Л.А., Толстых Л.И. и др. *Промысловая химия: учебное пособие*. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2016. – 352 с.
2. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Рябухина В.Н. // *Научно-технический журнал «Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов»*, 2015. – №3. – С. 155–164.
3. Baytomu Y. et al. // *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2018. – Vol. 4. – №1. – P. 11.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛИПИДНОГО СОСТАВА ЭПИКУТИКУЛЯРНОГО СЛОЯ ЛИЧИНОК АЗИАТСКОЙ САРАНЧИ (*Locusta migratoria*) И ИТАЛЬЯНСКОГО ПРУСА (*Calliptamus italicus*) МЕТОДОМ ГХ/МС

М.Д. Ганина, М.А. Тихонова
Научный руководитель – к.х.н. С.В. Морозов

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9, ganina@niioch.nsc.ru

Саранчовые являются опасными вредителями сельского хозяйства в Южной и Западной Сибири. Активно применяющиеся биологические методы борьбы с насекомыми-вредителями основаны на заражении их энтомопатогенными микроорганизмами, которые проникают через защитный эпикутикулярный слой. Эпикутикулярный слой имеет множество важных функций в онтогенезе насекомых: защита от абиотических факторов, участие в меж- и внутривидовой коммуникации, взаимодействие с патогенами. Изучение состава эпикутикулярного слоя важно для понимания фундаментальных механизмов взаимоотношений насекомого с окружающей средой, а также для разработок способов регулирования численности насекомых-вредителей.

Целью данной работы является исследование изменения состава эпикутикулярного слоя в зависимости от гигротермических предпочтений саранчовых методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС). Объектами исследования являлись насекомые, населяющие территории с разными гигротермическими условиями: итальянский прус (*Calliptamus italicus*) обитает в более сухом аридном климате, азиатская саранча (*Locusta migratoria*) – в гумидных зонах близ водоемов.

Идентификацию углеводов проводили на основании анализа молекулярных и характеристических ионов в масс-спектрах, рассчитанных линейных индексов удерживания, и с использованием литературных данных по составу эпикутикулярного слоя саранчовых и других насекомых [1–4].

В результате проведенного анализа были выявлены существенные различия в индивидуально-групповом составе жирных кислот и углеводов эпикутикулярного слоя двух видов саранчи. Основными компонентами эпикутикулярного слоя итальянского пруса являются предельные нормальные, моно- и диметилразветвленные углеводороды состава C25–C39

с преобладанием разветвленных углеводородов состава C37 (11,19- и 13,23-диметил C35, 242,9±48,1 мкг/насекомое) и C39 (11,21- и 13,25-диметил C37, 55,8±15,3 мкг/насекомое). В эпикутикулярном слое итальянского пруса были обнаружены свободные и связанные карбоновые кислоты состава C12–C22, основными были кислоты C16:0 (4,0±1,3 мкг/насекомое), C18:1 (2,4±0,8 мкг/насекомое), C18:3 (0,93±0,36 мкг/насекомое) и C18:0 (2,00±0,75 мкг/насекомое). Основными компонентами эпикутикулярного слоя азиатской саранчи являются предельные нормальные и метилразветвленные углеводороды состава C25–C39 с преобладанием разветвленных углеводородов состава C37 (13,21 и 13,23-диметил C35, 155,5±41,9 мкг/насекомое). В эпикутикулярном слое азиатской саранчи были обнаружены свободные и связанные карбоновые кислоты состава C12–C34 с преобладанием кислот C28:0 (4,05±1,51 мкг/насекомое) и C30:0 (5,06±0,29 мкг/насекомое). В кислотном профиле двух видов саранчи наблюдаются значительные отличия, а также 1,5-кратное увеличение углеводов C37 в эпикутикуле азиатской саранчи.

В количественном содержании в эпикутикулярном слое итальянского пруса наблюдается большее количество углеводов (60,9±11,6 мкг/насекомое), чем в эпикутикулярном слое азиатской саранчи (44,5±8,6 мкг/насекомое).

Подобное различие связано с различием ареалов обитания двух видов саранчи. Повышенное содержание углеводов в эпикутикулярном слое итальянского пруса необходимо для защиты от обезвоживания в более аридном климате. При этом большая восприимчивость итальянского пруса к энтомопатогенным микроорганизмам [5] открывает новые возможности к пониманию процессов заражения и разработке новых способов регуляции численности насекомых-вредителей.

Список литературы

1. Lockey K.H., Oraha V.S. // *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*, 1990. – Vol. 95. – Issue 4. – P. 721–744.
2. Genin E., Jullien R., Perez F., Fuzeau-Braesch S. // *Journal of chemical ecology*, 1986. – Vol. 12. – №6. – P. 1213–1238.
3. Lockey K.H. // *Insect Biochemistry*, 1976. – Vol. 6. – P. 457–472.
4. Page M., Nelson L.J., Haverty M.I., Blomquist G.J. // *Journal of Chemical Ecology*, 1990. – Vol. 16. – №4. – P. 2835–2858.
5. Крюков В.Ю., Леднёв Г.Р., Дубовский И.М., Серебров В.В., Левченко М.В., Ходырев В.П., Сагитов А.О., Глунов В.В. // *Евразийский энтомол. Журнал*, 2007. – Vol. 6. – №2. – С. 195–204.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

А.В. Гераскевич

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30

Гидроксильный радикал является одной из наиболее опасных активных форм кислорода в организме человека ввиду своей высокой реакционной способности и играет ключевую роль в повреждении липидов, нуклеиновых кислот и белков [1]. ОН-радикалы выступают в качестве основных маркеров окислительного стресса, который имеет особое значение в развитии ряда патологий, в том числе и раковых заболеваний [2, 3]. По изменению уровня гидроксильных радикалов в биологических объектах, таких как сыворотка крови или клеточные культуры, можно судить не только об уровне окислительного стресса, но и об эффективности действия антиоксидантных препаратов.

В настоящее время имеется недостаточно простых и эффективных способов селективной детекции ОН-радикалов. Особую проблему для определения гидроксильных радикалов представляет их короткое время свободного существования менее 10^{-9} с. Наиболее часто используемые методы электронного парамагнитного резонанса и флуориметрии являются сложными в исполнении и дорогостоящими. В связи с этим определенные перспективы представляют электрохимические методы анализа ввиду своей высокой чувствительности, экспрессности и простоты в аппаратном оформлении. В частности, метод импедансной спектроскопии является весьма информативным для исследования биологических объектов, где концентрации определяемых веществ составляют примерно

10^{-9} моль/дм³. Данный метод позволяет получить точную информацию об электрохимических процессах, происходящих вблизи рабочего электрода и на его поверхности, с меньшими помехами из-за низкого электрического воздействия [4]. Вследствие этого целью работы является создание электрохимического сенсора для количественного определения гидроксильных радикалов в биологических объектах методом импедансной спектроскопии.

В качестве рабочего электрода использовался графитовый электрод, импрегнированный парафином и полиэтиленом для заполнения пор и уменьшения фонового тока. Данный электрод также является наиболее подходящим для закрепления различных химических модификаторов.

В качестве модификатора, селективно взаимодействующего с ОН-радикалами, был выбран 1-гексантиол, способный образовывать самоорганизующийся монослой на поверхности сенсора. Однако выбранный реагент не закрепляется на графитовом электроде напрямую. В связи с этим поверхность электрода предварительно покрывалась пленкой золота. Таким образом, образование самоорганизующегося монослоя алкантиола происходит за счет хемосорбции атома серы на золоте.

Электроосаждение золота на импрегнированный графитовый электрод проводилось в области потенциалов от $-0,55$ В до $0,05$ В в течение 120 секунд из раствора AuCl_3 концентрацией $82,4$ мкМ. Для образования самоорганизующе-

гося монослоя алкантиола модифицированный электрод опускался в раствор 1-гексантиола концентрацией 2 мМ на сутки.

Исследование характеристик полученного электрохимического сенсора методом импедансной спектроскопии проводилось после каждого этапа модификации. Так, установлено, что полученные импедансные спектры рабочего электрода, модифицированного золотом, а впоследствии и алкантиолом, соответствуют модели Рэндлса. Сопротивление переноса заряда, рассчитанное из эквивалентной схемы, составляет 45 Ом для

графитового электрода, модифицированного золотом. Однако после обработки 1-гексантиолом происходит увеличение сопротивления переноса заряда до 2400 Ом, что указывает на образование монослоя алкантиола на поверхности электрода.

Таким образом, были определены оптимальные условия создания электрохимического сенсора для детекции ОН-радикалов. В дальнейшем планируется исследование характеристик полученного сенсора и проверка его работы на модельных растворах.

Список литературы

1. Меньщикова Е.Б. *Окислительный стресс. Прооксиданты и антиоксиданты.* – М.: Фирма «Слово», 2006. – 556 с.
2. Babbs C.F. // *Free Radical Biology and Medicine*, 1990. – Vol. 8. – №2. – P. 191–200.
3. Vera-Ramirez L. et al. // *Critical reviews in oncology/hematology*, 2011. – Vol. 80. – №3. – P. 347–368.
4. Zhu A. et al. // *Chemical Communications*, 2011. – Vol. 47. – №14. – P. 4279–4281.

ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА НА Ag, Au, Pd и Pd-Au КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ НОСИТЕЛЯ

Д.Ю. Герман¹, Е.Н. Колобова¹, Е.Г. Пакриева¹, S.A.C. Carabineiro², A. Villa³, L. Prati³
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г.Томск, проспект Ленина, 30

²Centro de Química Estrutural
Instituto Superior Técnico Universidade de Lisboa
Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

³Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Milano
Via Festa del Perdono 7-20122 Milano, Italy, dyg1@tpu.ru

С ростом численности населения планеты увеличивается потребление ископаемых ресурсов. В связи с этим, всё больший интерес привлекают альтернативные источники химических веществ. Одних из таких источников является соединение-платформа 5-гидроксиметилфурфурол (НМФ). Одним из основных продуктов, получаемых в процессе окисления НМФ, является 2,5-фурандикарбоновая кислота (FDCA). Это вещество широко используется в фармацевтике и в производстве янтарной кислоты, а главное, является потенциальным мономером для производства полиэтиленфураноата, биополиэфира, предназначенного для замещения полиэтилентерефталата [1].

Наибольшую активность в процессах окисления НМФ с использованием молекулярного

кислорода проявляют катализаторы на основе палладия, платины или золота. Однако каталитическая активность подобных нанесенных катализаторов сильно зависит от различных факторов, таких как дисперсия металла, метод приготовления, свойства носителя, взаимодействие металл-носитель и т.д., поэтому данное исследование требует дальнейшего изучения. Целью настоящей работы является изучение активности моно- и биметаллических катализаторов в процессе окисления НМФ.

Окисление НМФ проводили в реакторе периодического действия при температуре 60 °С и давлении 3 атмосферы O₂. В качестве растворителя использовали H₂O. Анализ пробы проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1260, оснащённом УФ и

рефрактометрическим детекторами. Катализаторы характеризовали методом РФА, БЭТ, АЭС, ПЭМ, РФЭС и индикаторным методом Гаммета. Модифицирование углеродного носителя (Сибунит) проводили в 20% (мас.) растворах азотной кислоты или гидроксида аммония. Катализаторы синтезировали методом иммобилизации золя.

В таблице 1 представлены результаты тестов моно- и биметаллических катализаторов в окислении НМФ. Полная конверсия (97–100%) и углеродный баланс (95–101%) наблюдаются для всех катализаторов, кроме Ag/CeO₂/TiO₂. В то же время, осаждение серебра на Сибуните приводит к полной конверсии, хотя углеродный баланс остается на низком уровне (69%). Это го-

ворит о том, что серебро не может остановить разложение НМФ под действием щелочи.

В целом порядок образования FDCA для оставшихся Au и Pd катализаторов был следующим: Au/TiO₂ ≤ Au/Fe₂O₃/TiO₂ < Au/Al₂O₃-V < Au/La₂O₃/TiO₂ ≤ Au/Al₂O₃-V ≤ Au/MgO/TiO₂ < Au/CeO₂/TiO₂ < Au/AlOOH-S ≤ Au/Cp < Pd/AlOOH-S < Pd/Cp < Pd-Au/Cp < Pd-Au/Cp-HNO₃ < Pd-Au/Cp-NH₄OH. Таким образом, как на Au, так и на Pd наибольшая селективность по FDCA была получена при нанесении металлов на Сибунит. Кроме того, биметаллические системы Pd-Au на углеродном носителе оказались более активными, чем соответствующие монометаллические аналоги (табл. 1).

Таблица 1. Активность моно- и биметаллических катализаторов в окислении НМФ

Катализатор	Конверсия, % через 2 часа	Селективность, %		Угл. баланс, %
		HFCA	FDCA	
Без катализатора	0	0	0	100
NaOH	30	100	0	31
Au/TiO ₂	97	94	6	95
Au/Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	98	93	7	95
Au/La ₂ O ₃ /TiO ₂	99	89	11	95
Au/MgO/TiO ₂	99	87	13	95
Au/CeO ₂ /TiO ₂	99	84	16	96
Au/AlOOH-C	99	90	10	95
Au/Al ₂ O ₃ -V	100	88	12	95
Au/AlOOH-S	100	80	20	95
Ag/CeO ₂ /TiO ₂	36	100	0	30
Pd/AlOOH-S	97	50	50	100
Ag/Cp	98	98	2	69
Au/Cp	100	79	21	95
Pd/Cp	99	45	55	97
Pd-Au/Cp	99	40	60	101
Pd-Au/Cp-HNO ₃	99	32	68	96
Pd-Au/Cp-NH ₄ OH	99	30	70	98

Список литературы

1. A. Gandini, et. al., *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997) 1203–1379.

ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЗУРА Б ИЗ ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ СРЕД И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ БИСПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

А.И. Гойда

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.В. Порфирьева

Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, a.goida@mail.ru

В настоящее время наблюдается значительное внимание к разработке портативных и недорогих аналитических устройств, расширяющих спектр определяемых соединений, таких как биохимические маркеры, лекарственные средства, биологически активные добавки и др. К таковым относятся и биосенсоры, с высокой чувствительностью регистрирующие биоспецифические взаимодействия между молекулами ДНК в составе распознающего слоя и молекулами лекарственных препаратов противоракового действия.

Ранее нами была показана возможность регистрации указанных взаимодействий по сигналам редокс-активных полимеров, используемых как подложка для иммобилизации ДНК. Однако формирование таких слоев затруднено низкой растворимостью исходных мономеров. В данной работе нами изучено влияние добавок хлороформа на свойства электрополимеризованных покрытий на основе Азура Б. Сравнительный анализ вольтамперных кривых на стадии электрополимеризации показал, что в водном растворе, насыщенном хлороформом, редокс-пики красителя лучше выражены по сравнению с водными растворами. Токи пиков растут с числом циклов сканирования потенциала вследствие накопления продукта электрополимеризации на поверхности стеклоуглеродного электрода.

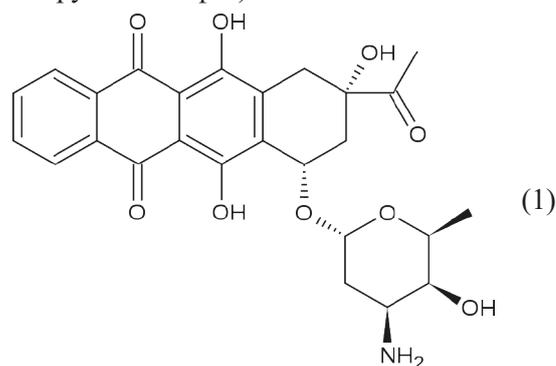
Контроль электрополимеризации и оценку количества осаждаемого продукта осуществляли с помощью пьезоэлектрического резонатора на основе АТ-среза кристалла кварца с золотыми возбуждающими электродами. В процессе электрополимеризации с ростом числа циклов сканирования потенциала происходило накопление на поверхности золотого электрода резонатора продуктов полимеризации: увеличивалась масса покрытия и снижалась резонансная частота колебаний пьезосенсора. Изменение частоты колебаний линейно росло с увеличением числа циклов сканирования потенциала. Таким образом, насыщение водной буферной среды хлорофор-

мом приводило к увеличению эффективности электрополимеризации и накопленной массы продукта на поверхности электрода. Сравнение гравиграмм и вольтамперограмм показало иницирование полимеризации анодным окислением исходного мономера в области высоких анодных потенциалов.

Для покрытий, полученных из водной и водно-органической сред, наклон зависимости $lg(i) - lg(v)$, где i – ток пика, а v – скорость сканирования потенциала, полученной для мономерной и полимерной форм, значительно различался, что говорит о различной природе лимитирующей стадии процесса.

Для создания биосенсора на поли(Азур Б) капельным путем наносили низкомолекулярную ДНК из молок рыбы, предварительно насыщенную Метиленовым синим (МС), выполнявшим функцию редокс-индикатора биохимических взаимодействий. Электрод, покрытый слоем поли(Азур Б), инкубировали 10 мин. в смеси ДНК и МС, промывали водой и далее стабилизировали десятикратным циклированием потенциала в рабочем буфере.

В качестве модельного анализита был выбран антрациклиновый препарат цитостатического действия идарубицин (1), применяемый в терапии острых миелобластных лейкозов. Сигнал окисления-восстановления МС менялся в зависимости от концентрации идарубицина в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-15}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ М (предел обнаружения 1 фМ).



Для оценки возможного мешающего влияния компонентов биологических жидкостей определение идарубицина также проводили в присутствии бычьего сывороточного альбумина и в растворе Рингера-Локка, имитирующего электролитный состав плазмы крови. Удовлетворительные результаты были получены в искусственной и натуральной моче. При опреде-

лении идарубицина в коммерческом препарате «Заведос» для учета мешающего влияния стабилизатора (лактоза), участвующего в реакциях МС, была построена дополнительная градуировочная зависимость для повышения точности определения искомых концентраций препарата.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФ 17-73-20024.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗОЛОТО- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕТУЛИНА НА АЛЮМИНИЕВЫХ НОСИТЕЛЯХ

А.Р. Григорьева¹, Е.Н. Колобова¹, S.A.C. Carabineiro², P. Mäki-Arvela³, D.Yu. Murzin³
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, bar0710@mail.ru

²LAQV-REQUIMTE
Department of Chemistry
NOVA School of Science and Technology
Universidade NOVA de Lisboa
2829-516 Caparica, Portugal

³Johan Gadolin Process Chemistry Centre
Abo Akademi University
FI-20500 Turku, Finland

Оксо-производные бетулина это пентациклические тритерпеноиды класса лупана, обладающие широким спектром фармакологической активности. Основным способом получения оксо-производных бетулина является его окисление токсичными соединениями (например, соединениями хрома). Такие методы характеризуются низким выходом целевых продуктов, длительным временем реакции и низкой селективностью, которая приводит к получению смеси продуктов, а также сложностью утилизации токсичного хрома. Так как данный способ не отвечает принципам «зеленой химии», необходимо найти альтернативные пути получения данных соединений. И одним из путей решения этой проблемы является разработка новых гетерогенно-каталитических методов их получения. В этом отношении наиболее перспективными являются катализаторы на основе наночастиц Au и Ag, так как они позволяют получать оксо-производные бетулина посредством его жидкофазного окисления таким доступным и безопасным окислителем как воздух.

Au- и Ag-содержащие катализаторы были приготовлены методом контролируемого осаждения с использованием различных осаждаю-

щих агентов (для Au – мочевины, Ag – NaOH) и преобразованы в атмосфере водорода. Массовое содержание Au – 4 масс%, Ag – 3 масс%. В качестве носителей были использованы гамма-оксид алюминия (γ -Al₂O₃) и бемит (AlOOH). Активность каталитических систем проверяли в процессе жидкофазного окисления бетулина при T = 140 °C в мезитиле (растворитель), результаты представлена в таблице 1.

Было установлено, что наибольшую значимость в процессе окисления бетулина катализаторами с нанесенными наночастицами Au и Ag играет природа носителя. Носитель определяет не только размер и равномерность распределения наночастиц благородного металла, но и селективность реакции окисления бетулина. Установлено, что данная реакция является структурно-чувствительной, требующей определенного размера наночастиц золота и серебра, 3,3 и 2,9–3 нм, соответственно.

Для изучаемых катализаторов наблюдалось несоответствие между конверсией бетулина и выходом продуктов реакции. Это было обусловлено протеканием побочных реакций, которые катализировались сильными кислотными центрами Льюиса (ЛКЦ) носителя. В

частности, наиболее активные катализаторы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ демонстрировали худшую сходимость баланса масс (GCLPA) из-за наибольшего содержания ЛКЦ. А наименее активные материалы на AlOOH , имея меньшее количество ЛКЦ, характеризовались лучшим GCLPA. При этом наиболее оптимальный размер наночастиц Au и Ag был сформирован на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Данные наблюдения были подтверждены при использовании в качестве носителя для приготовления Ag катализаторов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного посредством прокаливания бемита при 550°C (Ag/ $\text{AlOOH}_{\text{cal}}$). Размер наночастиц Ag уменьшился в 1,3 раза при этом конверсия бетулина для этого образца увеличилась в 1,6 раза по сравнению с Ag/ AlOOH .

Таблица 1. Каталитические результаты золото- и серебросодержащих катализаторов жидкофазного окисления бетулина

	Катализатор	X (%)	GCLPA (%)	Средний размер частиц Au/Ag (нм)	Селективность (%)				
					C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
1	Au/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	97	59	3,1	29	64	0	0	7
2	Au/ AlOOH	77	91	2,9	47	34	0	2	17
3	Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	83	77	3,0	8	53	1	38	0
4	Ag/ AlOOH	31	91	3,4	7	71	2	20	0
5	Ag/ $\text{AlOOH}_{\text{cal}}$	51	90	2,6	7	68	2	22	0

X – конверсия бетулина через 6 ч. (%); GCLPA – сходимость баланса масс (%); селективность по C₁ – бетулолу, C₂ – бетулоновому альдегиду, C₃ – бетулоновой кислоте, C₄ – бетулиновому альдегиду, C₅ – бетулиновой кислоте.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ НАСТОЕК МЕТОДОМ SUPRAS С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Cu(II)-НЕОКУПРОИН, ИММОБИЛИЗОВАННОЙ В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

А.А. Дамзина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, rector@tsu.ru

Интерес к механизмам защиты от «окислительного стресса» увеличивается с каждым годом. Загазованность окружающей среды, стрессы и избыток физических нагрузок способствуют повышению доли свободных радикалов в организме человека. Свободные радикалы оказывают негативное влияние на структуру клеточных мембран и ДНК, повреждая их, что приводит к развитию диабета, сердечно-сосудистым заболеваниям и раку. Вещества, способные снижать концентрацию свободных радикалов, получили название антиоксидантов (АО).

Содержание АО в экстрактах лекарственных настоек обусловлено входящими в их состав витаминов, флавоноидов, кумаринов, орга-

нических кислот, в частности оксибензойных и оксикоричных, фенольных соединений. Ценные вещества лекарственных растений оказывают благоприятное воздействие на организм человека, путем корректировки антиоксидантного статуса, ингибируя образование свободных радикалов.

Для оценки суммарного содержания АО используют различные методы, но наиболее развивающимся является метод спектрофотометрического определения, основанный на восстановлении металлов (Fe(III)/Cu(II)) в присутствии лигандов различными АО с образованием окрашенных комплексных соединений.

В связи с этим представляет интерес исследование антиоксидантной активности (АОА) с использованием индикаторной системы Cu(II)-неокупроин (Nc), иммобилизованной в полиметакрилатной матрице (ПММ). Действие системы основано на восстановлении Cu(II) до Cu(I) АО с образованием хелатного комплекса Cu(I) – неокупроин желтого цвета. Дальнейшая оценка АОА проводится по интенсивности окраски образовавшегося комплексного соединения с использованием спектрофотометрии.

Важно отметить, использование ПММ как твердой фазы позволяет проводить иммобилизацию реагентов без потери прозрачности пластины, что дает возможность исследовать суммарное содержание антиоксидантов в окрашенных образцах.

Определение АОА в растительных препаратах с использованием системы Cu(II)–Nc, иммобилизованной в ПММ представлено на рисунке 1.

Результаты определения АОА лекарственных настоек в пересчете на разные вещества-стандарты представлены в таблице 1. Содержание АО в настойках находили по градуировочному графику для вещества-стандарта в аналогичных эксперименту условиях, с дальнейшим расчетом величины АОА в виде коли-

чества вещества-стандарта, который производит антиоксидантный эффект, и представляли на 100 мл исходного продукта. Выявлена хорошая корреляция полученных результатов определения АОА на разные вещества – стандарты: АК ($r=0,990$), ГК ($r=0,990$), КВ ($r=0,984$) лекарственных настоек с аналогичным показателем – количеством фенольных соединений, которые определяли с применением реактива Фолина-Чокальтеу относительно вещества-стандарта-ГК, что является косвенным доказательством правильности предлагаемой методики.

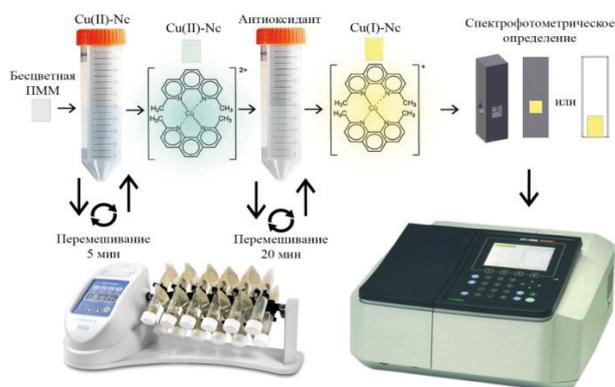


Рис. 1. Схема определения АОА с использованием индикаторной системы Cu(II)–Nc (неокупроин), иммобилизованной в ПММ

Таблица 1. Результаты определения общей антиоксидантной активности в пересчете на разные вещества-стандарты и фенольных соединений лекарственных настоек ($n=3\div 5$, $P=0,95$)

Объект исследования	АОА в пересчете на разные вещества-стандарты			Фенольные соединения, гГК/100 мл экстракта
	гАК/100 мл	гГК/100 мл	гГР/100 мл	
Экстракт родиолы	0,312±0,014	0,332±0,015	0,368±0,018	1,315±0,009
Экстракт левзеи	0,14±0,04	0,15±0,04	0,18±0,05	0,42±0,09
Настойка семян лимонника	0,046±0,021	0,049±0,023	0,056±0,028	0,137±0,006
Экстракт элеутерококка	0,05±0,01	0,053±0,011	0,055±0,013	0,146±0,023
Настойка эхинацеи	0,048±0,011	0,052±0,012	0,059±0,014	0,2047±0,0024
Настойка Женьшеня	0,0052±0,0027	0,006±0,003	0,006±0,004	0,011±0,002

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА (IV)

М.Ю. Егоренко

Научный руководитель – доцент ОХИ ИШПР О.И. Липских

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

Селен является важным микроэлементом нескольких основных метаболических процессов, включая метаболизм гормонов, системы антиоксидантной защиты и иммунные функции. Таким образом, существует острая потребность в аналитических методах, позволяющих проводить точный анализ селена при низких уровнях концентрации [1].

Цель данной работы – разработка методики спектрофотометрического определения селена с помощью качественной реакции крахмала на высвобождающийся йод в результате реакции окисления селена (VI) в селен (IV). Для проведения эксперимента были приготовлены следующие растворы: 1% раствор иодида калия, 0,1 Н раствор соляной кислоты, 1% раствор крахмала.

Методика эксперимента: к 5 мл 1% иодида калия добавляли 1 мл 0,1 Н соляной кислоты и разное количество стандартного раствора селена (IV) концентрацией 0,999 мг/дм³ – от 1 до 10 мкл. После этого полученные растворы поме-

щали в темное место на 10 минут. Затем в каждый образец добавляли по 20 мкл 1% раствора крахмала, наблюдали изменение окраски разной насыщенности в зависимости от концентрации (рис. 1).

Интенсивность окраски растворов оценивали по спектрам поглощения с помощью спектрофотометра Agilent Cary 60-UV-VIS при длине волны 570 нм (рис. 2).

По полученным значениям оптической плотности от концентрации был построен градуировочный график $y=0,0119x+0,161$ ($R^2=0,9468$), линейный диапазон которого сохраняется в интервале концентраций от 2,54 до $25,40 \cdot 10^{-6}$ М (рис. 3).

Из градуировочной характеристики видно, что данная методика позволяет проводить определение селена в широком интервале концентраций и может быть использована для определения целевого аналита в биологически-активных добавках и витаминах.



Рис. 1. Растворы образцов различной концентрацией селена с добавлением 0,1 Н соляной кислоты в присутствии крахмала

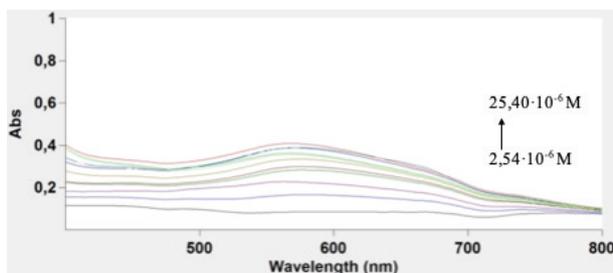


Рис. 2. Спектры поглощения образцов селена с добавлением 0,1 Н соляной кислоты и 1% раствора крахмала

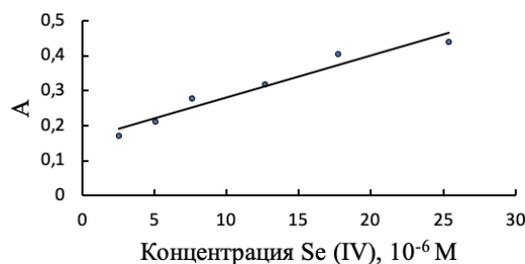


Рис. 3. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации селена

Список литературы

1. Stosnach H. Analytical determination of selenium in medical samples, staple food and dietary supplements by means of total reflection X-ray fluorescence spectroscopy // *Spectrochimica Acta – Part B Atomic Spectroscopy*, 2010. – №9–10 (65). – P. 859–863.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ШЛАКА КОМПЛЕКСНЫМИ МЕТОДАМИ

А.В. Егошина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

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

Аффинаж драгоценных металлов – это комплекс металлургических процессов, в результате которых получают благородные металлы (БМ) высокой степени чистоты. Поскольку в аффинаж поступают многокомпонентные материалы необходимо проводить их обогащение с выводом примесных элементов. Одним из способов обогащения является пирометаллургическая плавка.

В ходе пирометаллургического обогащения получают целевой концентрат (сплав) и ряд побочных продуктов. Одним из таких продуктов является шлак, который представляет собой легкоплавкие отходы силикатного типа, которые в процессе плавки отделяются от жидкого металла и скапливаются на его поверхности.

Стоит отметить, что сложный состав шлака, непостоянство состава и большой примесный фон создают серьезные проблемы при качественном и количественном анализе данного продукта. Без правильного и надежного анализа оценить содержание БМ в шлаке сложно, а значит, решения о дальнейшей необходимости в переработке шлака могут быть ошибочными.

В данной работе проводился комплексный анализ образца шлака, который был получен в ходе пирометаллургических операций. В таблице 1 представлены сравнительные результаты определения БМ в пробе шлака, полученные с помощью методов пробирного анализа (ПА) и рентгеноспектрального анализа (РСА). В отличие от ПА, методом РСА удалось детектировать только два элемента из шести: палладий и серебро. Причем данные по этим элементам значительно различаются.

Дальнейшее усовершенствование анализа пробы шлака было связано с переводением БМ в раствор.

Для отделения металлов от пустой породы и перевода их в раствор проводилось растворение шлака в смеси соляной и азотной кислот (царская водка). Полученный раствор и осадок были проанализированы. В осадке не было обнаружено БМ – это говорит о том, что все металлы перешли в раствор.

В таблице 2 представлен сравнительный анализ исходного шлака (метод ПА) и раствора после вскрытия пробы с использованием

Таблица 1. Содержание благородных металлов в шлаке

Метод анализа	Элементы, %					
	Pt	Pd	Rh	Ru	Au	Ag
ПА	0,0004	0,0013	0,0007	0,0014	0,0004	0,0111
РСА	–	0,0110	–	–	–	0,0490

Таблица 2. Результаты определения БМ в пробе шлака после ее растворения

	Элементы, мг					
	Pt	Pd	Rh	Ru	Au	Ag
Найдено в шлаке (ПА)	0,081	0,263	0,141	0,283	0,081	2,243
Найдено в растворе (АЭС-ИСП)	0,103	0	0	0	0,494	3,996
Расхождение, %	27,46	100	100	100	509,88	78,15

метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). С помощью АЭС-ИСП удалось детектировать элементы Pt, Au и Ag. Остальные элементы ниже предела обнаружения методом АЭС-ИСП. Стоит отметить, что микрограммовые количества БМ, обнаруженные с помощью ПА отличаются от значений, полученных с помощью АЭС-ИСП.

Данные, полученные в результате ПА более корректны по сравнению с данными АЭС-ИСП, потому что для ПА отбирается навеска пробы 100 г, а методом АЭС-ИСП, согласно стандартной методике, анализируются навески массой 0,1–0,2 г. Стоит отметить, что БМ отличаются большой неравномерностью распределения по матрице пробы. Ошибка определения БМ мето-

дом АЭС-ИСП связана так же с высоким содержанием в растворе натрия (до 10 г/л).

Расхождение данных, полученных методами ПА и АЭС-ИСП, показывает, что из-за многокомпонентной матрицы шлама и низких количеств БМ в пробе получить количественный анализ содержания БМ без отделения БМ от матрицы пробы крайне сложно.

В работе рассматривается возможность выделения БМ из матрицы пробы и использование для анализа на БМ метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Метод ИВА позволяет определять БМ в растворах с высоким солевым фоном. Поэтому можно выбирать навеску для анализа 1–5 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА (III) С АРСЕНАЗО III ПОСЛЕ ОСАЖДЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТой ИЗ КИСЛЫХ СРЕД

С.А. Заболотных

Научный руководитель – д.х.н., с.н.с. А.Е. Леснов

«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук»

филиал пермского федерального исследовательского центра

Уральского отделения Российской академии наук

614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3, zabolotsveta@mail.ru

Спектрофотометрический анализ является одним из наиболее часто применяемых методов для определения РЗЭ в различных образцах. Метод позволяет устанавливать содержание РЗЭ с необходимой точностью, используя относительно недорогое и доступное оборудование. В качестве реагента для спектрофотометрического определения РЗЭ используют арсеназо III.

Для осаждения La(III) из кислых растворов в качестве реагента предложено анионогенное ПАВ алкилбензолсульфокислота (АБСК, общая формула $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n=10-14$). В процессах разделения и концентрирования АБСК используется в качестве компонента расслаивающихся систем в экстракции [1], и как пенообразователь в обогатительной флотации [2].

Остаточное содержание ПАВ в растворах после осаждения может оказывать значительное влияние на фотометрические характеристики реагентов и их комплексов с металлами при определении [3]. В связи с этим, в работе изучено влияние АБСК, азотной кислоты и этилового спирта на оптические свойства комплекса La(III) с арсеназо III.

Исследования проводили на спектрофотометре СФ-2000 в кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см. В предварительных исследованиях в качестве раствора сравнения использовали воду, при построении градуировочного графика и определении лантана в растворе после осаждения – холостую пробу.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы на 25 мл вносили 7–70 мкг La(III); 2,5 мл 0,03%-го раствора реагента; 1,5 мл 0,001 моль/л раствора АБСК, 0,3 мл 0,1 моль/л HNO_3 , 2,5 мл EtOH, разбавляли смесь до метки дистиллированной водой, перемешивали и измеряли оптическую плотность растворов при 653 нм относительно холостой пробы. Результаты определения обрабатывали методом наименьших квадратов.

Максимум светопоглощения раствора La(III) лежит в УФ-области спектра (≈ 205 нм). Максимум светопоглощения раствора арсеназо III находится при 540 нм, комплекса с La(III) – при 612 и 653 нм [4].

В присутствии HNO_3 (содержание в пробе 0,01 моль/л и выше) комплекс металла с ре-

агентом разрушается, оптическая плотность раствора при 653 нм падает. С уменьшением концентрации кислоты интенсивность светопоглощения увеличивается, максимум достигается при рН 3,05. Дальнейшее увеличение рН среды приводит к понижению оптической плотности.

Содержание АБСК до концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л в пробе не влияет на положение пиков на спектре комплекса, но увеличивает интенсивность светопоглощения растворов [4]. Дальнейшее увеличение содержания АБСК приводит к росту кислотности и разрушению комплекса.

Введение этилового спирта приводит к значительному увеличению оптической плотности раствора комплекса лантана с реагентом, при этом с ростом содержания этанола увеличивается интенсивность поглощения. Вероятно, присутствие EtOH подавляет диссоциацию комплекса в кислых средах, что также положительно сказывается на возможности определения лантана.

Градуировочному графику соответствует уравнение прямой: $A = 0,016 C_{La} - 0,044$ ($r^2 = 0,9996$, C_{La} в мкг/25 мл). Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале содержания лантана в пробе от 7 до 65 мкг, $\epsilon_{653} \approx 5,45 \cdot 10^4$ (что совпадает с литературными данными [4]), рассчитанный предел обнаружения составил 4 мкг La (III) [5].

Проверка воспроизводимости методики: введено La (III) – 36,0 мкг, найдено – $36,7 \pm 1,0$ ($Sr = 0,003$; $n = 19$; $P = 0,95$). Содержание La (III) в растворе после осаждения с АБСК: прямое определение – $14,0 \pm 1,4$ мкг ($Sr = 0,016$; $n = 6$; $P = 0,95$), метод добавок – $15,0 \pm 0,9$ мкг ($Sr = 0,011$; $n = 6$; $P = 0,95$).

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № АААА-А18-118032790022-7).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Заболотных С.А., Гилева К.О., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Журнал прикладной химии, 2019. – Т. 92. – №4. – С. 516–522.
2. Брыляков Ю.Е., Быков М.Е., Кострова М.А. // Обогащение руд, 2003. – №5. – С. 19–21.
3. Денисова С.А., Леснов А.Е. // Вестник Пермского университета. Серия химия, 2018. – Т. 8. – Вып. 4. – С. 412–419.
4. Заболотных С.А. Денисова С.А. // Вестник Пермского университета. Серия Химия, 2020. – Т. 10. – Вып. 3. – С. 268–276.
5. Ермакова Н.В. Дашдэндэв Бурмаа, Иванов В.М. // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия, 2000. – Т. 41. – №5. – С. 305–308.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДА Sm_3Cl_7 ПРИ 298,15 К. СООБЩЕНИЕ 1: ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭДС-ОБРАЗУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

Н.С. Зайцев, Ю.В. Бендре

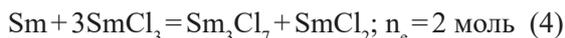
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Ф. Горюшкин

Сибирский государственный индустриальный университет
654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42, koax@sibsiu.ru

Известны многие промежуточные хлориды в системах $LnCl_3 - Ln$ [1]. Нами установлено [2] образование промежуточного хлорида Sm_3Cl_7 из серии составов Ln_nCl_{2n+1} в системе $SmCl_3 - SmCl_2$. Работа посвящена определению термодинамических свойств Sm_3Cl_7 на базе измерения ЭДС твёрдофазных гальванических элементов:



В них $BaCl_2$ служит униполярным Cl-ионным электролитом, а при установленной экспериментально полярности и подтверждённом РФА составе электродов ЭДС-образующими являются реакции:



Методики приготовления таблеток электродов, электролита BaCl_2 , составления гальванических элементов и измерения ЭДС рассмотрены в [3]. Использовали металл марки СММ-1. Трихлорид SmCl_3 синтезировали по способу [4]. Дихлорид самария получали по методике [5].

Полученные вещества анализировали на содержание Sm (комплексометрическое титрование с трилоном Б) и Cl (гравиметрия, осаждение в виде AgCl). В результате анализов найдено (масс. %):

образец SmCl_3 Sm – 58,4±0,2 (теоретически 58,57);

Cl – 41,5±0,1 (теоретически 41,43);

образец SmCl_2 Sm – 67,65±0,3 (теоретически 67,95);

Cl – 32,1±0,1 (теоретически 32,05).

Поскольку Sm_3Cl_7 содержит 66,7 мол.% SmCl_2 , то смеси для таблеток электродов $\text{SmCl}_3|\text{Sm}_3\text{Cl}_7$ и $\text{Sm}_3\text{Cl}_7|\text{SmCl}_2$ приготавливали для параллельных опытов сплавлением SmCl_3 и SmCl_2 с содержанием 20, 40, 65 мол.% SmCl_2 (электрод $\text{SmCl}_3|\text{Sm}_3\text{Cl}_7$) и 68, 80, 95 мол.% SmCl_2 (электрод $\text{Sm}_3\text{Cl}_7|\text{SmCl}_2$).

Результаты измерения ЭДС приведены на рисунках 1–3.

Температурные зависимости ЭДС (E, В) элементов (1)–(3) выражаются уравнениями:

$$E(1) = (1,978 \pm 0,001) + (2,97 \pm 0,12) \cdot 10^{-4} \cdot (T - T_{\text{cp}}); \quad (7)$$

$$E(2) = (1,8682 \pm 0,0007) + (8,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \cdot (T - T_{\text{cp}}); \quad (8)$$

$$E(3) = (0,112 \pm 0,002) + (2,91 \pm 0,49) \cdot 10^{-4} \cdot (T - T_{\text{cp}}). \quad (9)$$

Термодинамические характеристики ЭДС-образующих реакций приведены в таблице для средней взвешенной температуры. Для их

расчёта использовали известные соотношения между термодинамическими свойствами реакции $[\Delta_r G^\circ(T), \Delta_r H^\circ(T), \Delta_r S^\circ(T)]$ и связь между ЭДС элемента и стандартной энергией Гиббса ЭДС-образующей реакции.

Элемент 1

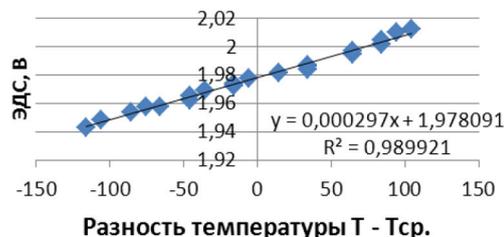


Рис. 1. Зависимость ЭДС элемента (1) от температуры (3 опыта; 21 точка)

Элемент 2

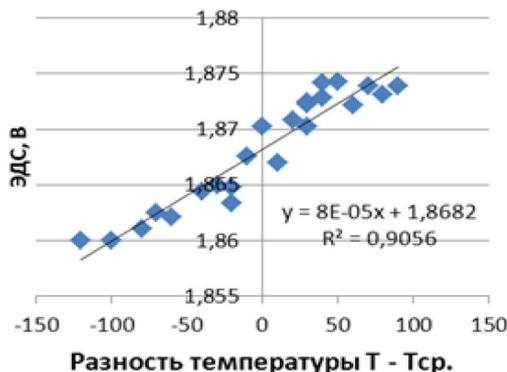


Рис. 2. Зависимость ЭДС элемента (2) от температуры (3 опыта; 24 точки)

Элемент 3

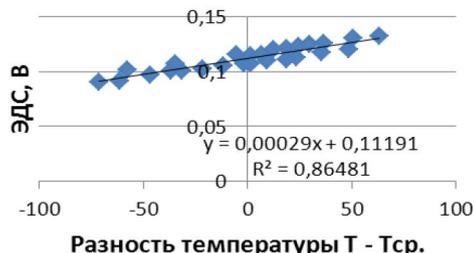


Рис. 3. Рисунок 3. Зависимость ЭДС элемента (3) от температуры (4 опыта; 26 точек)

Таблица 1.

Реакция	T_{cp}, K	$E_{\text{cp}}, \text{В}$	$\Delta_r G^\circ(T_{\text{cp}}), \text{кДж}$	$\Delta_r H^\circ(T_{\text{cp}}), \text{кДж}$	$\Delta_r S^\circ(T_{\text{cp}}), \text{Дж/К}$
(4)	588,7	1,978	-381,7±0,2	-348,0±3,4	57,3±5,8
(5)	593,0	1,8682	-360,5±0,1	-351,0±1,1	16,0±1,9
(6)	664,5	0,112	-21,6±0,4	15,6±6,2	56,2±9,4

Список литературы

1. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th Edition. Sc, Y, La – Lu Rare Earth elements.* – Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer – Verlag, 1982. – 272 p.
2. Лаптев Д.М., Горюшкин В.Ф., Астахова И.С., Полякова Г.Г. // *Журн. неорганической химии*, 1979. – Т.24. – №5. – С. 1311.
3. Горюшкин В.Ф., Пошевнева А.И., Подсевалов В.П. // *Журн. физ. химии*, 1992. – Т. 66. – №12. – С. 3391.
4. Горюшкин В.Ф., Пошевнева А.И., Емельянов В.С. Способ получения безводных трихлоридов лантанидов // *А.с. 1675209 СССР, С 01 F 17/10*. Б.И. 1991. №33.
5. Лаптев Д.М., Горюшкин В.Ф., Кулагин Н.М., Воронцов Е.С. // *Журн. неорганической химии*, 1976. – Т. 21. – №10. – С. 2616.

АНАЛИЗ МОЧИ И КАЛА КРЫС МЕТОДОМ ВЭЖХ/УФ В ДОКЛИНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ ИННОВАЦИОННОГО АНТИТРОМБОТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА

О.В. Иванова¹, К.А. Леонов²

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

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, ri.von@yandex.ru

²ООО «Инновационные фармакологические разработки» (ООО «Ифар»)
634021, Россия, г. Томск, ул. Елизаровых, 79/4

Рассматривая ежегодные статистические данные о смертности в мире от сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ), предоставляемые Всемирной организацией здравоохранения, можно заключить, что на данный момент число скончавшихся от ССЗ составляет около трети от общего числа, причем большая половина приведенных случаев приходится на ишемическую болезнь сердца (ИБС) [1]. Для профилактики и лечения ИБС, инфаркта миокарда и прочих патологий сердечно-сосудистой системы успешно используются препараты для разжижения крови различного механизма действия. В связи с высоким риском развития кровотечений и наличием большого количества противопоказаний, поиск новых лекарственных препаратов для профилактики ССЗ остается актуальным.

Компанией «Ифар» (г. Томск) разработано инновационное антитромботическое лекарственное средство с наименованием по IUPAC 2-[2-[(5RS)-5-(гидроксиметил)-3-метил-1,3-оксазолидин-2-илиден]-2-цианоэтилиден]-1H-индол-3(2H)-он (рисунок 1) (кодовое наименование – GRS [2-3]), активирующее растворимую гуанилатциклазу и обладающее антигипертензивным и кардиопротекторным свойствами.

В рамках доклинических испытаний нового лекарственного средства проведено исследование элиминации изучаемого соединения на крысах, позволяющее судить о степени и скорости выведения изучаемого соединения из организма. Количественное определение GRS в моче и кале крыс осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием. Анализ проводили на хроматографе Милихром А-02 (Новосибирск, Россия) по ранее разработанной и валидированной методике. В качестве способа пробоподготовки биологических образцов для извлечения целевого аналита применяли жидкостно-жидкостную экстракцию ацетонитрилом по принципу QuEChERS. По значениям концентраций GRS в исследуемых биологических средах получили фармакокинетические профили и рассчитали фармакокинетические параметры.

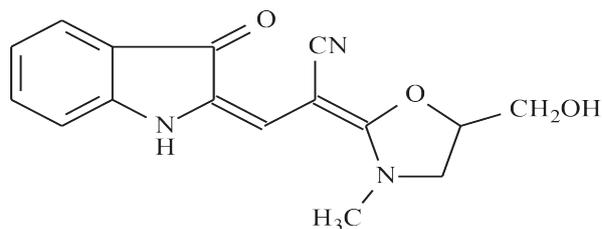


Рис. 1. Структурная формула GRS

Список литературы

1. WHO reveals leading causes of death and disability worldwide: 2000–2019. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.who.int/news/item/09-12-2020-who-reveals-leading-causes-of-death-and-disability-worldwide-2000-2019> (09.02.2021).
2. Граник В.Г., Рябова С.Ю., Григорьев Н.Б. // *Успехи химии*, 1997. – Т. 66. – №8. – С. 792–807.
3. Leonov K.A., Vishenkova D.A., Lipskikh O.I., Pustovoytov A.V., Bakibaev A.A. // *J. Chr. B.*, 2020. – Vol. 1160. – №12. – 1–6 pp.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ТРИАРИЛПИРАЗОЛИНОВ

Р.А. Ищенко

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

Новосибирский государственный университет
Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9, r.ishchenko@g.nsu.ru

Дизайн хромофоров для электрооптики является актуальной задачей. Органические нелинейно-оптические (НЛО) материалы (композиции полимер-хромофор) могут быть использованы в электрооптических модуляторах – устройствах сопряжения между оптическим и электрическим каналами связи. Привлечение методов вычислительной химии позволяет предсказывать оптические свойства первого (поляризуемость) и второго (гиперполяризуемость) порядка в ряду однотипных структур, не производя их синтез и физико-химическое исследование.

Было показано, что наиболее распространенные гибридные функционалы B3LYP и PBE0 не воспроизводят значения оптических свойств органических хромофоров. Для предсказания этих свойств хорошо подходят мета-гибридные функционалы типа M06-2X и range-separated функционалы типа CAM-B3LYP [1, 2].

Для проведения расчетов были выбраны приведенные ниже структуры хромофоров на основе полифтортриарилпиразолинов в качестве донорного блока в сочетании с различными акцепторами. Геометрии исследуемых молекул были построены с использованием метода MM2 и оптимизированы на уровне B3LYP/def2-TZVP. Далее были рассчитаны колебательные частоты для подтверждения того, что полученная структура является минимумом на поверхности потенциальной энергии.

Для полученных структур были рассчитаны граничные орбитали (НСМО и ВЗМО) методом

M06-2X/aug-cc-pVDZ и компоненты тензоров гиперполяризуемости методами M06-2X/aug-cc-pVDZ и CAM-B3LYP/NLO-V.

Анализ граничных орбиталей показывает, что основными донорами в структуре красителей являются атомы азота пиразолинового цикла, а вклад диэтиламиногрупп в граничные орбитали незначителен. ВЗМО локализована в основном в донорной части молекулы, а НСМО – в акцепторной, что подтверждает донорно-акцепторную структуру исследуемых хромофоров.

Суммарные значения гиперполяризуемости β рассчитывали по формулам, приведенным в [3]. Значения гиперполяризуемости для хромофоров, содержащих в положении 3 пиразолинового кольца фенильную группу, ниже, чем для хромофоров, содержащих в этом же положении фрагмент 4-NEt₂-C₆F₄, что можно объяснить ролью диэтиламиногруппы как вторичного донора. Замена же фрагмента 4-NEt₂-C₆F₄ в положении 5 пиразолинового цикла фенильной группой практически не влияет на значение гиперполяризуемости, поскольку арильный заместитель перпендикулярен донорно-акцепторной системе молекулы и не имеет с ней эффективного сопряжения. При варьировании акцептора гиперполяризуемость возрастает в ряду DCIF ~ TCF < TCR.

Все расчеты проводились в пакете Gaussian 16 на мощностях Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета

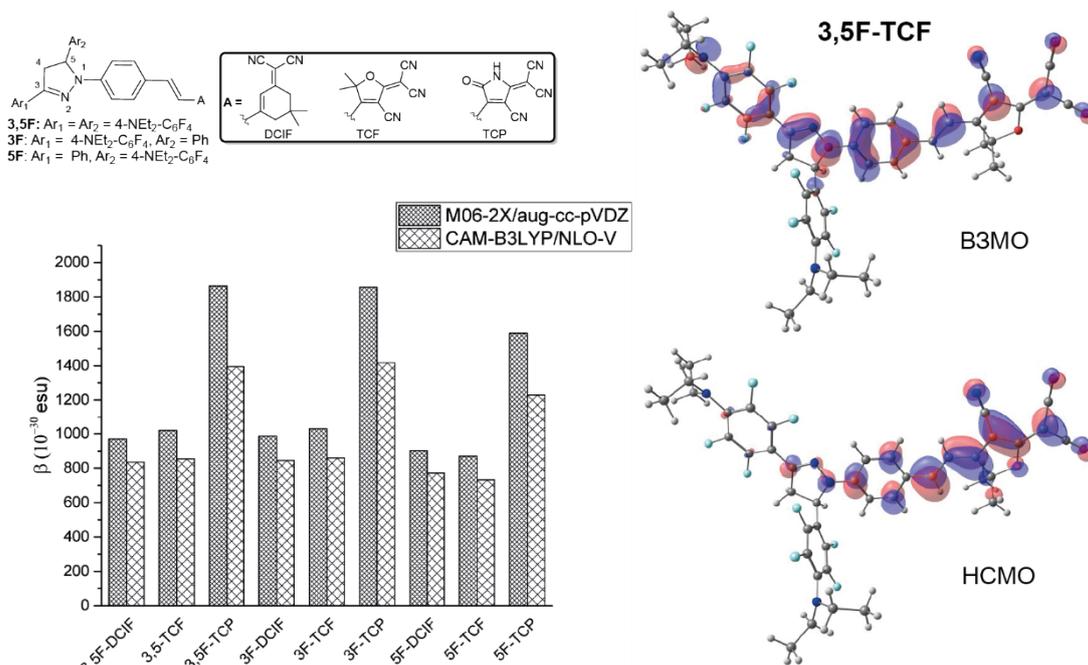


Рис. 1.

Список литературы

1. K.Y. Suponitsky, Y. Liao, A.E. Masunov // *Journal of Physical Chemistry A.*, 2009. – Vol. 113. – №41. – P. 10994–11001.
2. L.E. Johnson, L.R. Dalton, B.H. Robinson // *Accounts of Chemical Research*, 2014. – Vol. 47. – №11. – P. 3258–3265.
3. D. Paschoal, H.F. Dos Santos // *Organic Electronics*, 2016. – Vol. 28. – №2. – P. 111–117.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ДЛЯ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ШАХТ

Р.С. Казачек

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ К.В. Дёрина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kazachek-roman@mail.ru

Контроль разработки скважин в данный момент является важным аспектом в вопросе деятельности добывающих компаний. Одним из наиболее применяемых способов контроля является индикаторный метод. Суть его заключается в закачке определенного объема жидкости, содержащей индикатор которая методом непрерывной подачи воды, отгоняется вытесняющим агентом. В это время также проводится отбор проб непосредственно из устья добывающей скважины, которые отправляются в лабораторию как на качественный, так и на количественный анализ [1]. Метод является эффективным способом мониторинга состояния затопленных шахт и скважин добычи питьевой воды.

Основным условием, влияющим на выбор индикатора при проведении таких исследований, является специфика проводимой работы. Жидкость, находящаяся в пластах, медленно передвигаясь, контактирует с колоссальной площадью поверхности горной породы, которая наличием минеральных веществ способствует задержке индикатора. Минеральные вещества содержат и пластовые воды, что предъявляет такие требования к индикаторам как:

- достаточная растворимость в исследуемой жидкости,
- сохранение своих физико-химических свойств в реальных условиях,
- отсутствие влияния на естественные условия,

- высокая скорость фиксирования в широком диапазоне изменения концентрации,
- точность
- стоимость, оправдывающая результат индикаторных исследований,
- безопасность для персонала, проводящего исследования [2, 3].

На данный момент не выявлено вещества, способного отвечать всем вышеупомянутым требованиям. В связи с этим применяются вещества, имеющие основные представленные характеристики.

Для данной работы используют такие вещества как натриевая соль флуоресцеина и эозин. Флуоресцеин натрия водорастворим, не горит, не взрывается, относится к 3-му классу опасности, вызывает раздражение при попадании на кожу и в глаза, а также может вызвать повышенную чувствительность к свету.

Эозин представляет собой бромпроизводное флуоресцеина. Хорошо растворим в воде, этиловом спирте, глицерине, пожаро- и взрывобезопасен. Эозин и его соли считаются безопасными для человека и относятся к 4-му классу опасности.

В данной работе предложена флуориметрическая методика для мониторинга состояния

шахт и скважин на основе динатриевой соли эозина (эозин Н). Исследования свойств эозина Н проводились при помощи спектрофлуориметра «Флюорат-02 Панорама» производства ООО «Люмэкс». Проведен подбор рабочих условий определения содержания эозина Н в водных средах. Длина волны возбуждения составила 551 нм. Параметры строга: задержка составила 0,7 мкс, длительность – 4,7 мкс. Линейный диапазон зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации эозина в кювете составил от 0,001 до 0,01 моль/дм³. Предел обнаружения равен 0,0003 моль/дм³, предел определения равен 0,001 моль/дм³, предел воспроизводимости составляет 0,0001 моль/дм³. Погрешность определения содержания эозина в воде равна 5 %.

Таким образом, применение эозина в качестве трассера позволяет применять низкие концентрации и определять его в исследуемой жидкости с высокой точностью. Кроме того, в силу безопасности для жизни и здоровья человека, является перспективным агентом для исследования состояния различных геологических объектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 20-54-26001.

Список литературы

1. <https://www.chem21.info/page/204220226083102143162081218167123160207204112210/>.
2. Müller K., Seubert A. // *Journal of Chromatography A.*, 2012. – Vol. 1260. – P. 9–15.
3. Sivellev V., Labat D. // *Hydrogeology Journal*, 2019. – Vol. 27. – 2061–2075.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДРОТАВЕРИНА ГИДРОХЛОРИДА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕТОДИКИ ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ю.Н. Калашникова

Научный руководитель – доцент ОХИ ИШПР О.И. Липских

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, ynk4@tpu.ru

На сегодняшний день фармацевтический рынок характеризуется высокими темпами развития. Одними из самых востребованных лекарственных препаратов считаются средства, обладающее спазмолитическим действием. Широкоизвестным на мировом рынке препаратом является дротаверин гидрохлорид – (1-(3,4-ди-

этоксibenзилиден)-6,7-диэтокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин) – миотропный спазмолитик, обладающий сосудорасширяющим и гипотензивным действием.

В настоящей работе были подобраны условия электрохимического определения дротаверина гидрохлорида. Данная методика будет

использована для дальнейшей разработки количественного определения субстанции в лекарственном препарате (Но-Шпа).

Субстанция соответствует описанию из фармакопейной статьи (ФС): мелкокристаллический порошок светло-желтого или зеленоватого-желтого цвета почти без запаха.

Для проведения эксперимента был использован анализатор ТА-2 (ООО «НПП Томьаналит» г. Томск, Россия). На получаемый сигнал влияет рН фонового электролита. В качестве фонового электролита был использован 0,04 М буфер Бриттона-Робинсона рН 2,0 [2]. Раствори-

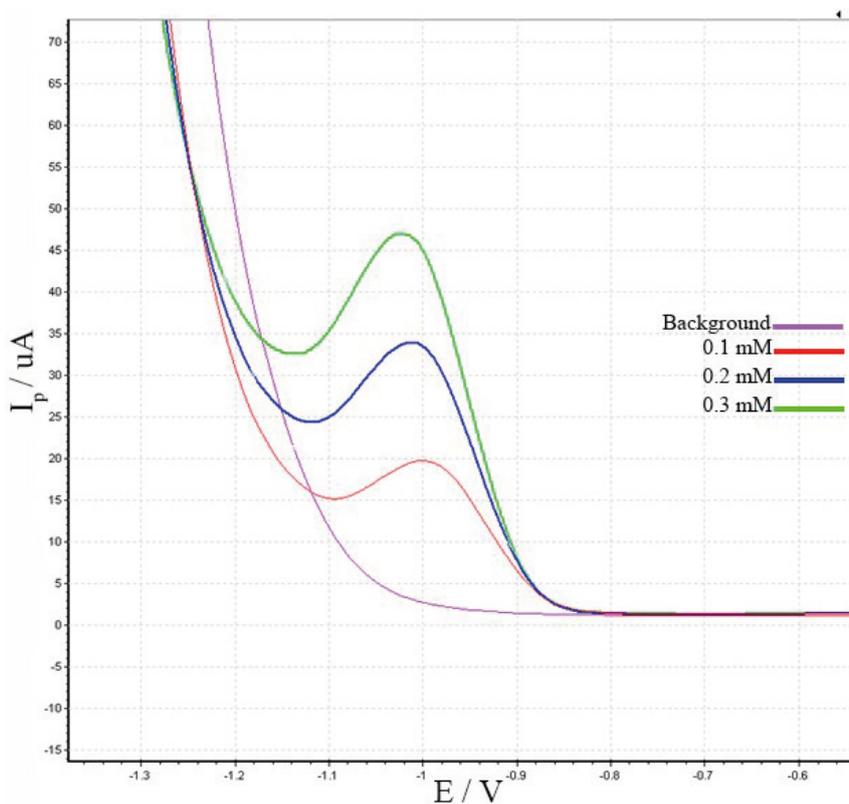


Рис. 1. Вольтамперограммы восстановления дротаверина гидрохлорида на амальгамном электроде в 0,04 М буфере Б-Р рН 2,0, $W = 100$ мВ/с

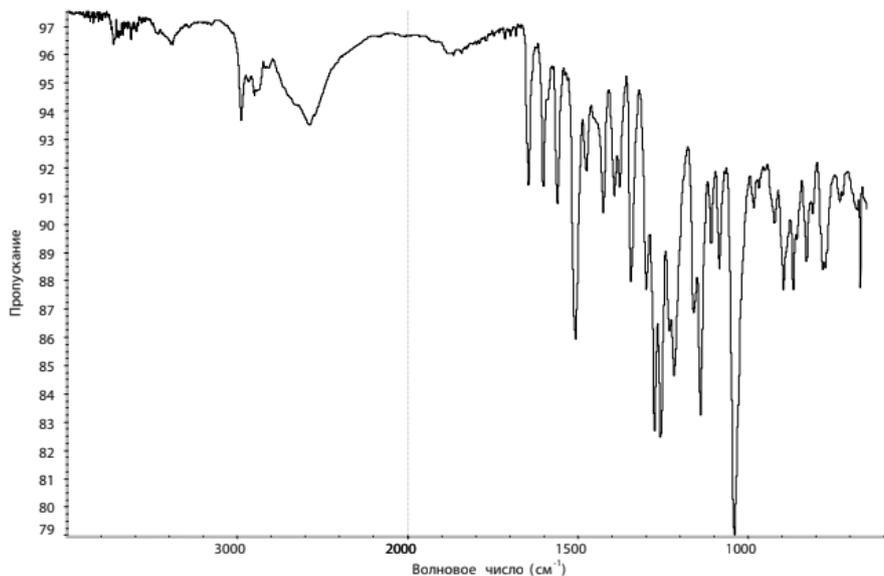


Рис. 2. ИК спектр пропускания дротаверина гидрохлорида

тель для субстанции был выбран в соответствии с фармакопейной статьей – этиловый спирт.

Для поиска электрохимического сигнала дротаверина гидрохлорида были записаны вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от $-1,4$ до $-0,5$ В (рис. 1). Согласно результатам, дротаверин гидрохлорид проявляет электрохимическую активность только в катодной области. Задавая развертку потенциала в направлении более отрицательных потенциалов, была зарегистрирована катодная инверсионная вольтамперограмма восстановления.

Список литературы

1. Jain, Rajeev; Jadon, Nimisha // *Voltammetric Quantification of Antispasmodic Drug Drotaverine Hydrochloride in Human Serum Current Pharmaceutical Analysis*, 2015. – V. II. – №2. – P. 145–154 (10)/
2. Zayed S.I., & Issa Y.M. // *Cathodic adsorptive stripping voltammetry of drotaverine hydrochloride and its determination in tablets and human urine by differential pulse voltammetry. Bioelectrochemistry*, 2008. – №75 (1). – P. 9–12.

ОЦЕНКА ПОЛНОТЫ СВЧ-МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ

В.В. Ким

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, valeriyavk97@mail.ru

Минеральные вещества играют важную роль в различных обменных процессах организма. Однако, попадая в организм в больших количествах, могут проявлять и токсичные свойства, поэтому их содержание в пищевых продуктах регламентируется. По количественному содержанию их делят на макрокомпоненты (Ca, P, Mg, Na, Cl, S, Si) и микрокомпоненты (Fe, I, Se, F, Zn, Cu и др.). Микроэлементы делят на незаменимые для человека (Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Cr, Ni, Sn, V, I, F, Se, Fe), токсичные микроэлементы (Hg, Pb, Cd, As) и нейтральные – не оказывающие выраженных физиологических или токсичных воздействий на организм (B, Li, Al, Ag, Rb, Ba).

Бесспорно, наибольшее предпочтение при контроле токсичных микроэлементов отдается методам с максимальной результативностью при минимальной подготовке пробы на анализ. Для определения токсичных элементов используются высокочувствительные физико-химические методы, такие как метод атомно-абсорбционного анализа, спектрофотометрический и флу-

Данная методика проведения эксперимента позволяет получить устойчивый электрохимический сигнал дротаверина гидрохлорида.

Для определения подлинности субстанции был снят ИК спектр в области от 4000 до 400 см^{-1} на исследовательском ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 600 в дисках с KBr. Полосы поглощения спектра полностью совпадают со спектром, представленным государственной базе данных (рис. 2).

Предложенный метод определения дротаверина гидрохлорида будет использован для разработки методики количественного определения субстанции в лекарственных препаратах.

ориметрические методы и т.д. Однако для всех методов необходимой составляющей является этап пробоподготовки. Как правило, для этих методов используется сочетание сухой и мокрой обработки проб и по времени составляет от 6 до 8 часов, что не приемлемо для анализа пищевых продуктов.

Таким образом, целью нашей работы являлась разработка условий полноты СВЧ-минерализации проб виноматериала для определения свинца и кадмия и в дальнейшем разработка количественной методики их определения в пищевых продуктах.

Изучена зависимость времени подготовки проб от мощности СВЧ-устройства на примере вина «Саперави». Нами взята проба вина объемом 5 мл и помещена в микроволновую печь на мощности 80 Вт. После нагревания в течение 1–2 минут измеряли объем упаренного образца и измеряли его температуру пробы. В течение 8 минут объем пробы уменьшился почти в 3 раза, но до влажных солей требовалось об-

работка в течении 20–25 минут. На следующем этапе исследований нами проведен выбор мощности микроволнового источника. На рисунке показана зависимость изменения объема пробы вина от времени обработки УЗВ-облучением при разной мощности до «влажных» солей. Из графика видно, что наименьшее время обработки наблюдается при 360 Вт, но в кювете присутствуют угольные вкрапления, что говорит о наличии процесса осмоления пробы. Поэтому дальнейший эксперимент проводили на мощности 280 Вт.

Нами проведены исследования влияния $\text{HNO}_{3(\text{к})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{к})}$ на полноту микроволновой минерализации виноматериала. С этой целью был исследован образец с добавлением перекиси во-

дорода и азотной кислоты в количестве 1,5 мл каждая. В результате обработки результат получился неудовлетворительный, поскольку из-за влияния окислителей на данном этапе требовалось дополнительное сухое озоление, что увеличило время процесса пробоподготовки. В связи с этим нами было исключено влияние азотной кислоты и введена перекись водорода с различным содержанием (0,2, 0,4 и 0,5 мл). Получены удовлетворительные результаты при добавлении H_2O_2 объемом 0,2 мл.

Таким образом, выбрано время и мощность обработки проб. Показано, что влияние перекиси водорода сокращает время процесса пробоподготовки. Проверка правильности проведена методом «введено-найдено».

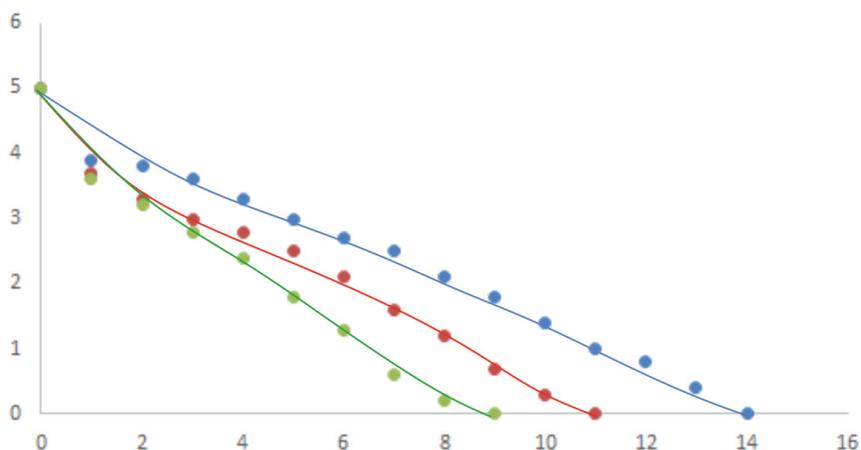


Рис. 1. Зависимость изменения объема пробы вина от времени обработки УЗВ-облучением при разной мощности

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ РАСТИТЕЛЬНЫМ СЫРЬЕМ, ВОДНЫМ И ЭТАНОЛЬНЫМ ЭКСТРАКТАМИ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО (*Filipendula ulmaria*)

Ю.Г. Кладова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Петрова

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, Томск пр. Ленина, 36, yuliakladova98@gmail.com

Цветки лабазника вязолистного в настоящее время признаны фармакопейным сырьем (ВФС 42-1777-87) и разрешены к применению в официальной медицине в форме отваров и горячих настоев в качестве противовоспалительного средства [1]. Поскольку *Filipendula ulmaria* является сложным биологическим объектом, для получения необходимого терапевтического эф-

фекта необходимо знать, в виде каких соединений представлены химические элементы в растении и в его лекарственных формах.

Цель работы: исследовать распределение элементов между исходным сырьем надземной части лабазника вязолистного и полученными из него лекарственными формами методами атомно-эмиссионной спектроскопии.

Для исследования элементного состава сложных растительных объектов применили ДАЭС, как основной метод, и эмиссионную ПФ для определения щелочных металлов. Используемое оборудование: спектрометр «Гранд», позволяющий проводить анализ методом ДАЭС, и спектрометр SOLAAR серии S в режиме эмиссии [2, 3].

Сбор лабазника вязолистного производился согласно техническим условиям (ТУ 10.83.15-001-21454432-2017) в Алтайском крае.

Для приготовления лекарственных форм использовались общие фармакопейные статьи: ОФС.1.4.1.0021.15, ОФС.1.4.1.0018.15.

По результатам работы получены следующие ряды накопления элементов в исходном растительном сырье *Filipendula ulmaria* по убыванию: **Ca, Si, Mg, K, P, Mn**, Zn, B, Al, Fe, Ba, Cu, Ti, V, Cr, Ni, Li, Pb. В этанольном экстракте – Fe, **K, B, Si, Mg, P, Ca**, Al, Cu, **Mn**, Ba, Cr, Ti, Li, Ni, V, Pb, и в отваре – **K, Mg, Mn, Ca**, Fe, **P**, B, Ba, **Si**, Zn, Al, Cu, Cr, Li, Ti, V, Pb (преобладающие элементы выделены жирным шрифтом).

В водной фазе должны преимущественно концентрироваться азотсодержащие соединения, тритерпеновые кислоты и свободные ионы [4]. По результатам анализа в водной фазе выше содержание следующих элементов: K, Ba, Ca, Mg, Mn.

Барий, кальций и магний могут накапливаться в водной фазе вместе с тритерпеновыми сапонинами.

В спиртовой фазе находятся фенольные соединения, фенолкарбоновые кислоты, фла-

воноиды, высшие жирные кислоты, кумарины, дубильные вещества. Из элементов в ней было обнаружено высокое содержание Al, B, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Ti, V, Si, P.

В составе флавоноидов в этанольном экстракте, вероятней всего, концентрируются Fe, Cu, Ti и V. Железо активно связывается с кварцем.

Таким образом, распределение элементов между исходным сырьем и его лекарственными формами (отваром и этанольным экстрактом) обусловлено их способностью к образованию комплексов с БАВ и сродством последних к экстрагентам.

По работе можно сделать следующие выводы:

1. Методами атомно-эмиссионной спектроскопии и пламенной фотометрии установлен макро- и микроэлементный состав надземной части растительного сырья *Filipendula ulmaria*. Показано, что основными элементами являются Ca, K, Si, Mg, P к микроэлементам можно отнести Al, Mn, B, Ba, Zn, Ti, Li, Cu и др.

2. Исследована способность элементов к экстрагированию в этанольный экстракт и отвар. Показано, что ряды накопления элементов в указанных лекарственных формах не совпадают и одновременно отличаются от ряда накопления в исходном сырье.

3. Показано, что распределение элементов между исходным сырьем и его лекарственными формами обусловлено их способностью к образованию комплексов с БАВ, а также сродством тех и других к экстрагентам.

Список литературы

1. Величко Н.А. Лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria*) как ингредиент цветочного чая // Вестник КрасГАУ, 2014. – №1.
2. Ганеев А.А. Атомно-абсорбционный анализ: учебное пособие / А.А. Ганеев, С.Е. Шолупов, А.А. Пупышев и др. – Санкт-Петербург [и др.]: Лань, 2011. – 303 с.
3. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Метод дуговой атомной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (Учебно-методическое пособие). – Томск: РИО ТГУ, 2014. – 75 с.
4. Шилова И.В. Химический состав и ноотропная активность растений Сибири / И.В. Шилова, Н.И. Суслов, И.А. Самылина. – Т.: Изд. Том. ун-та, 2010. – 236 с.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МЕЛЬДОНИЯ НА ОРГАНО-МОДИФИЦИРОВАННОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В.П. Крюковский

Научный руководитель – д.х.н., профессор отделения химической инженерии, ведущий научный сотрудник исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Г.Б. Слепченко

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, asmint@mail2000.ru

Мельдоний (3-(2,2,2-триметилгидразиний) пропионата дигидрат) – клинически применяемый кардиопротекторный препарат, который является ингибитором синтеза карнитина и обладает кардиозащитным, противоишемическим, антиангинальным, антигипоксическим, адаптогенным, метаболическим эффектами [1]. Выявление допинга в спорте является жизненно важным компонентом создания справедливой конкурентной среды для спортсменов, в связи с этим, установление значений концентраций данного препарата в пробах мочи необходимо в допинг-контроле [2].

Для определения мельдония в моче методом вольтамперометрии необходимо увеличить чувствительность его определения, поэтому нами предложен новый способ оценки мельдония на модифицированных солями арендиазония углеродсодержащих электродах.

Для получения аналитических сигналов мельдония использовали компьютеризированный комплекс типа «СТА» на трехэлектродной системе. Рабочий электрод являлся графитовый (ГЭ), а электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод (ХСЭ). ГЭ модифицировали арендиазоний тозилатами с различными заместителями и раствором золота с концентрацией 100 мг/дм³.

Циклическая вольтамперометрия – это динамический электрохимический метод измерения окислительно-восстановительных процессов органических соединений. Для более точного измерения потенциалов пиков и токов нами использовался режим дифференциальной регистрации. Исследован электродный процесс мельдония с помощью циклической вольтамперометрии. На рисунке отчетливо виден сдвиг катодного сигнала относительно анодного пика, что подтверждает предположение о необратимости процесса.

Показано, что на аналитический сигнал мельдония существенное влияние оказывают такие параметры, как концентрация модификаторов и время контакта графитового электрода с ними. Установлены оптимальные условия проведения модификации графитового электрода для получения аналитического сигнала мельдония. Таким образом, разработан высокочувствительный электрохимический сенсор на основе арендиазоний тозилатов для определения мельдония в моче. Изучено влияние концентрации модификатора арендиазоний тозилаты ArN₂ + OTs– и различные заместители. Установлены основные рабочие параметры вольтамперометрического определения мельдония и разработана методика пробоподготовки мочи.

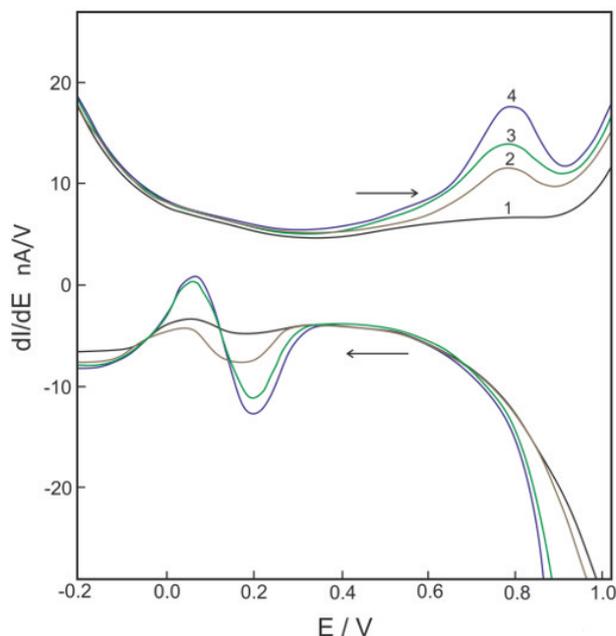


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма на золото-графитовом электроде (ЗГЭ) – 2 и модифицированных графитовых электродах с различными заместителями: 3 – ЗГЭ-Ar-NH₂; 4 – ЗГЭ-Ar-COOH

Список литературы

1. Инструкция к применению препарат «Милдронат».
2. <https://www.wada-ama.org/en/resources/science-medicine/meldonium-notice>, reached May 2016.
3. Определение мельдония в моче человека методом ВЭЖХ с тандемным масс-спектрометрическим детектированием / А.А. Азарян, и др. // Журнал аналитической химии, 2017. – Т. 72. – №10. – С. 885–889.
4. Определение мельдония, гамма-бутиробетаина и карнитина в плазме крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием / Сорокоумов П.Н., и др. // Разработка и регистрация лекарственных средств, 2016. – №1(14). – С. 176–183.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРИМЕСЕЙ В ИЗОЛЯЦИОННОМ МАСЛЕ

В.М. Куклина, С.В. Нехорошев, М.Н. Лютикова, М.Г. Кульков
Научный руководитель – д.т.н., главный научный сотрудник С.В. Нехорошев

ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»
Россия, г. Ханты-Мансийск, Чехова, 16, kuklinavm@gmail.com

Не одно десятилетие в высоковольтном оборудовании в качестве диэлектрика активно применяют трансформаторные масла для дополнительной защиты, изоляции и охлаждения. Изоляционное минеральное масло представляет собой смесь углеводородов различного строения. Высокая температура и напряженность электрического поля, постоянное соприкосновение с металлическими частями оборудования в период эксплуатации жидкого диэлектрика провоцирует его преждевременное старение. Образующиеся различные низко- и высокомолекулярные продукты радикально-цепного окисления углеводородов способны объединяться и осаждаться на ключевые элементы электрооборудования (обмотки, отводы, магнитопровод, шины, масляные каналы) [1]. Возникающий таким образом твердый налет существенно снижает электро- и теплоизоляционные свойства эксплуатационных диэлектриков, что, в свою очередь чревато серьезными технологическими нарушениями в работе электросетевого маслонаполненного высоковольтного оборудования.

Для продления срока эксплуатации минерального масла в жидкую изоляцию вносят специальные присадки – ингибиторы окисления. Например, часто применяемый антиокислитель – ионол, или 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол.

В настоящее время количественное определение присадки в минеральном масле может про-

водиться различными методами, обладающими своими достоинствами и недостатками [2]. Наиболее распространенными являются хроматографические методы, например, газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). Однако, данный метод исследования не позволяет идентифицировать неизвестное соединение без наличия стандартного образца, так как идентификация пика проводится только по времени удерживания. А в исследовании «состаренной» жидкой изоляции этот вопрос является принципиальным, так как в процессе старения образуются соединения, свидетельствующие о степени износа жидкого диэлектрика [2]. В отличие от газовой хроматографии с масс-селективным детектором (хромато-масс-спектрометрия), которая позволяет не только провести высокоэффективное разделение сложной смеси, но и подтвердить структуру искомого соединения по характеристичным ионам.

Целью работы является исследование методом хромато-масс-спектрометрии «состаренного» минерального масла и определение антиокислительной присадки – ионола, а также соединений со схожим временем удерживания, идентифицировать которые методом ГХ-ПИД крайне затруднительно.

Подготовка проб масла к анализу проводилась экстракционным методом. В качестве экстрагента использовали метанол в соотношении

– 1 : 1 (1 мл масла и 1 мл метанола). Смесь энергично встряхивали вручную в течение 3 мин, и после расслоения фаз, верхний (спиртовой) слой анализировали на газовом хроматографе Trace 1310 (Thermo Fisher Scientific) с масс-селективным детектором.

С помощью базы масс-спектрометрических данных NIST 2017 и хроматограмм стандартных спиртовых растворов индивидуальных соединений, удалось установить и подтвердить структуру ионола (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола), 2,6-ди-трет-бутил-фенола и 2,6-ди-трет-бутил-р-бензохинона. Установлено, что с увеличением срока эксплуатации антиокислительной присадки в масле, содержание

2,6-ди-трет-бутил-фенола заметно увеличивается, а соединение 2,6-ди-трет-бутил-р-бензохинон накапливается в незначительных количествах, что говорит о его промежуточном характере в реакциях превращения ионола. Идентифицированные примесные соединения, образуемые в результате химической трансформации (выработки) ингибитора окисления – ионола могут служить дополнительными маркерами старения жидкой изоляции.

Таким образом, метод хромато-масс-спектрометрии позволяет получить детальную информацию о состоянии жидкого диэлектрика изнутри, что существенно повышает эффективность диагностики в целом.

Список литературы

1. Ризванова Г.И. и др. // *Проблемы энергетики*, 2015. – №9–10. – С. 91–94.
2. С.М. Коробейников и др. // *Системы. Методы. Технологии*, 2018. – №3(39). – С. 49–56.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНОВ И S-НИТРОЗОТИОЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Л.Н. Лоскутова¹, В.А. Попова²

Научный руководитель – д.х.н., ОХИ ТПУ Е.И. Короткова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, loskuto4ek@mail.ru

Идентификация оксида азота (NO) в 19 веке и открытие его синтеза из L-аргинина в организме человека привело к осознанию того, что NO играет множество физиологических ролей, например, поддержание сосудистого тонуса и защита иммунной системы. Кроме того, оксид азота взаимодействует с митохондриальными системами, регулируя клеточное дыхание и увеличивая образование активных форм кислорода, таким образом запускаются механизмы выживания или смерти клеток. Также известно, что недостаток NO в организме влечет ряд сердечно-сосудистых заболеваний, и практически каждый фактор риска связан со снижением генерации NO эндотелием.

Кроме того, NO и его метаболиты в виде нитрит-ионов, генерируемый макрофагами в ответ на вторгшиеся микробы, действует как противомикробный агент.

Интерес к S-нитрозотиолам (RSNO) возрос с момента их идентификации как ключевых биологически важных участников реакций, индуцируемых оксидом азота. Дело в том, что

синтезированные S-нитрозотиолы широко использовались в качестве доноров NO и играли важную роль в исследовании NO-зависимых механизмов передачи сигналов [1].

Методы определения NO и его метаболитов можно разделить на спектроскопические и электрохимические. Спектроскопические методы основаны на косвенном определении через побочные продукты (реакция Грисса, хемилюминесценция), либо же на прямом – (флуоресценция, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса) [2, 3]. Также известны электрохимические методы, основанные на непосредственном электровосстановлении, электроокислении или каталитическом электроокислении оксида азота [4]. В биологических объектах определение оксида азота затруднено ввиду его очень малого времени жизни (0,04 с). В связи с этим в биологических объектах, как правило, определяют оксид азота косвенными методами через его метаболиты в виде нитрит-ионов или в виде его субстратов в виде S-нитрозотиолов.

Несмотря на большое количество описанных подходов количественной и качественной оценки S-нитрозотиолов все еще сохраняется необходимость создания новых более чувствительных методов для понимания роли этих соединений в различных процессах в организме человека.

Проведенное исследование позволило разработать методики определения нитрит-ионов и S-нитрозотиолов в биологических объектах с помощью метода вольтамперометрии. Были исследованы физико-химические закономерности электроокисления нитрит-ионов и S-нитрозотиолов, а также, подобраны условия их вольтамперометрического определения на графитовом модифицированном электроде.

Доказано, что процесс электроокисления нитрит-ионов на графитовом модифицированном электроде носит необратимый характер в универсальном буферном растворе Бритто-

на-Робинсона ($pH=4,02$) при потенциале накопления равном 0,4 В, времени накопления 4 с и скорости развертки 100 мВ/с.

Что касается S-нитрозотиолов, электродный процесс носит необратимый характер при участии двух электронов в фосфатном буферном растворе ($pH=7,4$) при потенциале накопления равном -0,6 В, времени накопления 30 с и скорости развертки 80 мВ/с.

Разработанные методики и полученные результаты показали, что уровень содержания нитрит-ионов в надклеточных жидкостях макрофагов, выделенных из периферической крови человека, может служить маркером успешной терапии онкологических заболеваний. Внедряемая методика доказала свою экономическую эффективность, а именно, простоту в использовании, экспрессность, низкую себестоимость анализа, а также, высокую чувствительность.

Список литературы

1. Gow A.J. *Immunohistochemical detection of S-nitrosylated proteins* / A.J. Gow, C.W. Davis, D. Munson, H. Ischiropoulos // *Methods Mol. Biol.*, 2004. – Vol. 279. – P. 167–172.
2. Sun J. *Measurement of nitric oxide production in biological systems by using griess reaction assay* / J. Sun, X. Zhang, M. Broderick, H. Fein // *Sensors*, 2003. – Vol. 3. – №8. – P. 276–284.
3. Hetrick E.M. *Analytical chemistry of nitric oxide* / E.M. Hetrick, M.H. Schoenfish // *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2009. – Vol. 2. – №1. – P. 409–433.
4. Privett B.J. *Electrochemical nitric oxide sensors for physiological measurements* / B.J. Privett, J.H. Shin, M.H. Schoenfish // *Chem. Soc. Rev.*, 2010. – Vol. 39. – №6. – P. 1925–1935.

ОЦЕНКА ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СТАБИЛИЗАТОРОВ ГЛИН

Л.А. Магадова, Д.Н. Малкин, С.А. Бородин, П.К. Крисанова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л.А. Магадова

ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»
НОЦ «Промысловая химия»

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1

Глинистые минералы – наиболее активные составляющие глинистых пород. Важнейшими свойствами глинистых минералов являются: гидрофильность, способность к сорбции и ионному обмену, прочность, водопроницаемость, пластичность, набухаемость и др.

Набухание – это сложный физико-химический процесс, приводящий к деформации, разрушению и в конечной стадии – диспергированию гидрофильной глинистой породы в водной фазе технологической жидкостирасствора. Начинается этот разрушительный процесс с набухания

тонкого слоя породы у поверхности ее контакта с жидкой средой. Но постепенно, с большей или меньшей скоростью, он распространяется в глубь пласта вследствие капиллярной пропитки породы водной фазой и развития диффузионно-осмотических процессов [1].

Наличие глинистых минералов в пластах некоторых месторождений углеводородов создает определенные затруднения при их освоении и эксплуатации. Глинистые минералы, склонные к набуханию, такие как монтмориллонит и палыгорскит, при попадании в контакт

с пресными водами или водами меньшей минерализации чем пластовая, способны в следствии набухания, разрушения структуры и фильтрации частиц сильно повлиять на проницаемость порового пространства коллектора, что приведет к уменьшению или, в худшем случае, прекращению фильтрации пластовых флюидов.

Для предотвращения и предупреждения вышеописанных эффектов при проведении работ в условия заглинизированных пластов используют специальные реагенты – стабилизаторы глин, они же – ингибиторы набухания. В качестве таких добавок применяются неорганические и органические соли, полимеры, катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) и т.д. Для оценки влияния реагентов-стабилизаторов существует несколько методик. В литературных источниках указаны следующие методики оценки ингибирующей способности стабилизаторов глин:

- нахождение коэффициентов набухания на приборе Жигача-Ярова;
- исследование линейной деформации навески глинопорошка на приборе Жигача-Ярова или аналогичном;
- оценка набухания глины в свободном объеме по седиментационной стабильности суспензии;
- оценка набухания глин на таймере капиллярной пропитки;

Список литературы

1. Г.И. Журавлев, Н.Ф. Лямина. *Набухание глинистых пород.* – Ульяновск: Вестник АГТУ, 2008. – №6 (47). – 119–123 с.

- оценка объемной деформации прессованной таблетки;
- оценка стабильности ядерного материала в роликовой печи;
- исследования изменения фильтрационно-емкостных свойств искусственных смесей;
- фильтрационные исследования на искусственных или натуральных образцах.

В НОЦ «Промысловая химия» были проведены исследования по некоторым методикам из вышеперечисленных. В ходе эксперимента использовались образцы глинистых минералов групп палыгорскита и монтмориллонита. Исследуемыми водными средами были выбраны: 10% раствор KCl, 2% раствор KCl и дистиллированная вода – как точки сравнения, также использовались четыре образца промышленно выпускаемых стабилизаторов глин.

В ходе проведения эксперимента было обнаружено следующее: реагенты-стабилизаторы при исследовании их используя различные методики показывали разные результаты – то есть, при исследовании реагента по одной из методик показывал лучшие результаты, а по другой – худшие.

Результаты проведенных экспериментов показывают необходимость разработки комплексного подхода к исследованию ингибирующей способности стабилизаторов глин.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КОНСЕРВАНТОВ (Е320 И Е321), ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОСМЕТИКЕ

А.К. Маношкина, Ю.О. Шишко, Д.А. Гражданников
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.А. Воронова

ФГАОУ ВО НИ ТПУ
634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, oaa@tpu.ru

Один из механизмов старения кожи связан с воздействием на ее молекулы свободных радикалов. Они могут образовываться в нашем организме естественным путем, а могут проникать извне, образуясь при воздействии ультрафиолета и других неблагоприятных факторов.

Чтобы предотвратить неблагоприятное воздействие на клетки кожи можно защитить их «щитом» из молекул антиоксидантов, содержащихся в косметических средствах. Тем не менее в косметике антиоксиданты содержатся не только с целью непосредственно воздействовать

на кожу, но и для стабилизации самого косметического препарата.

В качестве замены натуральному витамину Е в настоящее время используют бутилгидрокситолуол (ионол, ВНТ, Е321) и бутилгидроксианизол (ВНА, Е320). Следует отметить, что бутилгидроксианизол – вещество, представляющее собой смесь изомеров.

Эти вещества в качестве консервантов существенно замедляют процессы окисления и продлевают срок годности косметических средств. Особенно это касается помад и различных увлажняющих средств. Поскольку происходит окисление масел и жиров, входящих в их состав, с помощью кислорода воздуха с образованием токсических соединений – пероксидов.

Цель данной работы – исследование вольтамперометрическим методом антиокислительной активности синтетических консервантов (Е320 и Е321), используемых в косметике.

Алгоритм эксперимента заключался в съемке вольтамперограмм катодного ЭВ O_2 с помощью анализатора «ТА-2». Электрохимическая ячейка заполнена раствором фонового электролита (0,1 Н $NaClO_4$ водно-этанольный раствор различной концентрации) и опущенными в него хлорид-серебряным электродом сравнения, индикаторным ртутно-пленочным электродом и хлорид-серебряным вспомогательным электродом. Вещества исследовались в различных концентрациях.

Очевидно, что антиоксидантная активность может зависеть как от концентрации исследуемых веществ, так и от соотношения вода-этанол в фоновом электролите. Поэтому, для оценки наиболее активной концентрации исследуемых консервантов и концентрации этанола в фоновом электролите в данной работе использовался метод планирования эксперимента: полный факторный эксперимент и метод крутого восхождения. Основные характеристики плана представлены на слайде в таблице 1.

Следует отметить, что функцией отклика (Y) в данном исследовании использовался не общепринятый критерий антиоксидантной активности (K, мкмоль/л мин), а относительное изменение тока ЭВ O_2 , выраженное в процентах, поскольку в фоновых растворах с различной концентрацией этанола концентрация кислорода различна. И корректнее использовать степень уменьшения тока ЭВ O_2 при добавлении исследуемого образца что так же соответствует его антиоксидантной активности.

Для всех исследуемых веществ получено, что модель адекватно описывает процесс, эффект взаимодействия факторов не значим, все коэффициенты линейной модели значимы и имеют знак плюс, что указывает на увеличение критериев оптимизации с увеличением значений обоих факторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

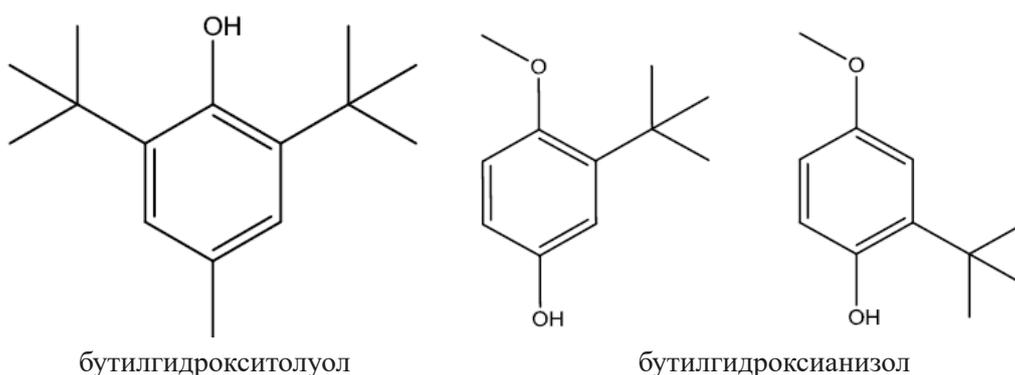


Рис. 1.

Таблица 1. Основные характеристики плана

Характеристика	X_1 , ($C_{\text{консервант}}$, %)	X_2 , ($C_{\text{этанол}}$, %)
Основной уровень (центр плана)	6,5	5,5
Интервал варьирования	2,5	4,5
Верхний уровень	9	10
Нижний уровень	4	1

СЕЛЕКТИВНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (РЗЭ) ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ ИМПРЕГНИРОВАННОГО ТИПА

В.Ю. Михеева

Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры физической химии В.В. Сергеев

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»

199106, Россия, Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2, rectorat@spmi.ru

В качестве материалов для проведения процесса твердофазной экстракции в работе использованы пористые инертные носители на основе гидрофобизированного силикагеля, импрегнированного экстрагентами ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК), N,N,N'-тетраоктиламидом дигликолевой кислоты (TODGA) и N,N-диоктиламидом дигликолевой кислоты (моно-TODGA или MTODGA) в присутствии ионной жидкости (ИЖ) 1-бутил-3-метилимидазолий-бис [(трифторметил)сульфонил] имид и без, и на основе полистирольной матрицы с привитыми лигандами Д2ЭГФК.

В качестве объекта исследования использованы производственные растворы фосфорной кислоты, получаемые в результате сернокислотной переработки апатита при производстве фосфорных удобрений, состава: Ln (0,07–0,1 %), где Ln – сумма РЗЭ, P₂O₅ (16–22 % или 3,08 моль/л H₃PO₄), SO₃ (1,3–1,5 %), Al₂O₃ (0,1–0,2 %), CaO (0,3–0,8 %), Fe₂O₃ (0,1–0,2 %), SiO₂ (0,7–1,4 %), F (0,8–1,1 %).

Использование сорбентов, импрегнированных Д2ЭГФК, из растворов фосфорной кислоты эффективно для отделения РЗЭ тяжелой группы от средней и легкой групп, что объясняется низкой прочностью сольватных комплексов легких и средних РЗЭ с Д2ЭГФК в кислых средах.

На основании полученных в ходе эксперимента данных рассчитаны показатели селективного извлечения РЗЭ тяжелой группы (таблица 1).

Для извлечения и разделения РЗЭ средней и легкой групп раствор направляется на экстракцию гликольамидными экстрагентами (сорбенты на основе силикагеля, импрегнированные TODGA и MTODGA) их смесью, с добавлением (или без) ИЖ.

Рассчитаны коэффициенты распределения и разделения РЗЭ и проведена сравнительная характеристика состава используемых экстрагентов (таблица 2).

Сорбент, импрегнированный MTODGA, обладает большей емкостью и характеризуется более высокими коэффициентами распределения

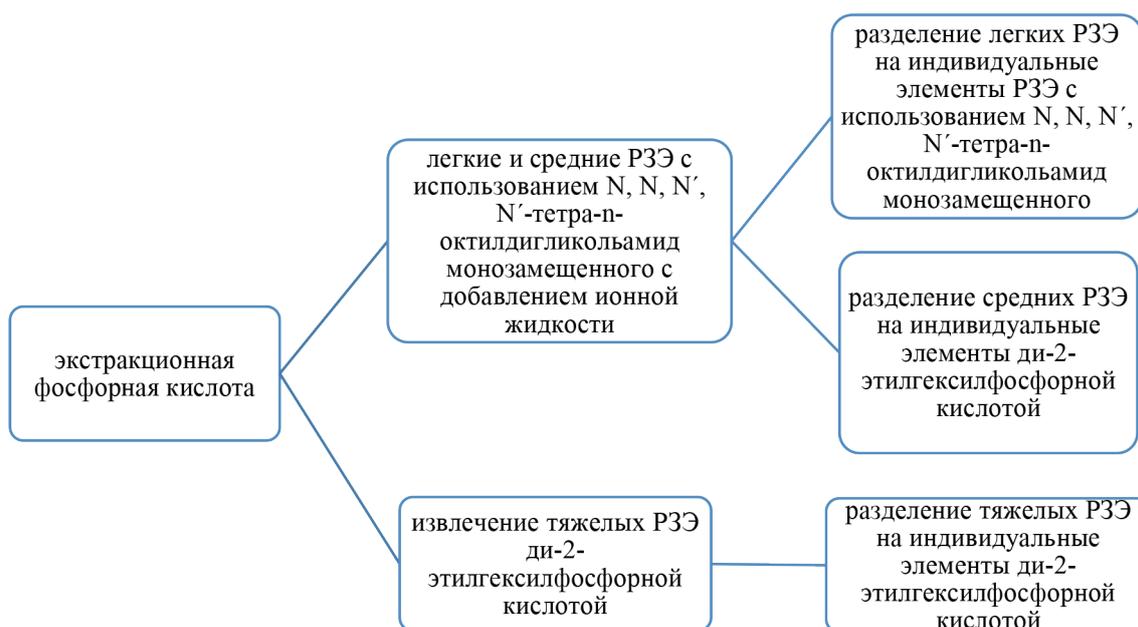


Рис. 1. Иллюстрация способа разделения РЗЭ

и разделения РЗЭ относительно импрегнированного TODGA, что обусловлено вкладом ионного обмена за счет иона гидроксония в составе экстрагента. Присутствие ИЖ понижает как величину емкости импрегната, так и коэффициенты разделения элементов, оказывая влияние не столько на степень диссоциации MTODGA, сколько на компенсацию донорноакцепторных связей, уменьшая дополнительную сольватацию молекул кислорода MTODGA к катионам РЗЭ. Более низкие коэффициенты разделения РЗЭ получены в процессе твердофазной экстракции с участием TODGA, исключая обменный механизм экстракции. Добавление ИЖ в органическую фазу приводит к закономерно-

му эффекту снижения значений коэффициентов разделения.

В результате можно достичь максимально эффективного извлечения и разделения РЗЭ за счет рациональной смены состава экстрагента (рисунок 1).

Работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 от 22.04.2019.

Таблица 1. Коэффициенты разделения пар тяжелых РЗЭ

$\beta_{Yb/Er}$	$\beta_{Er/Dy}$	$\beta_{Dy/Eu}$	$\beta_{Yb/Eu}$
9,0	4,8	3,7	162,7

Таблица 2. Сравнительная характеристика состава используемых экстрагентов

Коэффициенты	TODGA	MTODGA	TODGA+ИЖ	MTODGA+ИЖ	TODGA+ MTODGA+ИЖ	Д2ЭГФК
Распределения Се	<0,1	<0,1	7,6	16,2	6,9	<0,1
Распределения Y	4,7	0,8	10,9	52,6	1,3	19,6
Разделения Y/Се	>47	>8	1,4	3,2	0,2	>196

ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ СИБИРИ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Е.И. Михневич

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.А. Воронова

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

Коррекция оксидативного стресса осуществляется с помощью биологически активных веществ, в частности, антиоксидантов. На их основе производится множество биологически активных добавок и фармацевтических препаратов. Как правило, большинство экстрактов растений обладают хорошей антиоксидантной активностью, тем самым способствуя нормализации обмена веществ, а также профилактике и лечению различных заболеваний. Однако, используя неправильные условия растворения (например, высокую температуру или агрессивные растворители), антиоксиданты в экстракте могут разрушаться, следовательно, такой продукт лишается своих полезных качеств, становится бесполезным, а иногда даже небезопасным для организма.

Цель данной работы – подобрать оптимальные условия определения суммарной антиок-

сидантной активности экстрактов лекарственных растений, произведённых компанией ООО «Вистерра». Объектами исследования служили сухие экстракты трав володушки, лабазника, солянки, корней алтея и валерианы.

В работе антиоксидантную активность экстрактов определяли методом вольтамперометрии, используя процесс электровосстановления кислорода (ЭВ O_2). Методика эксперимента заключалась в съемке вольтамперограмм ЭВ O_2 в области потенциалов от 0,0 до – 0,7 В на анализаторе «ТА-2», с индикаторным ртутно-пленочным электродом и хлорид-серебряным электродом сравнения.

Оценка оптимальных условий проводилась с помощью методов планирования эксперимента, а именно полный факторный эксперимент.

В качестве варьируемых факторов эксперимента являлись pH (X_1), массовая концентрация

экстракта (X_2), температура раствора (X_3) и время термостатирования (X_4). Функцией отклика (Y) в данном исследовании использовали общепринятый критерий антиоксидантной активности K мкмоль/л•мин.

В качестве фонового раствора для исследования с рН 4,01 использовался гидрофталатный буферный раствор и с рН 9,18 тетраборатный буферный раствор.

После необходимых расчетов в качестве примера представлена математическая модель для сухого экстракта лабазника, с учетом оценки значимости критериев:

$$Y = 5,41 + 3,58 X_1 + 2,66 X_2 + 0,71 X_3 + 2,31 X_1 X_2 + 0,42 X_1 X_3 + 0,18 X_1 X_4 + 0,16 X_3 X_4$$

Для всех исследуемых экстрактов получено, что модель адекватно описывает процесс, значимы три коэффициента, эффекты взаимодействия некоторых факторов значимы и имеют знак плюс, что означает увеличение критериев оптимизации с увеличением значений обоих факторов. Следует отметить, что наибольшее влияние оказывают первые два фактора (рН раствора и концентрация исследуемого экстракта).

Наилучшую антиоксидантную активность исследуемые экстракты проявили при массовой концентрации 10% в растворе с рН 9,18 и при термостатировании 60 °С.

Таблица 1. Основные характеристики плана

Характеристика	X_1 , рН	X_2 , %	X_3 , °С	X_4 , мин
Основной уровень (центр плана)	6,5	5,5	40	20
Интервал варьирования	2,5	4,5	20	10
Верхний уровень	9	10	60	30
Нижний уровень	4	1	20	10

Таким образом, наилучшей антиоксидантной активностью обладают лабазник (трава) и валериана (корень) при концентрации раствора экстракта 10%. Сухие экстракты этих лекарственных растений, полученных компанией ООО «Вистерра», лучше всего подходят для создания биологически активных добавок для профилактики заболеваний, вызываемых оксидативным стрессом в живых организмах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

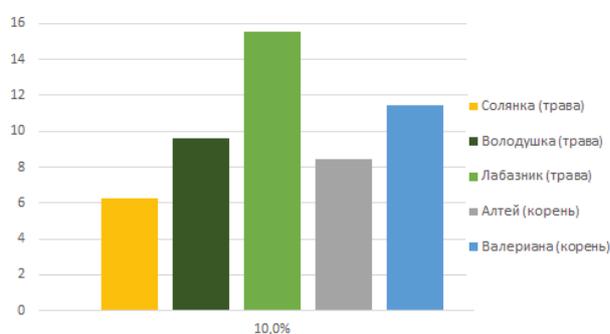


Рис. 1. Антиоксидантная активность сухих экстрактов (концентрация 10%; рН 9,18; условия термостатирования 60 °С и 30 минут)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА В МОЛОКЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

А.В. Моисеева

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.И. Сметанина

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

На сегодняшний день, применение кормовых антибиотиков на территории Российской Федерации не запрещено, однако в рамках Стратегии предупреждения распространения антимикробной резистентности [1] предусмотрено обязательное осуществление системного мони-

торинга остаточных количеств антибактериальных препаратов в пищевой продукции и продовольственном сырье животного происхождения. Экономичный и высокочувствительный метод капиллярного электрофореза, имеющий сравнительно малую продолжительность анализа и

пробоподготовки, представляется перспективным методом контроля качества пищевой продукции.

В данной работе представлены исследования по разработке методики определения тетрациклина гидрохлорида в молоке. Предложен способ пробоподготовки молока и определены оптимальные условия детектирования тетрациклина гидрохлорида в модельном растворе с использованием системы КЭ «Капель-105М» («Люмэкс», г. Санкт-Петербург), при положительной полярности источника напряжения, с капилляром внутренним диаметром 75 мкм (эффективная длина 50 см).

В качестве объектов исследования были использованы:

- образцы молока после предварительной пробоподготовки;
- модельные смеси молока с различной концентрацией тетрациклина гидрохлорида.

Предварительная подготовка проб молока включала в себя осаждение белков с использованием ацетонитрила (в объемном соотношении 1:3) с последующим центрифугированием в течение 5 мин при 5000 об/мин. Супернатант выпаривали (при температуре не более 40 °С). Полученный осадок растворяли в фиксированном объеме воды и проводили анализ.

Для определения оптимальных условий детектирования были получены УФ спектры об-

разцов молока и модельных смесей на спектрофотометре Agilent Cary 60. Установлено, что при длине волны 360 нм наблюдается наибольшая оптическая плотность тетрациклина гидрохлорида и наименьшая для проб молока.

Изучение влияния природы, концентрации и рН рабочего электролита на параметры пика проводили для водного раствора тетрациклина с концентрацией 0,1 г/л по основным электрофоретическим параметрам: интенсивность, площадь пика, число теоретических тарелок, при длине волны детектирования 360 нм, напряжении 20 кВ, температуре 20 °С.

Сравнение электрофоретических параметров для тетраборатного и фосфатного буферов, выбранных в качестве ведущего электролита, показало, что использование фосфатного буферного раствора дает максимальные значения параметров аналитического сигнала при рН=8 и концентрации в интервале 15–30 мМ.

Для выбранных условий построен калибровочный график с помощью программы «Эльфоран» в интервале концентраций тетрациклина гидрохлорида 1–10 мг/л (рис. 1).

Полученная кривая была аппроксимирована линейным уравнением с помощью метода наименьших квадратов. Коэффициент корреляции равен 0,9999, т.е. разрабатываемая методика является валидной по критерию линейности в данном интервале концентраций.

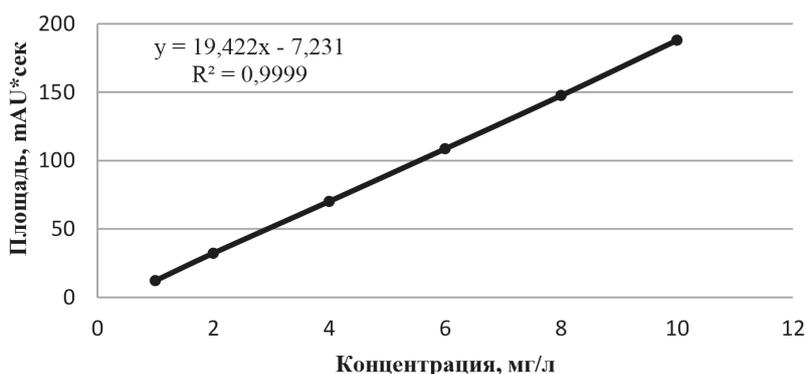


Рис. 1. Калибровочный график для количественного определения тетрациклина гидрохлорида в интервале концентраций 1–10 мг/л

Список литературы

1. Об утверждении Стратегии предупреждения распространения антимикробной резистентности в Российской Федерации на период до 2030 года. Распоряжение

Правительства Российской Федерации от 25.09.2017 № 2045. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/436775118> (дата обращения 10.02.2021).

ПОДБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРА ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 1 Г/Л

А.С. Новиков

Научный руководитель – к.т.н., доцент отделения естественных наук Л.О. Роот

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

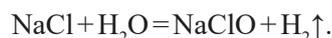
В условиях сегодняшней пандемии дезинфекционная обработка стала весьма актуальной, в том числе и в быту. Под дезинфекцией понимается ликвидация большинства возбудителей инфекционных заболеваний на нашей планете – основными очагами которых являются мебель, раковины, ванны, ткани, одежда и различные поверхности. Её основными целями являются стерилизация всех поверхностей, с которыми соприкасается человек, а также разрыв цепи переноса возбудителей инфекции на людей. Поскольку в наше время существует большое количество дезинфектантов различных способов действия и областей применения, то выбор способов и средств дезинфекции диктуется их противопатогенной активностью в отношении конкретных микроорганизмов, а также ключевыми особенностями целевых объектов дезинфекции [1].

Дезинфицирующие средства на основе гипохлоритов активно применяются людьми в быту поскольку они недорогие, проверенные временем отбеливатели и дезинфектанты. В научной и технологической литературе при оценке эффективности дезинфицирующих средств на базе хлорсодержащих соединений используется термин «активный хлор» и его концентрация [2].

Достоверно известно, что для реализации цели ликвидации подавляющего большинства патогенных грибов, а также и бактерий необходим 0,5 % раствор хлорноватистокислого натрия с временем контакта порядка 30 секунд [3–4]. Помимо этого, при концентрациях от 0,1 % (1 г/л) и времени экспозиции около 1 минуты, он обладает высокой эффективностью против множества различных вирусов, включая и крайне опасное для человечества семейство коронавирусов (SARS, MERS, HCoV), самый опасный из которых SARS-CoV-2 [5–7]. Кроме того, натрий хлорноватистокислый оказывает дезинфицирующее действие начиная с концентра-

ций от 0,05–0,1 %, а 0,25 % растворы обладают спороцидной активностью поэтому являются эффективными химическими реактивами при стерилизации. Низкоконцентрированным 0,05 % раствором натрия хлорноватистокислого возможно, по необходимости, обрабатывать руки, капли, содержащие 0,03 % гипохлорита натрия, применяются в офтальмологии [8].

В процессе электрохимического получения хлорноватистокислого натрия, вначале готовят водный раствор хлорида натрия, которым затем подвергается электролизу в электролизере с открытыми электродными зонами. В процессе электрохимического превращения на катоде образуется гидроксид натрия, а на аноде выделяется хлор, которые затем беспрепятственно смешиваются в ходе химической реакции:



С целью выяснить каково оптимальное время, сила тока и концентрация исходных реагентов, необходимых для получения растворов заданной концентрации были проведены серии экспериментов. Электролиз растворов проводился при следующих условиях:

- 1) Постоянной заданной концентрации хлористого натрия – 0,167 кг/л и силе тока 6 А.
- 2) Постоянной заданной концентрации хлористого натрия – 0,167 кг/л и времени 1 ч.
- 3) Постоянной силе тока 10 А и времени 2 ч.

В ходе серии экспериментов было выяснено, что для получения 0,1 % (1 г/л) раствора гипохлорита натрия необходима концентрация исходного хлорида натрия 100 г/л, сила тока 10 А и время синтеза 2 часа. Таким образом любой человек может приготовить данный раствор для дезинфекции в домашних условиях из поваренной соли ценой до 10 руб/кг, при наличии вытяжки.

Список литературы

1. *Antisepsis, Disinfection, and Sterilization. Types, Action, and Resistance.* / McDonnell G. – ASM Press, 2017.
2. *Гипохлориты и их применение в средствах бытовой химии.* / Меркулов Д.А. // Сырьё и упаковка, 2014. – №8. – С. 35–40.
3. *Antiseptic Stewardship. Biocide Resistance and Clinical Implications.* / Kampf G. – Springer, 2018. – 2 p.
4. *Handbook of detergents. Part A: Properties / Edited by Guy Broze.* – New York: Marsell Dekker, 1999. – 809 p.
5. *Antisepsis, Disinfection, and Sterilization. Types, Action, and Resistance.* / McDonnell G. – ASM Press, 2017. – 3 p.
6. *Коронавирусная болезнь 2019. Часть 2: клиника, диагностика, лечение, профилактика.* / Прилуцкий А.С. // Вестник гигиены и эпидемиологии, 2020. – Т. 24. – №1. – С. 87–101.
7. *Potential role of inanimate surfaces for the spread of coronaviruses and their inactivation with disinfectant agents.* / Kampf G. // *Infection Prevention in Practice*, 2020. – 2(2). – DOI: 10.1016/j.infpip.2020.100044.
8. *Russell, Hugo & Ayliffe's Principles and Practice of Disinfection, Preservation and Sterilization.* – Wiley-Blackwell, 2013.

НОВЫЙ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕТУЛИНА

Нурпейис Енлик

Научный руководитель – д.х.н., профессор ИШПР, ведущий научный сотрудник ИШХБМТ Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, enlik.nurpeis.94@mail.ru

Пентациклические тритерпеноиды – составляют важную группу природных соединений. Их получают из растений и особенно из коры березы. Главными представителями этого класса, являются бетулин и его производные, которые вносят свой вклад в разработку современных терапевтических препаратов. Природные тритерпены обладают широким спектром уникальной биологической активностью. Их биологические свойства обширны [1].

Структура и состав препаратов бетулина и его производных до сих пор широко исследуются с помощью газовой хроматографии и масс-спектрометрии с электронным ударом (ГХ-ЭУ/МС) [2], но этот метод требует реакции силилирования, который широко применяется для получения летучих производных нелетучих соединений. Жидкостная хроматография (ЖХ) больше подходит для естественно нелетучих соединений, но у большинства пентациклических тритерпеноидов отсутствует хромофорная группа. Таким образом, разработка новых, более чувствительных методов анализа остается актуальной задачей. В последнее время широкое

применение находят электрохимические методы анализа, в частности, вольтамперометрические.

Нами ранее предложен способ оценки бетулина на стеклоуглеродном электроде, модифицированный золотом в диапазоне 10^{-6} – 10^{-5} моль/л для его определения в лекарственных препаратах, как основной субстанции. В настоящее время разрабатываются новые лекарственные средства для борьбы с вирусными инфекциями, ВИЧ, онкологическими заболеваниями и др. с незначительным содержанием бетулина. Поэтому, нами поставлена задача по разработке более

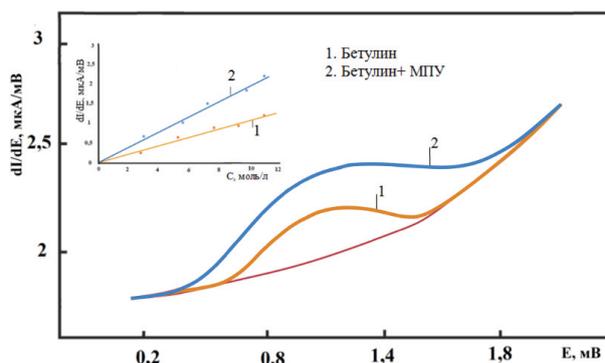


Рис. 1.

чувствительного вольтамперометрического способа определения бетулина.

Подобраны условия модифицирования графитового электрода различными углеродными модификаторами с широкими мезопорами и могут применяться как адсорбент. В качестве модификатора исследованы: мезопористый (МПУ) и микропористый углерод, оксид графена+Fe, нанотрубки и др. Наиболее чувствительный ана-

литический сигнал бетулина получен на графитовом электроде (рис. 1), модифицированный мезопористым углеродом. В качестве фонового электролита был выбран 0,1 н NaOH.

Таким образом, данный способ позволил повысить чувствительность определения бетулина на 2–3 порядка с сохранением метрологических показателей.

Список литературы

1. Красуцкий П.А. Исследования и разработки березовой коры // *Отчеты о натуральных продуктах*, 2006. – №23. – С. 912.
2. М. Регерт, В. Александр, Н. Томас, А. Латтуатти-Дерье. Молекулярная характеристика берестяной смолы методом объемной

твердофазной микроэкстракционной газовой хроматографии / масс-спектрометрии: новый способ идентификации археологических клеев // *Журнал хроматографического анализа*, 2006. – С. 1101.

ОСОБЕННОСТИ ПОСТОБРАБОТКИ ХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ ПОРИСТЫХ КОНСТРУКЦИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti₆Al₄V

А.А. Павельева, Д. Храпов, М.П. Козадаева
Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. НИЦ ФМКМ ИШХБМТ М.А. Сурменова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050, aap78@tpu.ru

Введение. К костным имплантатам, применяемым для решения проблемы замещения и регенерации костных масс, выдвигаются высокие требования не только по биомеханическим показателям, но и по качеству поверхности [1]. Как правило, изготовленные с помощью аддитивных технологий (АТ) из сплавов титана высокопористые конструкции удовлетворяют биомеханическим требованиям. Однако, качество итоговой поверхности при применении АТ, принцип работы которых основан на послойном наплавлении порошка, данным требованиям не всегда отвечает [1]. Частицы порошка, которые не были полностью расплавлены, остаются в имплантатах на поверхности и в порах. Сложность удаления частиц возрастает с увеличением плотности структурной сетки имплантатов [1], что приводит к необходимости совершенствования этапа постобработки. В данной работе описаны некоторые особенности процесса химического травления, как процесса постобработки поверхности изделий, полученных АТ.

Экспериментальная часть. Сетчатые образцы изготовлены из порошка сплава Ti₆Al₄V на установке ARCAMA2 EBM (Möln dal, Швеция). Исследуемые образцы с массой 12,3±0,2 г. имели форму цилиндров с высотой 30 мм и диаметром 15 мм, центральное отверстие диаметром 5 мм выполнено во всю высоту имплантатов. Цилиндры состояли из двух коаксиальных зон с различной плотностью структуры. Внешняя зона (более плотная) имитирует кортикальный слой кости, внутренняя зона, с наружным диаметром 11 мм, менее плотная и имитирует трабекулярный тип. Внешняя и внутренняя зоны состоят из объемно-центрированных кубических элементарных ячеек. Химическое травление, благодаря возможности проникновения кислоты в объем пористой структуры и удалению частиц с внутренних поверхностей, было выбрано как метод постобработки. Травление проводилось в 50 мл водного раствора кислот HF и HNO₃ в соотношении 1%:10%. Выполнено три режима травления, суммарное время травления составляло 15 минут. Каждое погру-

жение не зависимо от продолжительности сопровождалось промывкой в дистиллированной воде. В первом режиме образцы погружались в раствор кислот на 1,5 минуты с повторением процедуры 10 раз. Второй режим обеспечивал 5 минутный контакт образцов с кислотным раствором с тройным выполнением данного цикла. Третий режим включал одно погружение образцов в раствор на 15 минут.

Результаты. Для численной оценки влияния травления на структуру было рассчитано изменение массы, равное $3,5 \pm 0,1$, $3,0 \pm 0,3$, $2,8 \pm 0,4$ г, изменение пористости составило 17%, 18% и 22%, для первого, второго и третьего режимов, соответственно. Многократное травление (1 и 2 режимы) привело к наибольшей потере массы и незначительному изменению внешней формы образцов, наилучшим образом сохраняя структуру. Однократное погружение (при третьем режиме) привело к наименьшей потере массы образцов, но сильному ухудшению целостности внешних уровней структуры. Однако, в процессе краткосрочного контакта между образцом и раствором кислот было достаточно только для

«полировки поверхности», и не достаточно для растворения поверхностных уровней структуры. Уменьшение числа погружений при увеличении контраста поверхности с раствором приводит к растворению поверхностных слоев с неполным удалением порошка.

Выводы. Доступ кислоты к внутренним порам конструкции может блокироваться выделяющимся газом в ходе химической реакции. При этом, сохраняется контакт кислотного раствора с внешними уровнями структуры. Каждое погружение каркасов в кислотный раствор при моноциклическом травлении инициирует поток жидкости, проникающий с каждым разом глубже в поры образцов для удаления частиц порошка. Первый и второй режимы являются более предпочтительными для постобработки поверхности с наибольшим сохранением целостности конструкции и более равномерного воздействия. Авторы выражают благодарность проф. А.В. Коптюгу за помощь в подготовке образцов. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ20-73-10223.

Список литературы

1. Vaithilingam J. et al. *The effect of laser remelting on the surface chemistry of Ti6Al4V components fabricated by selective laser melting*

// *Journal of Materials Processing Technology*, 2016. – Vol. 232. – P. 1–8.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДОМ, НА СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А.Р. Панкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Л. Дидух-Шадрина

Сибирский федеральный университет

Институт Цветных металлов и материаловедения

Кафедра органической и аналитической химии

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, annmar1404@gmail.com

Синтетические пищевые красители широко используются в современной промышленности.

Современные исследования подтверждают их негативное влияние на организм человека: в числе побочных действий – аллергия, заболевания пищеварительной системы, гиперактивность у детей. Поэтому необходимо осуществ-

лять контроль за содержанием синтетических красителей в продуктах питания.

К настоящему времени предложено большое количество аналитических методик для определения пищевых красителей, однако актуальной остается задача создания экспресс-методик определения красителей в различных продуктах питания.

Сочетание спектроскопических методов с предварительным сорбционным концентрированием, позволяет снижать относительные пределы обнаружения определяемых веществ, а также переводит их в матрицу известного состава. Сорбенты на основе оксида кремния (SiO_2) и оксида алюминия (Al_2O_3) не обладают собственной окраской и люминесценцией, поэтому их использование позволяет проводить определение красителей непосредственно в фазе сорбента.

В представленной работе разработаны методики сорбционно-фотометрического и тест-определения красителей синего блестящего FCF (E133) и зеленого прочного (E143) с использованием оксидов алюминия и кремния, модифицированных полигексаметиленгуанидином (ПГМГ).

Исследуемые красители относятся к группе трифенилметановых пищевых красителей, в составе которых присутствуют отрицательно заряженные сульфогруппы.

Немодифицированные кремнеземы не извлекают синтетические красители из-за взаимного отталкивания частично депротонированных силанольных групп поверхности и сульфогрупп реагентов. На поверхности оксид алюминия помимо Бренстедовских кислотных центров (ОН-групп) присутствуют также Льюисовские кислотные и основные центры. Наличие положительно заряженных Льюисовских кислотных центров позволяет использовать немодифицированный Al_2O_3 для сорбционного концентрирования красителей. Однако немодифицированный оксид алюминия практически не извлекает синтетические пищевые красители из безалкогольных напитков, что связано с мешающим влиянием пищевых добавок, например, цитратов.

В данной работе оксиды кремния и алюминия модифицированы катионным полиэлектролитом – ПГМГ. Наличие в составе ПГМГ

большого количества положительно заряженных гуанидиновых групп позволяет полимеру не только прочно закрепляться на поверхности кремнезема, но и извлекать пищевые красители из сложных растворов.

В процессе сорбции пищевых красителей из водных растворов поверхность сорбентов SiO_2 -ПГМГ и Al_2O_3 -ПГМГ окрашивается в соответствующие красителям цвета. Спектры их диффузного отражения представляют собой широкие полосы с максимумами при 630 нм (зеленый прочный (E143)) и 640 нм (синий блестящий FCF (E133)) независимо от основы сорбента. Сопоставление спектров диффузного отражения красителей со спектрами их поглощения в растворе, указывает на сохранение хромофорных свойств реагентов в процессе сорбции и подтверждает нековалентный характер взаимодействия.

Время развития максимально интенсивной окраски во всех случаях не превышает 10 мин. Область pH количественного извлечения пищевых красителей сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ составляет 2,0–3,0 и 3,5–6,0 (E143) и 2,2–2,7 и 3,3–6,5 (E133), а SiO_2 -ПГМГ – 0,3–1,0 и 4,5–7,0 (E133). Область количественного извлечения пищевых красителей предложенными сорбентами совпадает с областью развития максимально интенсивной окраски.

На основе полученных данных разработаны методики сорбционно-фотометрического и тест-определения красителей зеленого прочного (E143) и синего блестящего FCF (E133) с использованием оксидов кремния и алюминия, модифицированных ПГМГ.

Разработанные сорбционно-фотометрические методики опробованы при анализе красителя синий блестящий FCF (E133) в безалкогольных напитках. Правильность разработанных методик подтверждена методом добавок.

ПРИМЕНЕНИЕ *Lactobacillus* В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА БЕЗОПАСНОСТИ СИСТЕМ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

С.Е. Патласова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР НИ ТПУ К.В. Дёрина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, patlasovase@gmail.com

В современных условиях стремительного развития технологий, одним из перспективных направлений исследований в фармакологии является направленная или адресная доставка лекарственных средств. Адресная доставка лекарственных препаратов – это способ доставки лекарств в очаг заболевания, позволяющий увеличить концентрацию доставляемого вещества в очаге и заблокировать его накопление в здоровых органах и тканях. При этом можно повысить продолжительность и эффективность действия, снизить побочные эффекты [3].

В качестве лекарственного средства в системах адресной доставки для противоопухолевой терапии зачастую используется доксорубин. Это цитостатический противоопухолевый препарат, антрациклинового ряда с интеркалирующим действием и блоком транскрипции. Однако данный лекарственный препарат обладает высокой токсичностью и имеет значительные побочные эффекты (кардиомиопатия, сердечная недостаточность и др) [1].

Нормальная флора человека на 95% состоит из анаэробных видов бактерий: бактероиды, бифидобактерии, лактобактерии, различные споровые формы. В данной работе рассматривается влияние доксорубина на лактобактерии, которые являются элементом микрофлоры организма. Лактобактерии – неспорообразующие, грамположительные, молочнокислые бактерии, преобразующие углеводы в молочную кислоту. Они играют важную роль в процессе пищеварения [2].

В качестве источника лактобактерий, использовали препарат «Лактобактерин» (Микро-

ген НПО, Россия). Были исследованы непосредственно его флуоресцентные свойства. Для этого предварительно определили длину волны возбуждения, она составила 281 нм. А, непосредственно спектр снимали в диапазоне от 300 нм до 530 нм. По результатам эксперимента, был построен график зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации лактобактерий, который линейен в области концентраций от 0 до 10^8 КОЕ. Нужно отметить, что вспомогательные вещества, содержащиеся в препарате «Лактобактерин», и доксорубин не флуоресцируют в исследуемой области.

Также была исследована зависимость интенсивности сигнала «Лактобактерина» от концентрации доксорубина. Для проведения данного эксперимента, предварительно было определено необходимое время выдержки «Лактобактерина» с доксорубином для обеспечения полноты протекания процесса их взаимодействия. Необходимое время инкубирования составило 15 минут. При внесении доксорубина наблюдается снижение интенсивности сигнала флуоресценции лактобактерий.

Таким образом, полученный сигнал флуоресценции лактобактерий может быть использован для оценки степени эмиссии доксорубина из систем адресной доставки, а, следовательно, выступать, в качестве индикатора безопасности подобных систем для нормальной микрофлоры человека.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 20-54-26001.

Список литературы

1. Каркищенко В.Н., Каркищенко Н.Н., Шустов Е.Б. *Фармакологические основы терапии. Тезаурус: Руководство для врачей и студентов. Издание третье – новая редакция.* – М., СПб: Айсинг, 2018. – 288 с.
2. Солдаткин П.К. *Дисбактериоз кишечника: учебное пособие.* – Благовещенск: 2015. – 44 с.
3. Чепур С.В. и др. *Применение нанотехнологий в создании современных лекарственных средств и систем их направленной доставки (Обзор литературы) // Военно-медицинский журнал, 2017. – Т. 338. – №03. – С. 59–67.*

СОЗДАНИЕ ЭКСПРЕСС – АНАЛИЗАТОРА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ И МЕДИКАМЕНТАХ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО И ДОМАШНЕГО АНАЛИЗА

Я.А. Песенкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР О.И. Липских

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, var16@tpu.ru

Несмотря на регламентированное применение синтетических пищевых красителей (СПК) в продуктах питания и медикаментах, в ряде случаев имеет место их бесконтрольное использование. Поэтому желательно проводить постоянный контроль содержания СПК, а для этого нужен прибор, способный выполнить анализ продукта даже в домашних условиях.

Цель данной работы – создание маркерного экспресс – анализатора СПК, работающего по принципу лакмусовой бумаги.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить информацию о существующих способах обнаружения СПК в продуктах питания;
- установить реагенты, позволяющие определить СПК основных цветов (красного, синего, жёлтого) и их смесей в продуктах питания;
- создать прототип экспресс – анализатора.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что для определения содержания СПК существует много методов, но они требуют применения сложного лабораторного оборудования и специальную подготовку [1, 2]. Основной трудностью при определении СПК является необходимость экстрагирования их из очень сложной матрицы [3].

Предлагаемый экспресс – метод основан на изменении окраски анализируемой пробы продукта при добавлении определённых реагентов. Для анализа были взяты безалкогольный напиток «Тархун», энергетический напиток «Fire Ox Green», драже Skittles. Исследовали наличие синтетических пищевых красителей, указанных производителем в составе данных продуктов: тартразин (E102) и Синий блестящий FCF (E133).

Таблица 1. Реагенты – индикаторы для определения наиболее распространённых СПК жёлтого и синего цветов

Реагенты-индикаторы	Цвет красителей
$AlCl_3$	Синие – (E131, E133)
$FeCl_3$	
$Hg(NO_3)_2$	
$CuSO_4$	Жёлтые – (E102, E104)
$CoCl_2$	
$Hg(NO_3)_2$	

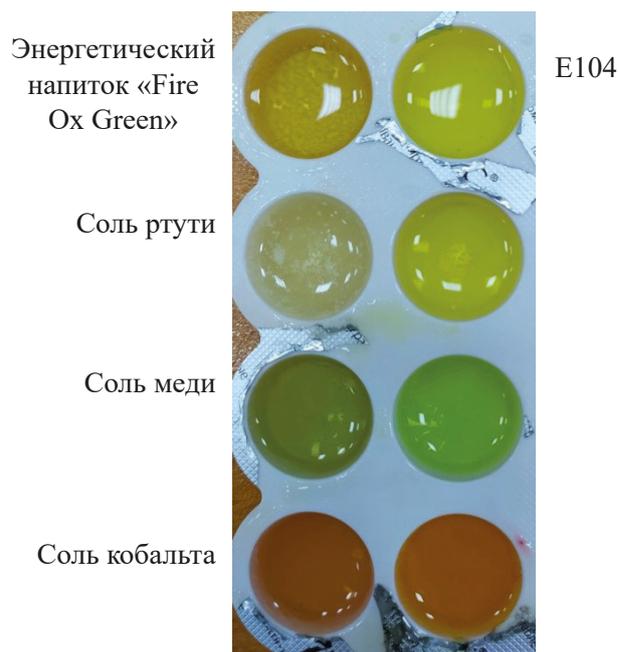


Рис. 1. Реакция энергетического напитка «Fire Ox Green» и эталонного раствора красителя E104 на реагенты - маркеры

Экспериментально были подобраны реагенты – индикаторы для определения красителей жёлтого и синего цветов (таблица 1).

Список литературы

1. ГОСТ 32050-2013 «Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели».
2. Kaur A.D., Gupta U. The Review on Spectrophotometric Determination of Synthetic Food Dyes and Lakes // Gazi University Journal of Science, 2012. – V. 25. – №3. – P. 579–588.
3. Kucharska M., Grabka J. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes // Talanta, 2010. – V. 80. – №3. – P. 1045–1051.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДНК-СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОКСОРУБИЦИНА НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИЙ УГЛЕРОДНОЙ ЧЕРНИ И АЗУРА А

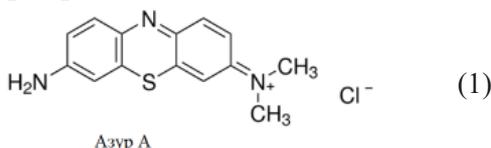
К.А. Пластинина, А.Н. Маланина

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.В. Порфирьева

Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, plastininak@bk.ru

Совершенствование конструкции современных биосенсоров связано с поиском более эффективных способов модификации электродов - преобразователей сигнала – с целью увеличения чувствительности и облегчения введения биохимических компонентов в состав биосенсора. Материалы с новыми свойствами могут быть получены путем послойной модификации поверхности электрода, включая применение традиционных компонентов в сочетании с продуктами электрополимеризации. Перспективны методы осаждения продуктов электросинтеза на границе раздела фаз и из суспензий, содержащих одновременно несколько компонентов покрытия. При этом увеличивается эффективная площадь поверхности рабочего электрода, доступная для реакций переноса электрона, и содержание компонента, подвергающегося электрополимеризации.

В данной работе была изучена электрополимеризация суспензии, образованной углеродной чернью «Imerys 250G» и красителем Азуром А (1). Компоненты диспергировали с помощью ультразвукового воздействия в 0,375% растворе хитозана в 0,05 М соляной кислоте. Полученная суспензия была стабильна в течение 2 месяцев при хранении в холодильнике.



На рабочую поверхность стеклогуглеродного электрода наносили суспензию углеродной черни с Азуром А. Для нейтрализации соляной

кислоты, входящей в состав суспензии, покрытие дополнительно обрабатывали раствором щелочи. Затем электроды помещали в сушильный шкаф (60 °С) на 10 минут до высыхания покрытия. Избыток минеральных компонентов отмывали дистиллированной водой.

Далее электроды с нанесенным покрытием подвергали электрополимеризации путем многократного сканирования потенциала в фосфатном буферном растворе. При использовании суспензии мономер в среду для электрополимеризации дополнительно не вносили, что делает процесс более экологичным и экономным за счет снижения числа стадий модификации и меньшего расхода дорогостоящих реактивов. В то же время, использование в составе суспензии наноматериала – углеродной черни – позволило увеличить площадь рабочей поверхности трансдьюсера. Также происходила стабилизация покрытий и увеличение вольтамперометрического сигнала, отнесенного к окислительно-восстановительным реакциям мономера и полимерной формы в слое.

При электрополимеризации в области потенциалов около 1,0 В на вольтамперограмме наблюдали характерную необратимую волну образования катион-радикала Азура А. С ростом числа циклов сканирования потенциала сигнал катион-радикала закономерно снижался. Сигналы полимерной формы сначала появляются, а затем также начинают уменьшаться по величине. Возможно, происходит заполнение пор углеродного покрытия полимерным продуктом, что приводит к сглаживанию общего рельефа и шероховатости поверхности покрытия, а, следо-

вательно, и к снижению эффективной площади его поверхности. При переносе модифицированного электрода в буферный раствор, мономера не содержащий, на модифицированном электроде регистрировали две пары пиков, которые могут быть отнесены к мономерной и полимерной форм Азура А. Это свидетельствует о захвате мономера в растущую пленку полимера и его участии в переносе электрона.

Для формирования биораспознающего слоя биосенсора на электрод, модифицированный углеродной чернью и продуктом полимеризации, наносили смесь нативной ДНК из молок рыбы и метиленового синего. Смесь высушивали на воздухе при комнатной температуре, а затем электрод подвергали многократному циклированию потенциала в рабочем буферном

растворе. Биосенсор использовали для определения доксорубицина, интеркалирующего ДНК и вытесняющего из нее молекулы Метиленового синего. Это приводило к снижению сигнала окисления – восстановления метиленового синего. Линейная зависимость наблюдалась в диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-13}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ М, предел обнаружения составил $1 \cdot 10^{-13}$ М. Изучена возможность определения доксорубицина в искусственных модельных системах – растворе Рингера-Локка, искусственной урине, растворе альбумина, а также в биологических образцах человеческой урины, препаратах «Доксорубин Тева» и «Доксорубин ЛЭНС».

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 17-73-20024.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОХРАНЯЕМОСТИ 2-АМИНО-4,6-ДИНИТРОФЕНОЛА В БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ ПРИ ХРАНЕНИИ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ

Н.Г. Погосян

Научный руководитель – д.фарм.н., профессор В.К. Шорманов

*Курский государственный медицинский университет
305041, Россия, г. Курск, ул. К. Маркса, 3, null1@ya.ru*

2-амино-4,6-динитрофенол (в дальнейшем 2-А-4,6-ДНФ) является биологически активным соединением с противогрибковой активностью, но ввиду своей токсичности в лечебных целях не применяется [4]. Это вещество применяется в качестве красителя (в красках для волос), а также в качестве реактива (при различных лабораторных исследованиях).

2-А-4,6-ДНФ представляет собой темно-красные кристаллы игольчатой и призматической формы, без запаха [5]. Из спирта 2-А-4,6-ДНФ кристаллизуется в виде игл, а из хлороформа - в виде призм [5].

2-А-4,6-ДНФ способен вызывать острые и хронические отравления. Так, средняя летальная доза (LD_{50}) для крыс при пероральном введении составляет 110 мг на кг массы животного [5], а минимальная летальная доза (LD_{L0}) при подкожном введении составляет 2100 мг/кг массы тела [5].

Высокой токсичность 2-А-4,6-ДНФ, а также недостаточность существующих данных создает необходимость изучения 2-А-4,6-ДНФ с химико-токсикологической стороны. В частности,

сроков сохраняемости вещества в биологическом материале.

Таким образом, целью настоящего исследования является изучение сроков сохраняемости 2-А-4,6-ДНФ в гнилостно разлагающемся биологическом материале (трупной печени).

Исследование проводили согласно методикам, описанным в источниках [1–3]. Для этого готовили три группы модельных смесей. В отдельные емкости помещали по 5,0 г измельченной (размером около 5 мм) трупной печени, а также по 5,0 мг 2-А-4,6-ДНФ. Также готовились контрольные модели, не содержавшие определяемого вещества. Приготовленные смеси хранили при трех температурных условиях: 1–3 °С; 8–10 °С и 18–22 °С. Через определенные промежутки времени по одной модельной смеси из каждого температурного режима подвергали химико-токсикологическому анализу.

В рамках этого анализа изолировали 2-А-4,6-ДНФ из биоматериала двукратным настаиванием с 10 мл смеси ацетон–ацетонитрил (1 : 1). Очистку извлечений проводили методом тонкослойной хроматографии в камере с подвижной фазой ацетон-хлороформ (7 : 3). Затем

2-А-4,6-ДНФ элюировали из связи с сорбентом 5-ю мл диметилформамида. Элюаты подвергались спектрофотометрическому исследованию. Количественное определение проводили методом калибровочного графика при длине волны поглощающего слоя $489(\pm 2)$ нм. Измерения проводили на фоне элюатов, полученных в ходе контрольных опытов.

Результаты исследования представлены на рисунке 1. Таким образом, при температуре $18-22^\circ\text{C}$ уже через 1 сутки хранения обнаруживается менее 50% 2-А-4,6-ДНФ, а при температуре $1-3^\circ\text{C}$ вещество доступно для идентификации в течение 35 суток. Хранение при $8-10^\circ\text{C}$ позволяет определить примерно на 10% вещества больше, чем при $18-22^\circ\text{C}$ в течение 25 суток.

Список литературы

1. Патент №2395081 Российская Федерация: МПК G01N 33/15 (2006.01), G01N 33/50 (2006.01), G01N 30/00 (2006.01). Способ определения 2-метокси-4-аллилгидроксibenзола в биологическом материале: №2008138004: заявлено 23.09.2008: опубликовано 20.07.2010 / Шорманов В.К., Сухомлинова Е.А., Елизарова М.К. и др. – 10 с.: ил. – Текст: непосредственный.
2. Определение нифедипина в биологическом материале / Шорманов В.К., Л.Л. Квачахия, М.Ю. Маркелов и др. // Судебно-медицинская экспертиза, 2011. – Т. 54. – №4. – С. 31–34.
3. Особенности распределения 2,4- и 2,6-диметильных производных гидроксibenзола в организме теплокровных животных / О.И. Пугачева, А.П. Асташкина, В.К. Шорманов М.А. Останин // Судебно-медицинская экспертиза. – М., 2014. – №4. – С. 44–48.
4. Сравнительный анализ фунгицидной активности о-аминофенола и его нитропроизводных / Л.Г. Мухторов, Г.В. Песцов, М.Б. Никишина [и др.] // Вестник ТНУ. Серия естественных наук, 2017. – №1. – С. 151–154.
5. Открытая база данных об опасных веществах. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.nlm.nih.gov/toxnet/index.html> (дата обращения: 16.04.2020).

СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe В ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЯХ АОТ

А.И. Рыбакова, Н.В. Саутина, Р.Р. Шамилов, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет

420015, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, alenarybakova1994@mail.ru

Наночастицы CdSe находят применение в электронных устройствах, светодиодах, фотокатализе, а также как флуоресцентные маркеры для визуализации клеточных изменений в биомедицине, в том числе при выявлении опухолей [1]. Одним из перспективных методов получения квантовых точек является микроэмульсионный синтез, который происходит в результате коалесценции двух капель микроэмульсии (МЭ) и позволяет получать водорастворимые квантовые

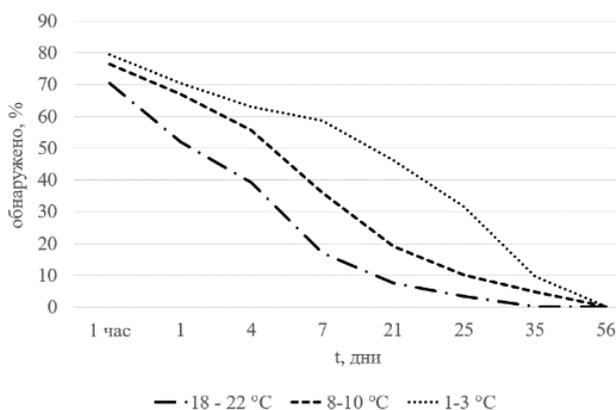


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности хранения биоматериала на степень извлечения 2-А-4,6-ДНФ

точки, размер которых зависит от исходного размера темплата [2].

Целью данной работы был синтез наночастиц CdSe в обратных биосовместимых МЭ вода/бис-(2-этилгексил сульфосукцинат натрия) (АОТ)/изопропилмириститат и исследование влияния размеров водного пула МЭ на параметры квантовых точек.

Ранее нами была получена и охарактеризована фазовая диаграмма вода/АОТ/изопро-

пилмирилат [3, 4]. Для проведения синтеза выбраны образцы МЭ, состав которых приведен на рис. 1. Их гидродинамический размер по данным метода динамического рассеяния света варьировался от 4 до 10 нм.

Получены водорастворимые квантовые точки CdSe, обладающие эффективной люминесценцией. Методом УФ спектроскопии определен их размер. Показано, что применение микроэмульсионного способа позволяет получить квантовые точки меньшего размера (1,6–1,8 нм) по сравнению с коллоидным синтезом (2 нм).

Выявлено влияние степени гидратации W , равной отношению молярной концентрации воды к ПАВ, на размер полученных наночастиц CdSe. Показано, что при W от 3 до 10 диаметр МЭ изменяется незначительно, вследствие чего квантовые точки имеют мономодальный размер

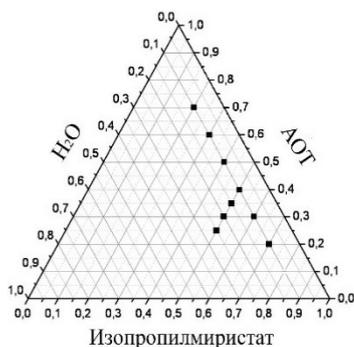


Рис. 1. Состав микроэмульсий для синтеза наночастиц

частиц 1,6 нм. При W больше 12, наблюдается практически линейное увеличение размера наночастиц с ростом диаметра водного пула МЭ (рис. 2).

Результаты подтверждены методом динамического рассеяния света. Показано, что диаметр МЭ практически не изменяется после синтеза, и распределение по размерам сохраняется также мономодальным.

Таким образом, МЭ вода/АОТ/изопропилмирилат можно использовать как микрореакторы для получения наночастиц, а варьируя их состав возможно синтезировать квантовые точки заданного размера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-03-00187_А.

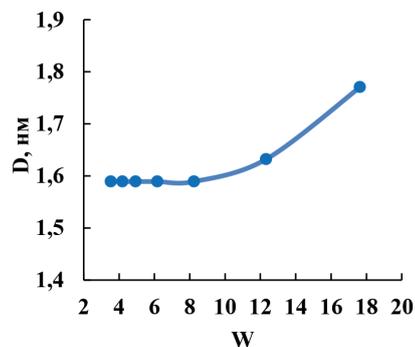


Рис. 2. График зависимости размера квантовых точек CdSe от степени гидратации микроэмульсий

Список литературы

1. Lemke K., Koetz J. // *Journal of nanomaterials*, 2012. – №1. – P. 1–10.
2. Kolodin A.N., Tatarchuk V.V., Bulavchenko A.I., Poleeva E.V. // *Langmuir*, 2017. – V. 33. – №33. – P. 8147–8156.
3. Саутина Н.В., Рыбакова А.И., Галяметдинов, Ю.Г. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2019. – Т. 19. – №1. – С. 26–32.
4. Рыбакова А.И., Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г., Головешкина Д.Ю. // *Вестник Технологического университета*, 2019. – Т. 22. – №8. – С. 5–9.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОФУРАНА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А.Н. Соломоненко, А.В. Саломатова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ans51@tpu.ru

Одним из главных факторов, влияющих на здоровье человека, является состояние окружающей среды. В настоящее время постоянное

увеличение численности населения приводит к большому спросу на продовольствие, что в свою очередь приводит к резкому использова-

нию пестицидов для повышения урожайности и сохранности сельскохозяйственных культур. В частности, Карбофуран ($C_{12}H_{15}NO_3$; 2,3-дигидро-2,2-диметил-7-бензофуранил метилкарбамат), часто продается под торговым названием – фурадан или куратер, является пестицидом широкого спектра действия, который применяют в сельскохозяйственной промышленности для защиты растений от почвообитающих вредителей [1].

Механизм действия карбофурана основан на обратимом карбамилировании ацетилхолинэстеразы в нейрональных синапсах и нервно-мышечных соединениях, ингибирующем ферментативную активность, необходимую для гидролиза ацетилхолина. В связи с этим, регулярное даже незначительное поступление карбофурана повышает риск воздействия на здоровье нецелевых организмов, таких как млекопитающие, птицы, рыбы и в частности – на здоровье человека, что может привести к нарушению многих функций, например, нарушение эндокринной деятельности, репродуктивные, цитотоксические и генотоксические нарушения [2]. В последнее время внимание исследователей привлекают электрохимические методы, а именно химически модифицированные электроды, благодаря своим достоинствам, таким как простота, минимальная стоимость и небольшое время анализа.

В данной работе целью является разработка способа модифицирования углеродсодержащих электродов для чувствительного определения карбофурана в природных объектах.

Определение карбофурана проводится методом анодной вольтамперометрии, включающей приготовление суспензии для модифицирования рабочего углеродсодержащего электрода, содержащей микрокристаллический графит, полистирол и хроматон-Ni(II).

Список литературы

1. Chekol F., Mehretie S., Hailu F.A., Tolcha T., N. Megersa N., Admassie S. // *Electroanalysis*, 2019. – № 31. – P. 1–9.

Используемый хроматографический сорбент состоит из хроматона, 5% полиэтиленгликоля и 10% Ni(AA)₂. Изучено влияние соотношения сажи к хроматографическому сорбенту. Как показано в таблице 1, максимальный пиковый ток окисления карбофурана наблюдается при соотношении сажа:хроматографический сорбент 2:1 соответственно.

Таблица 1. Влияние состава пасты на пиковый ток окисления и потенциал карбофурана

Состав пасты, м/м (сажа : хроматографический сорбент)	I _a , мкА	E _a , В
6 : 1	0,879	0,56
2 : 1	3,297	0,67
1 : 1	0,540	0,62
1 : 6	1,484	0,57
1 : 2	0,225	0,68

Полученную смесь перемешивают до получения однородной суспензии, перед каждой модификацией углеродсодержащий электрод очищают ультразвуком, на рабочую поверхность графитового электрода наносят 0,004 см³ суспензии модификатора и сушат на воздухе. Затем регистрируют анодные максимумы электроокисления карбофурана на анодной кривой при скорости развертки потенциала 100 мВ/с и при потенциале электронакопления 0,3 В в фоновом электролите 0,1 моль/дм³ фосфатного буферного раствора с рН 6,86. Концентрацию карбофурана определяют по высоте анодного пика при анодном максимуме вольтамперных кривых от 0,5 до 0,65 В относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022 и РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

2. Patel S., Sangeeta S. // *Environmental Science and Pollution Research*, 2019. – №26. – P. 91–100.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ

В.А. Степченко

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vera.stepchenko@yandex.ru*

Возможность применения лекарственных средств растительного происхождения огромно, так как большая часть растений обладает широким диапазоном терапевтических свойств, так же, применение лекарственного растительного сырья редко вызывает аллергические реакции.

Среди методов экстракции растительного сырья достаточно активно используется микроволновый нагрев.

Флавоноиды – крупнейший класс растительных полифенолов. Входят в состав почти каждого растительного сырья в содержании от 0,5 до 20%.

Обладают антиоксидантным эффектом и влияют на механизм работы ферментов в организме.

Как антиоксиданты флавоноиды в 50–100 раз эффективнее витаминов С и Е, надежно защищают и от болезней, и от старения.

Количественное определение флавоноидов проводили с помощью спектрофотометрического и вольтамперометрического метода.

Цель данной работы – определение концентрации флавоноидов в различных растительных экстрактах методом «введено-найдено» с использованием микроволновой обработки.

В качестве **объектов исследований** были выбраны: экстракт листа березы, экстракт травы зверобоя, экстракт цветков бессмертника и альфредия поникшая, выращенная в лабораторных

условиях. В качестве экстрагента была использована дистиллированная вода.

По полученным ранее результатам определения флавоноидов в условиях МВО выбрано оптимальное соотношение экстрагента и растительного сырья, и оптимальная мощность проведения эксперимента. Проводили микроволновую обработку экстрактов с уже известным содержанием флавоноидов. После обработки экстрактов в течении 5, 15 и 20 минут получены УФ-спектры для определения аналитической длины волны и оптической плотности экстрактов.

Концентрацию флавоноидов в экстрактах оценивали по стандартной добавке кверцетина известной концентрации.

С помощью полученных оптических плотностей водного экстракта без добавки и с добавкой были рассчитаны концентрации флавоноидов.

Таблица 1. Изменение концентрации флавоноидов от времени микроволновой обработки экстракта березы листа с добавлением раствора кверцетина

№	Время микроволновой обработки, мин	Концентрация флавоноидов, г/дм ³
1	5	1,03±0,02
2	15	1,45±0,29
3	20	3,00±0,58

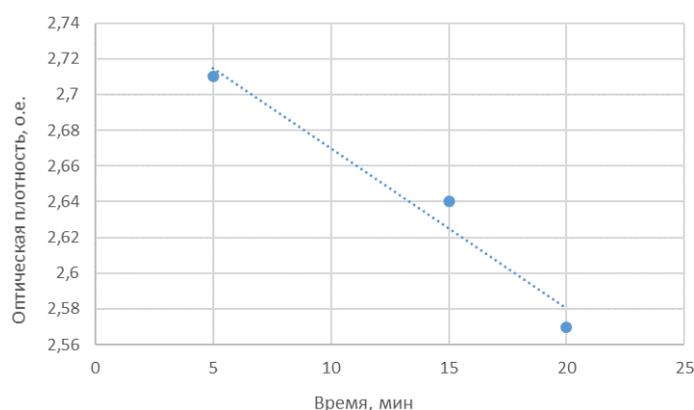


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от времени микроволновой обработки экстракта березы листа

дов при различном времени обработки. Данные представлены в таблице 1.

Построен график зависимости оптической плотности экстракта с добавкой от времени его обработки (рисунок 1).

В заключение можно сказать, что длительное время обработки растительных экстрактов

приводит к увеличению погрешности определения всего анализа.

Проверка правильности независимым методом-вольтамперометрии показала удовлетворительную сходимость.

РАДИОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Д.Е. Тихонова^{1,2}, В.Н. Момотов¹, Е.А. Ерин¹, А.Ю. Волков¹, В.Н. Куприянов¹
Научный руководитель – к.т.н., директор АО «ГНЦ НИИАР» А.А. Тузов

¹АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
Россия, Димитровград, Западное шоссе, 9, niiar@niiar.ru

²Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал Национального
исследовательского ядерного университета «МИФИ»
Россия, Димитровград, ул. Куйбышева, 294, diti@mephi.ru

Введение

В настоящее время экспериментальные данные по разрушающему радиохимическому анализу смешанного нитридного уран-плутониевого облученного ядерного топлива (СНУП ОЯТ) крайне ограничены. Особый интерес представляют данные по удельной активности ³H, ¹⁰⁶Ru и ¹⁴C [1]. Целью данной работы является радиохимический анализ образцов СНУП ОЯТ с различной величиной выгорания, включающий определение удельной активности ³H, ¹⁴C, ¹⁰⁶Ru.

Экспериментальная часть

Радиохимический анализ СНУП ОЯТ включает следующие стадии: растворение образца топлива в аппарате, снабженном дефлегматором и системой ловушек; анализ растворов ловушек для определения содержания ¹⁴C, ¹⁰⁶Ru; перегонка части исходного раствора ОЯТ с последующим анализом конденсата на содержание трития.

Результаты и обсуждение

Радиохимическим исследованиям подверглись фрагменты твэлов, облучавшихся в составе тепловыделяющих сборок реакторов БН-600. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Расхождение экспериментальных результатов по определению удельной активности трития может быть обусловлено различными видами реакторных установок и режимами облучения топливной композиции. В исследовании [2, 3]

утверждается, что одним из факторов, определяющих величину удельной активности трития в ОЯТ, является температура топлива в момент облучения: с ростом температуры содержание трития в топливной композиции уменьшается.

В работах [4, 5] показано, что в процессе облучения тритий диффундирует через оболочку тепловыделяющего элемента на 95–99%.

Экспериментальные данные по величине удельной активности ¹⁴C в облучённом СНУП топливе нами не обнаружены. В работе [6] авторы оценили содержание ¹⁴C в СНУП ОЯТ реактора БРЕСТ на уровне $1,1 \cdot 10^{-4}$ г/г исходного урана и плутония, что соответствует удельной активности равной $1,8 \cdot 10^7$ Бк/г. Приведённая оценка принципиально согласуется с данными, полученными нами. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что величины выгорания и удельной активности ¹⁴C образцов СНУП ОЯТ изменяются симбатно. С ростом величины выгорания анализируемого образца ОЯТ на 23% удельная активность ¹⁴C возросла на 25%.

Установлено, что удельная активность рутения в образцах СНУП ОЯТ увеличивается с ростом глубины выгорания топлива.

Заключение

С применением разработанных и метрологически аттестованных методик определены удельные активности трития и углерода-14, обоснована процедура определения ¹⁰⁶Ru в облучённом нитридном топливе.

Таблица 1. Результаты радиохимического анализа фрагментов СНУП ОЯТ

Образец топлива	1	2
Выгорание топлива, %	5,57	6,84
Время выдержки, лет	2,5	2,5
Удельная активность ^3H , Бк/г	$(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^6$
Удельная активность ^{14}C , Бк/г	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^7$
Удельная активность ^{106}Ru , Бк/г	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^9$	$(6,1 \pm 0,6) \cdot 10^9$

Список литературы

1. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю. и др. // *Радиохимия*, 2017. – Т. 59. – №4. – С. 325–330.
2. Neeb K.-H.: with a preface written by Marx G. *The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors*. – Berlin; New York: de Gruyter, 1997. – 725 p.
3. Wolfe R., Knieper J., Stocklin G. // *Radiochimica Acta*, 1981. – Vol. 29. – P.153–157.
4. Устинов О.А., Кащеев В.А., Шадрин А.Ю. и др. // *Атомная энергия*, 2018. – Т. 125. – Вып. 4. – С. 217–221.
5. Андреев Б.М., Зельвенский А.Д., Катальников С.Г. *Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике*. – М.: ИздАТ, 2000. – 344 с.
6. Шадрин А.Ю., Кащеев В.А., Устинов О.А. и др. // *Вопросы атомной науки и техники*, 2015. – №2. – С. 77–83.

КРЕМНЕЗЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИАМИНАМИ, ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II)

В.А. Турченко

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Л. Дидуш-Шадрина

Сибирский федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

Палладий из-за своих специфических физических и химических свойств широко используется при производстве автомобильных катализаторов в гальванотехнике и медицине, поэтому его определение в различных объектах имеет важное значение [1]. В различных образцах определение концентрации палладия затруднено из-за низкого содержания, которое находится на уровне ниже, чем пределы обнаружения приборов. Матричные помехи также являются важнейшей проблемой при обнаружении следовых количеств металла. К настоящему времени существует ряд методов разделения и концентрирования, таких как сорбционное концентрирование, соосаждение, экстракция в «точке помутнения», позволяющие отделить матрицу от определяемого компонента. Сорбционное концентрирование широко распространенный метод концентрирования по сравнению с другими методами благодаря своей простоте, низкой стоимости, полученному высокому коэффициенту концентрирования и простоте автоматизации [2].

Для сорбционного извлечения микроколичеств палладия (II) предложены сорбенты на основе кремнезема, модифицированного различными полиаминами: полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (SiO_2 -ПДДА) или полигексаметиленгуанидином (SiO_2 -ПГМГ), которые различаются основностью и природой аминогруппы. Закрепленные полиамины создают положительный заряд на поверхности кремнезема за счет чего будут взаимодействовать по анионообменному механизму с отрицательно заряженными анионными формами хлорокомплексов палладия.

Количества нанесенного полиамина на кремнезем определяли по данным термограммам. Разложение исследованных полиаминов на поверхности кремнезема происходит в диапазоне температур 200–400 °С. При разложении ПГМГ в газовой фазе фиксируется аммиак и циклогексан, при разложении ПДДА – формалин, метанол и диоксид углерода. По полученным результатам рассчитано количество зафиксированных полиаминов на поверхности кремнезема и количество анионообменных центров.

Анализ поверхности полученных сорбентов, проведенный с помощью сканирующей электронной микроскопии, при увеличении $\times 100$ к показал, что исходный кремнезем представляет собой агломерацию мелких глобул (20–50 нм) с глубокими порами в структуре. После обработки кремнезема полиаминами на его поверхности наблюдается образование плотного покрытия, изменение формы глобул на менее сферическую, более плотный контакт глобул между собой, приводящий к уменьшению количества глубоких пор.

Кремнезем, модифицированный ПДДА и ПГМГ извлекает хлорокомплексы Pd(II) из солянокислых растворов в широком диапазоне pH 1–9. Максимальная степень извлечения Pd(II) на SiO₂-ПДДА достигается в диапазоне pH 1,2–2,5, на SiO₂-ПГМГ при pH 2,0–2,5. Время установления сорбционного равновесия для обоих сорбентов составляет 5 минут. Сорбционная емкость SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПГМГ, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции хлорокомплексов Pd(II), составляет 40 мкмоль/г и 60 мкмоль/г соответственно.

Список литературы

1. Sun P.P., Lee M.S. // *Hydrometallurgy*, 2011. – V. 105. – №.3–4. – P. 334–340.
2. Ozkantar N., Yilmaz E., Soylak M., Tuzen M. // *Environ Monit Assess*, 2015. – V. 187. – №8. – P. 500–507.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДОМЕТАЦИНА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕТОДИКИ ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

А.А. Филоненко

Научный руководитель – доцент ОХИ ИШПР О.И. Липских

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, пр. Ленина, 30, Томск, anna.philonenko1909@yandex.ru

В настоящее время известно большое количество препаратов, классифицируемых как нестероидные противовоспалительные препараты (НПВП). Одним из распространенных и доступных НПВП является индометацин (ИМН) – производное индолилуксусной кислоты. Он оказывает противовоспалительное, обезболивающее и жаропонижающее действие [1].

Целью данной работы является подбор условий электрохимического определения ИМН для последующей разработки методики его количественного определения в лекарственных препаратах методом вольтамперометрии.

В процессе сорбции хлорокомплексов поверхность сорбента окрашивается в оранжевый цвет. В спектрах диффузного отражения (СДО) хлоридных комплексов Pd(II), адсорбированных на поверхности SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПГМГ наблюдается максимум, расположенный при 470 нм. СДО сорбированных хлоридных комплексов Pd(II) идентичны спектрам поглощения хлорокомплексов Pd(II) в растворе. Максимальная интенсивность окраски сорбентов наблюдается при pH 1,5–2,5 для SiO₂-ПДДА и при pH 2,0–2,5 для SiO₂-ПГМГ. Время контакта фаз, необходимое для установления максимальной окраски сорбента, не превышает 5 минут.

Сорбционному извлечению Pd(II) кремнеземами, модифицированными полиаминами, не мешает солевой фон NaCl, K₂SO₄ или KNO₃ до 0,1 М.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-240006

Для экспериментальных исследований использовали вольтамперометрический анализатор ТА-2 (ООО «НПП Томьаналит» г. Томск, Россия). В качестве индикаторного электрода был использован стеклоуглеродный электрод (СУЭ). Хлоридсеребряные электроды использовались как вспомогательный и электрод сравнения. В качестве фоновой электролита и растворителя для субстанции был выбран 2 М раствор NaOH [2].

Для поиска электрохимического сигнала ИМН были записаны циклические вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от 0 до 1 В

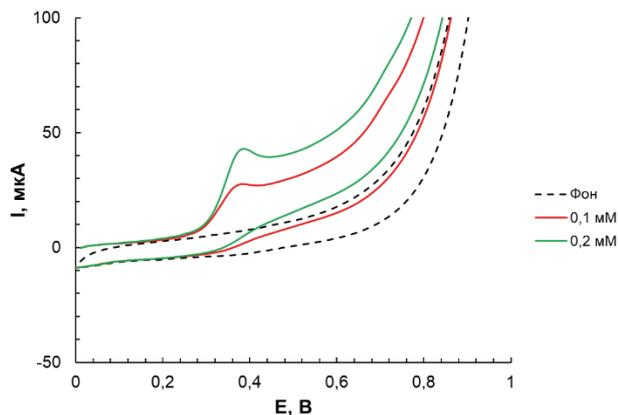


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы окисления–восстановления ИМН на СУЭ в 2 М NaOH, $W = 100$ мВ/с

(рис. 1). Согласно результатам, ИМН проявляет электрохимическую активность только в анодной области, соответствующей окислению молекулы, что говорит о необратимости процесса.

На рисунке 2 представлены анодные вольтамперограммы электроокисления ИМН. Интенсивность тока пика увеличивается пропорционально концентрации субстанции.

Зависимость тока анодного пика от концентрации является линейной в диапазоне 0–0,4 мМ (рис. 3).

Предложенный метод определения ИМН будет использован для разработки методики количественного определения субстанции в лекарственных препаратах.

Список литературы

1. Кормош Ж., Антал И. // *Химические науки*, 2013. – №24. – С. 93–128.
2. Arvand M., Gholizadeh T. // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. – №186. – P. 622–632.

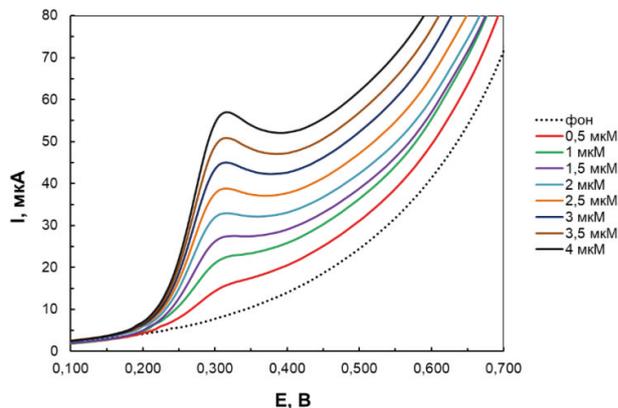


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы ИМН в 2 М NaOH, $W = 100$ мВ/с

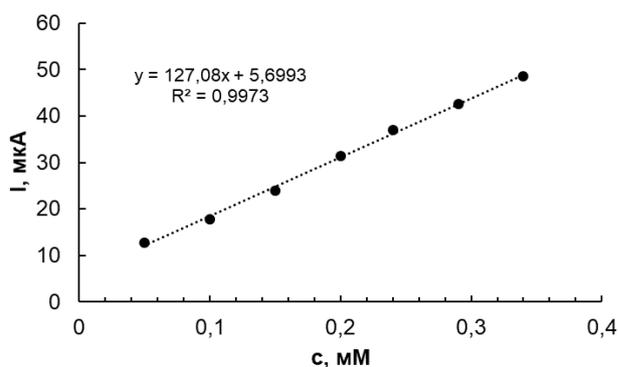


Рис. 3. Зависимость тока электроокисления ИМН от его концентрации в 2 М NaOH, $W = 100$ мВ/с

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ХЛОРИДНОМУ КОМПЛЕКСУ ПАЛЛАДИЯ (2+)

А.А. Шакирова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.П. Шаулина

Иркутский государственный университет
Россия, anna.shakirova@gmail.com

Благородные металлы занимают важную роль в нефтехимии, автомобильной промышленности, медицине и возникает необходимость выделения их микроколичеств как из природных объектов, так и из вторичного сырья. Для выделения и концентрирования элементов используют

сорбционные методы с применением полимеров синтетического и природного характера. Актуальными являются исследования биополимеров, в частности полимеров на основе хитозана [1]. Проблема их использования требует модифици-

ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЙ ЛЕНГМЮРА И ФРЕНДЛИХА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ СЕРСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРОМ ЦЕОЛИТОМ

Л.В. Шалунц, В.С. Асламова

Научный руководитель – д.т.н, профессор В.С. Асламова

*Центр охраны окружающей среды ВСЖД – филиал ОАО «РЖД»
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 7, liana_shalunc@list.ru*

В результате исследований процесса сорбции ионов Ni(II), Cu(II), Zn(II) из модельных растворов модифицированным серосодержащим полимером (Пат. №2624319) цеолитом Холинского месторождения (МХЦ) был установлен преимущественно комплексно-координационный механизм сорбции [1–3]. Так как теоретическое описание указанного механизма еще не разработано, была поставлена задача проверки применимости классических уравнений для описания сорбционной емкости МХЦ. Проверку выполняли в пакете Statgraphics Plus с использованием регрессионного анализа.

Известно, что уравнение Фрейндлиха применяется для переходной области изотермы сорбции. Параметры уравнения Фрейндлиха на примере изотермы сорбции Zn(II) при pH=3, температуре модельного раствора 20 °С найдем из линейной аппроксимации его линеаризованного вида:

$$\lg A = 2,006 + 0,964 \lg C_0$$

$$\lg K = 2,006 \rightarrow K = 10^{2,006} = 101,531; \quad (1)$$

$$\frac{1}{n} = 0,964 \rightarrow n = 1,0378.$$

Регрессия (1) приведена на рис. 1. Точки на графике равны среднеарифметическому значению из 3 экспериментов. Когда отклонения результатов экспериментов превышали 10%, опыты проводились дополнительно. По коэффициенту детерминации (R^2 , %) определили, какой процент экспериментальных данных удовлетворял уравнению регрессии.

Представим линеаризованное уравнение Ленгмюра, используемое для описания мономолекулярной адсорбции, в координатах C_0/A , C_0 :

$$\frac{C_0}{A} = \frac{1}{A_\infty \cdot K_{\text{равн}}} + \frac{1}{K_{\text{равн}}} C_0 \quad (2)$$

Уравнение (2) аппроксимирует линейной регрессией (3) изотерму сорбции Cu(II) при pH=3, температуре водного раствора 20 °С и представлено на рисунке 2.

$$\frac{C_0}{A} = 0,001 + 0,151 C_0$$

$$\frac{1}{K_{\text{равн}}} = 0,151 \rightarrow K_{\text{равн}} = 150,6; \quad (3)$$

$$\frac{1}{A_\infty \cdot K_{\text{равн}}} = 0,001 \rightarrow A_\infty = \frac{1}{0,001 \cdot K_{\text{равн}}} = 6,640.$$

В табл. указаны данные о применимости уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

Видно, что изотерма сорбция Cu^{2+} точно аппроксимируется уравнением Ленгмюра. С ростом температуры раствора наблюдается рост константы равновесия и равновесной адсорбционной емкости, а точность аппроксимации (R^2) падает. Изотермы сорбции Ni^{2+} , Zn^{2+} не описываются уравнением Ленгмюра (R^2 не превышает 33%), что объясняется преобладанием комплексно-координационного механизма над ионообменным [3]. Согласно теории «жестких» и «мягких» кислот и оснований Пирсона: Zn^{2+} , Ni^{2+} – кислоты промежуточной жесткости, а Cu^{2+} – «мягкие» кислоты, которые образуют с мягкими основаниями более прочные соединения. Поэтому Cu^{2+} связываются прочно с атомами серо-

Таблица 1. Значение параметров уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра

Катион	Уравнение Ленгмюра			Уравнение Фрейндлиха		
	A_∞	K равновесия	R^2 , %	K	n	R^2 , %
Zn^{2+}	не описывается			101,53	1,04	93,20
Ni^{2+}	не описывается			22,77	0,71	92,76
Cu^{2+}	6,64 мкг/г	150,6	99,35	9,09	6,70	88,14

содержащего полимера. Ni^{2+} и Zn^{2+} кроме атомов серы связываются еще и с атомами кислорода цеолитной матрицы и могут передвигаться по поверхности МХЦ для нахождения бо-

лее удобных мест для координации, т.е. принцип теории Ленгмюра – локализация сорбата на поверхности адсорбента для них нарушается.

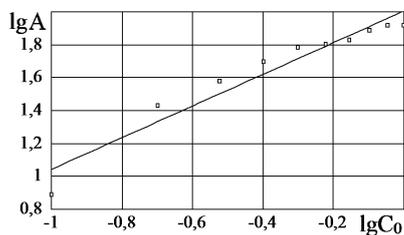


Рис. 1. Аппроксимация уравнением Фрейндлиха изотермы сорбции ионов Zn (II)

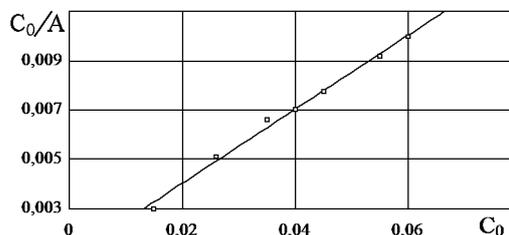


Рис. 2. Аппроксимации уравнением Ленгмюра изотермы сорбции Cu (II)

Список литературы

1. Асламова В.С. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, 2019. – Т. 9. – №2. – С. 351–359.
2. Асламова В.С. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, 2020. – Т. 10. – №1. – С. 29–38.
3. Асламова В.С. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, 2020. – Т. 10. – №4. – С. 564–572.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАЦЕТАМОЛА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ

К.С. Шачнева, Н.В. Баранова
Тверской государственный университет
Химико-технологический факультет
Россия, Тверь, kristiana.shachneva.98@gmail.com

В настоящее время физико-химические методы занимают одно из ведущих мест во многих отраслях науки, в особенности широко используются для подтверждения подлинности лекарственных препаратов.

В качестве объекта исследования был выбран неопиоидный анальгезирующий препарат парацетамол трех производителей. Количественное содержание парацетамола в таблетке определяли обратным цериметрическим методом [1]. Метод основан на предварительном кислотном гидролизе п-ацетаминофенола и последующем окислении п-аминофенола избытком 0,1 н. раствора $Ce(SO_4)_2$. Точку эквивалентности устанавливали йодометрическим методом, (индикатор крахмал).

Результаты количественного анализа представлены в таблице 1.

В результате проведения исследований получены ИК-спектры парацетамола на ИК-Фу-

рье спектрометре фирмы Bruker в области $400-4000\text{ см}^{-1}$. П-ацетаминофен существует в трех кристаллических модификациях: (I) – моноклинная, которая является самой стабильной формой при естественных условиях, (II) – ромбическая метастабильная и (III) практически не активна, и не имеет практического значения. Таблетирование в присутствии бромида калия, как и механическое воздействие, а также изменение температуры и давления приводит к полиморфизму. Моноклинная форма переходит в ромбическую при высоких давлениях и нагревании, но со временем при н.у. II форма переходит в I [2].

В полученных ИК-спектрах можно выделить следующие характеристические полосы поглощения: валентные колебания $-CH_3$ группы 2926 см^{-1} и деформационные колебания $1470-1430\text{ см}^{-1}$, $1175-1165\text{ см}^{-1}$, $1380-1370\text{ см}^{-1}$; валентные колебания $-C=O$ группы $1820-1650\text{ см}^{-1}$; валентные колебания $-NH$

группы 3500–3100 см⁻¹ и деформационные колебания 1580–1490 см⁻¹; валентные колебания Ar–NH–R группы 1350–1280 см⁻¹; валентные колебания –ОН группы 3636–3150 см⁻¹ и деформационные колебания 1450–1200 см⁻¹, <700 см⁻¹; валентные колебания ароматического кольца 3080–3030 см⁻¹, 1625–1575 см⁻¹ и деформационные колебания 1225–1175 см⁻¹, 1125–1090 см⁻¹, 860–800 см⁻¹.

Сдвигов в области валентных и деформационных колебаний не наблюдалось [3].

На основании сравнительного анализа ИК-спектров подтвердили наличия моноклинной формы (I) п-ацетаминофенола во всех образцах. В результате проведенных физико-химических методов анализа среди исследуемых образцов фальсифицированных препаратов не обнаружено.

Таблица 1. Результаты количественного определения парацетамола

Объект исследования	Масса парацетамола, г	
	Теоретические данные	Практические данные
Парацетамол «Фармастандарт-Лексредства»	0,500	0,484
Парацетамол «Производственная фармацевтическая компания Обновление»	0,500	0,493
Парацетамол «Татхимфармпрепараты»	0,200	0,197

Список литературы

1. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII изд. – Т. 1–3. – М., 2015.
2. Беляев А.П. Калориметрическое получение лекарственной формы парацетамола // Разработка и регистрация лекарственных средств, 2017. – Т. 19. – №2. – С. 64.
3. Идентификация некоторых лекарственных препаратов сложного состава, содержащих парацетамол методом ИК-спектрометрии // Фармация и фармакология, 2017. – Т. 5. – №1. – С. 22.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ЖИРОРАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ ВИТАМИНА С

Ю.О. Шишко, А.К. Маношкина, Д.А. Гражданников
 Научный руководитель – к.х.н., доцент О.А. Воронова

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

Аскорбилпальмитат (сложный эфир аскорбиновой кислоты) – это пищевая добавка, наиболее известна как E304.

Аскорбилпальмитат разрешен во всех странах, но официальные документы не устанавливают безопасную суточную норму.

Аскорбилпальмитат в основном применяется в пищевой промышленности с целью предотвращения окисления и образования в продуктах прогорклого привкуса, то есть, выполняет роль антиоксиданта. Он часто используется в сочетании с пищевым альфа-токоферолом, а также в качестве эмульгатора при производстве продуктов питания.

В фармацевтической отрасли аскорбилпальмитат используется как самостоятельная форма

витамина С или в составе общеукрепляющих препаратов и БАД.

Как можно видеть в химическую структуру данного вещества входят гидроксильные группы. В связи с чем оно является хорошим донором протонов и легко вступает в реакции, сопровождающиеся окислением.

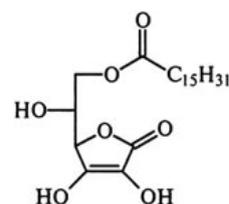


Схема 1. Аскорбилпальмитат

Цель данной работы – рассмотреть влияние жирорастворимой формы витамина С на процесс электровосстановления кислорода в неводных средах методом вольтамперометрии.

В работе антиоксидантную активность экстрактов определяли, используя процесс электровосстановления кислорода (ЭВ O_2). Эксперимент проводился на анализаторе «ТА-2», с применением ртутно-пленочного индикаторного электрода, хлорид-серебряного электрода сравнения и вспомогательного хлорид-серебряного электрода. Методика заключается в съемке вольтамперограмм ЭВ O_2 в области потенциалов от 0,0 до $-0,9$ В. В качестве фонового для исследования выбраны неводные растворы (0,1 Н $NaClO_4$ ДМФА и водно-этанольные растворы различной концентрации).

Предполагается, что антиокислители, имеющие восстановительную природу, реагируют с кислородом и его активными радикалами, что отражается в уменьшении катодного тока ЭВ O_2 . Степень уменьшения тока ЭВ O_2 является показателем антиокислительной способности исследуемого вещества (K , мкмоль/л мин).

Поскольку исследуемое вещество легко растворяется в ДМФА сначала решили рассмотреть его влияние на процесс ЭВ O_2 в апротонном растворителе. Таким образом оценили взаимодействие аскорбилпальмитата только с кислородом и анионрадикалом. Но из-за долгой стабилиза-

ции фонового тока и желании перенести интерпретацию результатов на живые системы решили использовать этанольный раствор, механизм восстановления кислорода в котором аналогичен водным в связи с идентичностью структуры данных сред

Как в том, так и в другом случае вещество проявило антиокислительную способность, понижая ток ЭВ O_2 , что свидетельствует о их взаимодействии с кислородом и его активными формами.

Кроме того, провели оценку влияния исследуемого вещества на обратимость процесса ЭВ O_2 . Для этого сняли зависимости тока электровосстановления O_2 от скорости развертки потенциала в степени одной второй ($I=f(\omega^{1/2})$) в отсутствии и присутствии вещества.

Так же сделано предположение о механизме взаимодействия жирорастворимой формы витамина С с кислородом и его активными формами.

Таким образом, ЭВ O_2 в присутствии аскорбилпальмитата предположительно протекает по механизму EC (последующей химической реакции взаимодействия антиоксидантов с активными кислородными радикалами) в условиях квазиобратимого процесса, что согласовывается с литературными источниками.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

ФЛОТАЦИОННОЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ЗОЛОТОСЕРЕБРЯНОЙ СУЛЬФИДНО-УГЛЕРОДИСТОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАКЫРЧИК

А.Д. Юсупова, Ж.Т. Умирбекова

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.А. Ефремов

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби

050040, Республика Казахстан, Алматы, пр. аль-Фараби, 71, info@kaznu.kz

Введение. Золоторудное месторождение Бакырчик, расположенное в Восточно-Казахстанской области, по запасам относится к уникальным со средним содержанием золота 9,4 г/т.

Теоретическая часть. Технологические испытания сульфидных золотосодержащих руд месторождения Бакырчик показали, что они содержат активные углистые компоненты, которые способны в значительной степени влиять на извлечение золота [1]. Для решения вопроса об их устранении из руды целесообразно прибегнуть к пенной флотации, позволяющей выделить угле-

родную часть в пенный концентрат, а золотосодержащие минералы концентрировать в гидрофильной части продуктов обогащения [2–3].

Методика эксперимента. Была отобрана усредненная проба руды в количестве 25 кг, фракционный состав руды составлял минус от $+0,074$ до $-0,050$ мм 85%. Был изучен состав золотосеребряной руды. Результат анализа приведен в таблице 1.

Флотационное обогащение руды месторождения «Бакырчик» осуществляли во флотационной машине, с вращающимся импеллером и

Таблица 1. Результаты АЭС анализа руд Бакырчика

Элементы	Золото	Платина	Серебро	Палладий	Вольфрам
Содержание, %	0,0002	<0,001	0,00005	<0,0005	0,1

съёмной камерой ёмкостью 1,0 дм³ ФМ2М-409, «Механообр-Техника». Флотацию проводили при 400–600 оборотах импеллера, через ротаметр подавали в камеру воздух, расход которого составлял 75 см³/мин, соотношение Т:Ж пульпы составило 1–3, значение рН 11. Были использованы собиратель – 10% водный раствор осветлённого керосина, вспениватель – 10% водный раствор флотола-В марки 5219 производства компании Clariant, депрессор – жидкое стекло. Режимные параметры представлены в таблице 2.

Результаты и обсуждение. Сравнительный продуктов флотации на содержание золота был проведен при помощи атомно-абсорбционного спектрофотометра АА-6200, «Shimadzu». Результаты анализа в таблице 3.

При данных режимах выход углеродистого концентрата, содержащего 16,4% С_{орг.} и 0,8 г/т Au, составляет 26,4%. Проведенные опыты показывают, что сочетание флотореагентов, в нашем случае керосина осветленного и флотола-В,

улучшает технологические показатели процесса, увеличивая извлечение углеродного минерала в пенный продукт, указывают на хорошую флотационную обогатимость руды. Таким образом, удачное сочетание определенных флотореагентов обеспечивают высокие технико-экономические показатели флотационного обогащения упорной сульфидно-мышьяковистой черносланцевой руды месторождения Бакырчик.

Таблица 2. Режимные параметры процесса флотации

Наименование параметра	Величина
Вспениватель, г/т	110
Собиратель, г/т	140
Жидкое стекло г/т	80
Содержание класса – 0,074 мм в питании флотации, %	80
Плотность питания основной флотации, %	30

Таблица 3. Результаты селективной флотации углеродистого вещества

Наименование продукта	Выход продуктов, %	Содержание		Извлечение, %	
		Au, г/т	С _{орг.} , %	Au	С _{орг.}
Углеродистый флотоконцентрат	26,4	0,8	16,4	2,32	92,4
Хвосты флотации	73,6	9,5	0,9	97,6	7,6
Рудное сырье	100,0	9,12	4,3	–	–

Список литературы

1. Бочаров В.И., Игнаткина В.И. *Технология обогащения золотосодержащего сырья. Учебник пособие для ВУЗов.* – М.: «Руда и металлы», 2003. – С. 246–247.
2. Ефремов С.А. *Технология переработки шунгитовых пород // Журн. приклад. химии, 2010.* – №1 (83). – С. 25–28.
3. Рафаилович М.С. *Крупное золото-сульфидное месторождение Бакырчик в Казахстане: геологическое строение, прогнозно-поисковая модель // Геол. и мин. ресурсы, 2009.* – №4. – С. 31–38.

НОВЫЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФЛАВАНОНОВ

Э.Н. Якупова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.К. Зиятдинова

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Химический институт им. А.М. Бутлерова

420008, Россия, Казань, ул. Кремлевская, 18, elviraeakupova96@mail.ru

Флаваноны – природные фенольные соединения с антиоксидантными свойствами, природными источниками которых являются плоды растений семейства цитрусовых [1]. Для определения флаванонов обычно применяют хроматографические методы [2–4] и капиллярный электрофорез [5, 6] с различными типами детектирования. Несмотря на то, что флаваноны являются электрохимически активными соединениями, эта группа соединений практически не рассматривается в методах электроанализа. Поэтому разработка электрохимических способов их определения представляет актуальную задачу.

В качестве объектов исследования выбраны гесперидин (3',5,7-тригидрокси-4'-метоксифлаванон-7-рутинозид) и нарингин (4',5,7-тригидрокси-4'-метоксифлаванон-7-рамноглокозид), являющиеся основными флаванонами апельсина и грейпфрута соответственно.

Для вольтамперометрического определения гесперидина и нарингина предложены химически модифицированные электроды на основе наноматериалов (наночастиц диоксида олова, углеродных нанотрубок, и электрополимеризованной эллаговой кислоты). Электроды охарактеризованы комплексом методов (сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса). Установлено, что модификация электродов приводит к изменению шероховатости электродной поверхности и ее эффективной площади, а также увеличению скорости электронного переноса по сравнению с немодифицированным электродом.

Стеклоуглеродный электрод на основе наночастиц диоксида олова, диспергированных в катионном цетилпиридиний бромиде, дает отклик на гесперидин в диапазоне 0,10–10 и 10–75 мкМ с пределом обнаружения 0,077 мкМ в условиях адсорбционной дифференциально-импульсной вольтамперометрии в среде фосфатного буферного раствора pH 7,0. Накопление аналита проводили при потенциале открытой цепи в течение 120 с. Показана селективность отклика электро-

да на гесперидин в присутствии неорганических ионов, сахаридов и аскорбиновой кислоты, а также ряда структурно родственных природных фенольных соединений.

Для вольтамперометрического определения нарингина предложен электрод, модифицированный карбоксилированными многостенными углеродными нанотрубками и анионным додецилсульфатом натрия по технологии *in situ*. Для количественного определения нарингина использовали линейную вольтамперометрию с производной первого порядка на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 8,0. Градуировочная зависимость линейна в диапазонах 0,75–25 и 25–100 мкМ нарингина с пределом обнаружения 0,14 мкМ. Установлено, что аскорбиновая, галловая и п-кумаровая кислоты, а также кверцетин, катехин и рутин не оказывают мешающего влияния при определении нарингина, что является преимуществом разработанного подхода.

Другой подход для определения нарингина основан на его окислении на стеклоуглеродном электроде с послойной модификацией многостенными углеродными нанотрубками и электрополимеризованной эллаговой кислотой. Варьирование условий электрополимеризации эллаговой кислоты показало, что наилучший отклик нарингина регистрируется на электроде с поли(эллаговой кислотой), полученной семикратным циклированием потенциала от 0,0 до 1,0 В со скоростью 100 мВ/с в 10 мкМ растворе мономера на фоне фосфатного буферного раствора pH 7,0. Разработан чувствительный дифференциально-импульсный вольтамперометрический способ определения нарингина. Диапазоны определяемых содержаний составляют 0,05–1,0 и 1,0–100 мкМ нарингина с пределом обнаружения 14 нМ. Полученные аналитические характеристики одни из лучших среди описанных в литературе для электрохимических методов. Показано, что 1000-кратные избытки неорганических ионов, 100-кратные избытки глюкозы, рамнозы, сахарозы и аскорбиновой кислоты, а также 10-кратные избытки геспери-

дина и фенольных кислот не мешают определению нарингина.

Предложенные подходы протестированы на реальных объектах (апельсиновых и грейпфрутовых соках). Результаты сопоставлены с данными независимых методов.

Список литературы

1. Zou Z., Xi W., Hu Y., Nie C., Zhou Z. // *Food Chem.*, 2016. – V. 196. – P. 885–896.
2. Hejniak J., Baranowska I., Stencel S., Bajkacz S. // *J. Chromatogr. Sci.*, 2019. – V. 57. – №1. – P. 17–26.
3. Büyüktuncel E. // *Asian J. Chem.*, 2017. – V. 29. – №11. – P. 2384–2386.
4. Silva L.C.R.C., David J.M., Borges R. dos S.Q., Ferreira S.L.C., David J.P., dos Reis P.S., Bruns R.E. // *J. Anal. Methods Chem.*, 2014. – V. 2014. – Article ID 296838.
5. Ma F., Zhang W., Wang J., Zhang L., Chen G. // *Microchim. Acta*, 2016. – V. 183. – №9. – P. 2579–2587.
6. Memon A.F., Solangi A.R., Memon S.Q., Malah A., Memon N., Memon A.A. // *Food. Anal. Methods*, 2017. – V. 10. – №1. – P. 83–91.

Подсекция 3.1 | Теоретические и прикладные аспекты фармации и биотехнологии

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ДОКЛИНИЧЕСКИХ И КЛИНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ ИННОВАЦИОННОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО СРЕДСТВА ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ БОЛЕЗНИ ПАРКИНСОНА

К.А. Леонов¹, В.В. Быков¹, Д.А. Вишенкова², В.И. Павловский²

¹ООО «Инновационные фармакологические разработки» (ООО «Ифар») 634021, Россия, г. Томск, ул. Елизаровых, 79/4

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» 634034, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, leonov_k90@mail.ru

Болезнь Паркинсона (БП) – наиболее прогрессирующее нейродегенеративное заболевание головного мозга, поражающее на сегодняшний день уже более 5% населения старше 65 лет. Основной причиной БП служит дегенерация дофаминергических нейронов черной субстанции. Наиболее популярный и эффективный препарат для лечения БП – Леводопа («золотой стандарт»), как и немногие другие, имеющиеся на рынке, приводят к нежелательным побочным эффектам, наиболее опасные из которых – дискинезии, вегетативные и психические расстройства, смена настроения, сонливость и усталость. Компанией «Ифар» (г. Томск) совместно с Новосибирским институтом органической химии (НИОХ СО РАН) разработано инновационное лекарственное средство для лечения БП – производное терпеноида пара-ментанового ряда (кодовое наименование – DIOL) [1–3].

Для количественного определения примесей и остаточных органических растворителей в субстанции проводили газохроматографический анализ исследуемого соединения на приборе Кристалл 2000М (Хроматэк, Россия). Методом ВЭЖХ с УФ-детектированием на приборе Милхром А-02 (ИХ ЭкоНова, Россия) оценивали количественное содержание действующего вещества в готовых лекарственных формах, а

также в фармакопейных тестах «однородность дозирования» и «растворение» для контроля качества лекарственного препарата. В рамках доклинических испытаний нового лекарственного средства проводили фармакокинетические исследования всасывания, распределения и выведения вещества на крысах и кроликах. Оценку количественного содержания DIOL в плазме крови, моче, кале и органах животных, а также плазме крови человека на этапе клинических испытаний осуществляли методом ВЭЖХ/МС на приборе QTRAP 4500 (AB Sciex, США).

С использованием хроматографических и масс-спектрометрических методов анализа разработаны способы контроля качества нового лекарственного препарата, а также изучены его фармакокинетические характеристики, позволяющие судить о поведении вещества в организме и прогнозировать терапевтический курс.

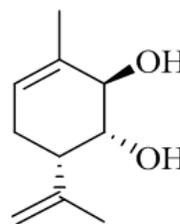


Рис. 1. Структурная формула DIOL

Список литературы

1. O.V. Ardashov, A.V. Pavlova, I.V. Il'ina, E.A. Morozova, D.V. Korchagina, E.V. Karpova, K.P. Volcho, T.G. Tolstikova, N.F. Salakhutdinov // *J. Med. Chem.*, 2011. – V. 54. – №11. – P. 3866–74. doi:10.1021/jm2001579.
2. O.V. Ardashov, A.V. Pavlova, D.V. Korchagina, K.P. Volcho, T.G. Tolstikova, N.F. Salakhutdinov // *Bioorg. & Med. Chem.*, 2013. – V. 21. – №5. – P. 1082–1087. doi:10.1016/j.bmc.2013.01.003.
3. O.V. Ardashov, A.V. Pavlova, D.V. Korchagina, K.P. Volcho, T.G. Tolstikova, N.F. Salakhutdinov // *Med. Chem.*, 2013. – V. 9. – №5. – P. 731–739. doi:10.2174/1573406411309050013.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УРСОВОЙ КИСЛОТЫ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ ВОДЯНИКИ ЧЕРНОЙ, МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОЙ ФИКСАЦИИ МЕМБРАННОГО ПОТЕНЦИАЛА КЛЕТКИ ПУРКИНЬЕ В СРЕЗАХ МОЗЖЕЧКА

Е.А. Безверхняя^{1,2}

Научный руководитель – д.фарм.н., профессор ИШХБМТ НИ ТПУ М.В. Белоусов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

²Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, yekaterinabezv@mail.ru

Введение

Водяника черная (лат. *Empetrum nigrum L.*) широко применяется в народной медицине в терапии эпилепсии, параличей и нейродегенеративных патологий. Экспериментально установлена противоэпилептическая активность липофильной фракции, выделенной из надземной части водяники черной на моделях химически- и электрически-индуцированных судорог. Фитохимические исследования показали, что преобладающими группами биологически активных веществ в составе активной фракции являются пентациклические тритерпеновые соединения (α - и β -амирины, урсоловая кислота, олеаноловая кислота, уваол) и халконы (анголетин, эмпетрон, метилэмпетрон, 2',4'-дигидроксиалкон). Среди тритерпеноидов доминирующим компонентом является урсоловая кислота, среди халконов – 2',4'-дигидроксиалкон. Согласно данным литературы тритерпеноиды и халконы, обладая способностью повышать устойчивость нервных клеток к повреждающим факторам, являются потенциальными лекарственными кандидатами с нейропротективным действием для терапии эпилепсии и нейродегенеративных заболеваний [1]. Однако, молекулярные механизмы реализации противосудорожной и нейропротективной активности данных веществ экс-

периментально не установлены, что и является целью данной работы.

Методика эксперимента

Дизайн эксперимента включал предварительный биоинформационный анализ, выявивший высокую степень аффинности тритерпеновых соединений к потенциалзависимым Na^+ -каналам. Для экспериментального подтверждения этой гипотезы была проведена серия исследований с использованием биомоделей.

В экспериментах были использованы переживающие срезы мозжечка мышей-самцов линии CD-1, толщиной 250 мкм, включающие в себя кору мозжечка с клетками Пуркинью, подкорковые и вестибулярные ядра. Срезы помещались в оксигенированный карбоген (95% O_2 и 5% CO_2) раствор следующего состава: extra (NaCl 73,05 г/л + KCl 1,86 г/л + NaH_2PO_4 1,499 г/л) 100 мл, глюкоза 1,8 г/л, NaHCO_3 2,18 г/л, CaCl_2 1 М 2 мл/л, MgCl_2 1 М 0,5 мл/л, пикротоксин 0,03 г/л. После 60 минут адаптации в перфузате регистрировали трансмембранный потенциал нейронов мозжечка в конфигурации «whole cell» в режиме «current clamp». Внутриклеточный раствор для заполнения электрода имел следующий состав: 130 мМ К-глюконат, 4 мМ KCl , 20 мМ HEPES , 1 мМ MgCl_2 , 4 мМ MgATP , 1 мМ NaGTP , 0,4 мМ EGTA , 5 мМ су-

кроза (рН 7,3). Сопротивление патч-пипетки составляло 2–4 МОм. Регистрацию проводили с использованием усилителя НЕКА Elektronik и программного обеспечения PatchMaster. Аппликацию раствора урсоловой кислоты 100 μM выполняли автоматической пипеткой. Регистрацию токов начинали по истечении 2 минут после аппликации вещества и проводили в течение 5–7 минут. Анализ полученных данных проводили в программе Clampfit 10.2.

Список литературы

1. Bezverkhniaia E.A., Povet'eva T.N., Kadyrova T.V., Suslov N.I., Nesterova Yu.V., Afanas'eva O.G., Kul'pin P.V., Yusova Yu.G., Ermilova E.V., Miroshnichenko A.G., Brazovskii K.S., Belousov M.V. // *Research Results in Pharmacology*, 2020. – Screening Study for. – V. 6. – №3. – P. 67–73.
2. Armijo J.A., Shushtarian M., Valdizan E.M., Cuadrado A., Adin J. // 2005. *Ion channels and epilepsy*. – V. 11. – №15. – P. 1975–2003.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ РАЗНЫМИ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМИ ТЕСТАМИ

Е.С. Бердинская, Д.А. Очирова, Т.В. Рожникова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Плотников

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, liza_567@mail.ru

Уже 3 десятилетия рак занимает второе место среди причин смерти людей по всему миру [1]. Одним из применяемых методов борьбы с раком является фотодинамическая терапия, заключающаяся в применении фотосенсибилизаторов. На базе Томского политехнического университета ведутся разработки [2] перспективного фотосенсибилизатора – алкилвердазила. Как и каждое химическое соединение, внедряемое в различные области человеческой деятельности, алкилвердазил обязан пройти токсикологические испытания, для установления характера вызываемой им токсичности. Целью данной работы является оценка цитотоксичности алкилвердазила на раковой клеточной культуре.

В данной работе исследовалась цитотоксичность алкилвердазила (рис. 1) различной концентрации, $\text{мкг}/\text{см}^3$: 250, 125, 62, 31, 16 и 8. Частицы растворялись в ДМСО для внесения

Результаты и обсуждение

В результате проведенных экспериментов установлено, что урсоловая кислота уменьшает значение трансмембранного напряжения, частоту и амплитуду потенциала действия, что может быть следствием сокращения мембранных токов нейронов мозжечка из-за блокады потенциалзависимых Na^+ -каналов. Таким образом, урсоловая кислота может подавлять процесс эпилептогенеза, который характеризуется пароксизмальным деполяризационным сдвигом, приводящим к тому, что нейрон генерирует потенциал действия значительно большей амплитуды, длительности и частоты, чем в норме [2].

в клеточную культуру MCF-7. Данная культура – одна из самых распространенных линий клеток для исследований *in vitro*, получается она из инвазивной аденокарциномы протоков молочной железы человека. Исследуемые частицы не подвергались ультрафиолетовому излучению, с целью недопущения распада алкилвердазила на радикалы.

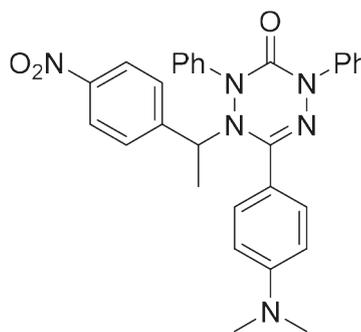


Рис. 1. Структурная формула алкилвердазила

Для оценки цитотоксичности алкилвердазила в данной работе применялись два метода: микротетразолиевый (МТТ) и резазуриновый (аламаровый). Контролем служила питательная среда ДМЕМ с клетками MCF-7. Оптическая плотность растворов измерялась при 570 нм и 620 нм. Для расчета жизнеспособности культуры клеток вычислялось среднее значение оптической плотности нескольких параллелей.

На представленных таблице (табл. 1) и графике (рис. 2) наблюдается значительная разница между показателями жизнеспособности клеток MCF-7, полученных при МТТ-тесте и аламаровом тесте.

Аламаровый тест не выявляет заметного цитотоксического действия, что подтверждается данными микроскопии. Однако, МТТ-тест дает значительное снижение показателя жизнеспособности культуры клеток MCF-7, что может приводить к неправильной интерпретации ко-

нечных результатов. Полученные данные подчеркивают необходимость дополнительного референсного метода оценки жизнеспособности клеток при использовании колориметрических тестов.

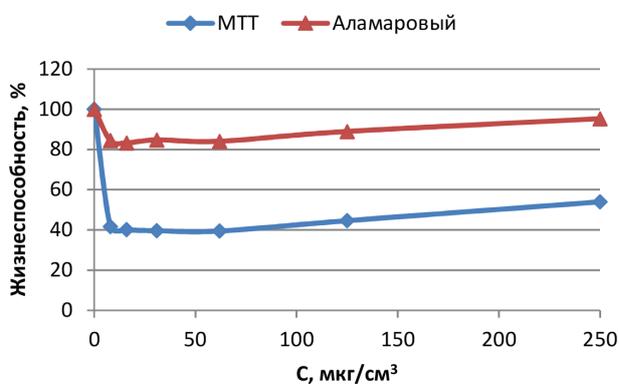


Рис. 2. Результаты жизнеспособности культуры клеток MCF-7 при различных концентрациях частиц алкилвердазила

Таблица 1. Определение жизнеспособности культуры клеток MCF-7 под воздействием частиц алкилвердазила

С, мкг/см ³	МТТ-тест		Аламаровый тест	
	Аспр	Жизнеспособность, %	Аспр	Жизнеспособность, %
250	0,1897	53,97	0,4958	95,33
125	0,1567	44,59	0,4627	88,96
62	0,1387	39,47	0,4373	84,09
31	0,1392	39,61	0,4409	84,77
16	0,1410	40,13	0,4331	83,28
8	0,1463	41,62	0,4393	84,48
0 (контроль)	0,3515	100,00	0,5201	100,00

Список литературы

1. Ritchie H., Roser M. *Causes of Death* / H. Ritchie, M. Roser // *Our World in Data*, 2018. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ourworldindata.org/causes-of-death> (Дата обращения: 10.02.2021).
2. Votkina Darya E. *Kinetic investigation of thermal and photoinduced homolysis of alkylated verdazyls* / Darya E. Votkina and etc., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВВЕДЕНИЯ МЕТКИ ИОДА-123 В МОЛЕКУЛУ DARPin(HE)₃-Ec1 ПРЯМЫМ СПОСОБОМ

В.В. Боденко

Научный руководитель – д.фарм.н., профессор М.В. Белоусов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, bodenkovitalina@gmail.com

На сегодняшний день радиофармацевтические препараты являются перспективным направлением в диагностике и терапии онкологических заболеваний.

Для соединения с радиоактивными изотопами активно используется новый класс нацеливающих молекул DARPin (Design Ankyrin Repeat Protein). DARPins – диагностический и терапевтический агент, анкириновый повторный белок, каркас которого состоит из трех или четырех повторов из 33 аминокислот, содержащих β-виток и две антипараллельные α-спирали. Преимущества DARPins: обладают малыми размерами, что способствует большому скоплению в опухолях и быстрому выведению из крови и нормальных тканей, что обеспечивает высококонтрастное изображение опухолей вскоре после инъекции, а также высокая специфичность и аффинность к антигену, стабильная структура, а также низкая стоимость производства, обусловленная их экспрессией в бактериальных средах [1].

Исследуемый в данной работе DARPin(HE)₃-Ec1 связывается с молекулой адгезии эпителиальных клеток (EPCAM) с очень высоким сродством [2]. EPCAM – это трансмембранный белок, имеет онкогенный потенциал, гиперэкспрессирован при нескольких типах рака, таких как аденокарцинома поджелудочной железы, рак яичников и груди. EPCAM является активно исследуемой и многообещающей терапевтической мишенью [3].

Целью работы является оптимизация методики введения метки иода-123 в молекулу DARPin(HE)₃-Ec1 прямым способом

Материалы и методы. В качестве объекта исследования использовали раствор DARPin(HE)₃-Ec1. Визуализацию радиохроматограмм проводили с помощью ТСХ-сканера («ELYSIA Raytest. Model: Gamma BGO-V, Detector+miniGita, Германия), для измерения радиоактивности использовали дозкалибратор АТОМЛАВ 500 (Biodex). Реактивы Fluka, Acros

Organics, Panreac, Sigma Aldrich. Для очистки DARPin(HE)₃-Ec1 применяли картриджи для гель-фильтрации (эксклюзионной хроматографии) с G25 NAP-5 (GE Healthcare, Швейцария). К 26 мкл предварительно очищенного раствора DARPin(HE)₃-Ec1 (~4 мг/мл, 5,561 ммоль, m~100 мкг) добавляли 200 мкл раствора иода-123 (с активностью 100 МБк), предварительно нейтрализованным 20 мкл 0,1 М HCl. Затем добавляли 50 мкл раствора хлорамин-Т (2 мг/мл в PBS, ~175,56 нмоль). Инкубировали, перемешивая, при комнатной температуре в течение 120 с. Далее добавляли 50 мкл раствора метабисульфит натрия (4 мг/мл в PBS), тщательно перемешивали, измеряли активность. Эксперимент проводили в 2 повторах. Полученные растворы очищали, используя колонки NAP-5, предварительно уравновешенные PBS. Радиохимический выход и чистоту определяли с использованием тонкослойной хроматографии с использованием iTLC-бумаги в среде ацетон : вода (4 : 1).

После получения препарата DARPin(HE)₃-Ec1 проверяли стабильность полученного комплекса: к 2 пробам по 50 мкл препарата DARPin(HE)₃-Ec1 добавляли 255 мкл раствора калия иодида, также к 2 пробам по 50 мкл препарата добавляли 255 мкл раствора PBS.

Результаты. Установлено, что в условиях инкубации 120 сек при комнатной температуре на 100 мкг DARPin(HE)₃-Ec1 необходимо 200 мкл раствора изотопа ¹²³I (с активностью 100 МБк, pH=7) и 50 мкл раствора хлорамин-Т (2,0 мг/мл в PBS). Для прекращения реакции необходимо добавить 50 мкл раствора метабисульфита натрия (4,0 мг/мл в PBS). Радиохимический выход более 79% (изолированный выход составил более 65%) при радиохимической чистоте около 100% после очистки гель-фильтрацией.

Таким образом, на основании полученных данных была предложена методика введения метки иода-123 в молекулу DARPin(HE)₃-Ec1 прямым способом.

Список литературы

1. Чернов В.И., Медведева А.А., Синилкин И.Г., Зельчан Р.В., Брагина О.Д. и др. // *Инновационные радиофармпрепараты для онкологии: разработки Томского национального исследовательского медицинского центра. Злокачественные опухоли, 2017. – Т. 7. – №3. – спецвыпуск 1. – С. 52–56.*
2. Deyev S.M., Vorobyeva A., Schulga A // *Effect of a radiolabel biochemical nature on tumor-targeting properties of EpCAM-binding engineered scaffold protein DARPIn Ec1. International Journal of Biological Macromolecules, 2020. – Vol. 145. – P. 216–225.*
3. Vorobyeva A., Konovalova E., Xu T. // *Feasibility of Imaging EpCAM Expression in Ovarian Cancer Using Radiolabeled DARPIn Ec1. International Journal of Molecular Sciences, 2020. – Vol. 21. – №9. – P. 3310.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА ПО ОТНОШЕНИЮ К ГИДРОКСИЛ-РАДИКАЛУ

К.А. Братишко^{1,2}, М.В. Зыкова², А.А. Уфандеев²

Научный руководитель – д.х.н., профессор, проректор по науке НИ ТПУ М.С. Юсубов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, проспект Ленина, 30

²Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, Московский тракт, 2, Kr-1295@mail.ru

Окислительный стресс – это патологическое состояние организма, при котором наблюдается смещение баланса между прооксидантной и антиоксидантной системами в сторону избыточного образования или недостаточной элиминации опасных высоко реакционноспособных кислородных частиц. На сегодняшний день выявлено семь наиболее опасных высоко реакционноспособных кислородных частиц. В ходе длительной эволюции клетки организма выработали эндогенную систему обезвреживания данных активных форм кислорода (АФК) за счет эндогенных антиоксидантов и ферментов антиперекисной защиты. Несмотря на это, гидроксильные радикалы (НО•), образующиеся при взаимодействии Fe^{2+} с H_2O_2 в ходе реакции Фентона в окислительно-восстановительном цикле, все же остаются наиболее опасными кислородными радикалами для организма человека, поскольку в клетках не выработаны ферменты для обезвреживания именно данного вида АФК. Поэтому поиск природных молекул, способных ингибировать НО• является на сегодняшний день важной и актуальной задачей. Перспективной группой таких веществ являются гуминовые кислоты (ГК) торфа.

Таким образом, целью исследования является оценка способности ГК торфа ингибировать НО• в модельной системе *in vitro*.

Объектами исследования являлись ГК 8 различных видов торфа, из которых 4 верховых и 4 низинных вида, выделенные 0,1 моль/л раствором натрий гидроксида (ГКц) и 0,1 моль/л натрий пиродифосфата (ГКп). Генерацию НО• осуществляли в реакции Хабера-Вейса в присутствии дезоксирибозы [1]. Под влиянием НО• происходила деградация дезоксирибозы до малонового диальдегида (МДА). Последний определяли по реакции взаимодействия с тиобарбитуровой кислотой, которая при высокой температуре и кислом рН протекает с образованием окрашенного триметинового комплекса с максимумом поглощения при длине волны 532 нм. В связи с наличием высокой хелатирующей активности образцов ГК, необходимо учитывать возможность связывания Fe^{3+} с молекулами ГК, что может привести к снижению концентрации НО•. Известно, что ЭДТА связывает ионы Fe^{3+} в комплекс, который способен генерировать НО•, поэтому способность ГК связывать НО• была изучена в модельной системе с ЭДТА и без ЭДТА. В опытные пробы добавляли растворы образцов ГК в конечных концентрациях: 0,5; 1; 1,5; 2 мг/мл. На основании кривой зависимости «доза-эффект» рассчитывали концентрацию образца ГК, при которой наблюдалось 50% ингибирование НО•. В качестве эталона был использован маннитол (Acros Organics, China) – классическая ловушка НО•.

Результаты исследования АРА образцов ГК на модели ингибирования $\text{HO}\cdot$ (с добавлением ЭДТА и без ЭДТА) показали, что в концентрации 2 мг/мл все образцы ГК без добавления ЭДТА имеют показатель ингибирования выше 70% (74,05–91,61%), что обусловлено, скорее всего, не только способностью ГК ингибировать $\text{HO}\cdot$, но и способностью ГК связывать Fe^{3+} . Поэтому было проведено параллельное исследование ингибирования $\text{HO}\cdot$ с добавлением ЭДТА, чтобы нивелировать хелатирующую активность ГК. Установлено, что при добавлении в модельную систему ЭДТА ингибирование $\text{HO}\cdot$ было менее выражено для всех образцов. В этом случае ингибирование образования МДА обусловлено преимущественно способностью образцов ГК нейтрализовать $\text{HO}\cdot$. Отметим, что наиболее

высокая АРА по отношению к $\text{HO}\cdot$ отмечена для образцов ГК_ц. Для положительного контроля маннитола при концентрации 2 мг/мл показатель ингибирования составил 100%. Наибольшая активность отмечена для ГК, полученных из трех верховых – сосново-пушицевого, сфагново-мочажинного и фускум видов торфа. Таким образом, результаты исследования ингибирующей активности ГК в реакции образования МДА из дезоксирибозы показали, что все исследуемые ГК обладают АРА относительно $\text{HO}\cdot$ во всем диапазоне концентраций (0,5–2,0 мг/мл), сопоставимой с эталоном – маннитолом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-65-47052).

Список литературы

1. *Treml J., Šmejkal K. Flavonoids as potent scavengers of hydroxyl radicals // Comprehensive reviews in food science and food safety, 2016. – V. 15. – №4. – P. 720–738.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ L-РАМНОПИРАНОЗИЛ-6-АЛКИЛ-D-ГАЛАКТУРОНАНА НА МЕТАБОЛИЗМ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ

Е.Е. Буйко^{1,2}, О.А. Кайдаш², К.И. Ровкина²

Научные руководители – д.фарм.н., профессор М.В. Белоусов; к.б.н., доцент В.В. Иванов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, проспект Ленина, 30

²Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, Московский тракт, 2, buykoevgen@yandex.ru

Известно, что гиперлипидемия и другие нарушения липидного обмена тесно связаны с сердечно-сосудистыми патологиями – основной причиной смертности среди работоспособного населения во всем мире [1]. Хотя гиполипидемические лекарственные препараты широко доступны, сообщается о проявлении у них различных многофакторных побочных эффектов [2]. Исходя из этого, актуальность сохраняет поиск перспективных терапевтических агентов и установление возможных молекулярных механизмов их гиполипидемической активности.

Один из возможных механизмов снижения уровня холестерина в крови – нарушение процесса энтерогепатической циркуляции желчных кислот (ЖК), сопровождающееся усилением их выведения с калом [3].

В данном исследовании мы изучили способность L-рамнопиранозил-6-алкил-D-галактуронана (L-RAG), основного полисахарида листьев березы, влиять на выведение ЖК с калом у крыс линии Wistar с экспериментальной гиперлипидемией, вызванной кормлением в высокожировой диетой течение 6 недель. Крысы опытной группы получали ту же диету в течение 28 дней с последующим введением в состав корма L-RAG в дозе 3 г на 100 г высокожирового корма в течение следующих 14 дней. В качестве положительного контроля использовали лекарственный препарат холестирамин, который вводили животным по той же схеме, что и L-RAG, в дозе 2 г на 100 г высокожирового корма. Животные контрольной группы содержались на стандартном лабораторном рационе. Для оценки содер-

жания ЖК в кале крыс биологический материал собирали в течение 24 часов, взвешивали и высушивали до постоянной массы. Восстановление 3-кето-ЖК до 3- α -ЖК проводили с использованием спиртового раствора борогидрита натрия (2 мг/мл), к которому затем вносили 500 мкл 2М соляной кислоты. К смеси добавляли 2 мл 10 М гидроксида натрия (NaOH) и выдерживали 12 часов при 120 °С для экстракции ЖК. Затем раствор фильтровали, высушивали в атмосфере азота при 70 °С, осадок растворяли в воде. Содержание ЖК определяли спектрофотометрически ферментативным методом с использованием набора TBA (RANDOX, Великобритания) [4].

Различия между выборками оценивались с помощью непараметрического критерия Манна-Уитни ($p < 0,05$). Результаты представлены в виде медиан (Me) и квартилей (Q1–Q3). Обработка проводилась статистическим пакетом SPSS Statistics 23.0 (IBM, США).

В нашем исследовании кормление крыс диетой с высоким содержанием жиров приводило

к увеличению содержания ЖК в кале до 37,56 (27,33–45,78) мкмоль/1 г сухих фекалий (5,78 (3,56–9,73) мкмоль/г сухих фекалий ($p < 0,001$) в контрольной группе).

Введение L-RAG в состав рациона лабораторных крыс увеличивало содержание ЖК в фекалиях до 51,01 (47,34–56,70) мкмоль/г сухих фекалий. Схожий эффект был показан для холестирамина – препарата группы секвестрантов ЖК. Холестирамин повышал выведение ЖК до 57,67 (48,17–67,06) мкмоль/г сухих фекалий. В обоих случаях уровень значимости p был ниже 0,001 при сравнении с группой животных с экспериментальной гиперлипидемией.

Таким образом, L-RAG связывает ЖК в просвете кишечника и предотвращает их реабсорбцию. Известно, что это приводит к интенсификации продукции ЖК из холестерина в печени и снижению уровня холестерина в крови [5]. Полученные данные свидетельствуют о потенциальной возможности использования L-RAG в терапии нарушений липидного обмена.

Список литературы

1. Virani S.S., Alonso A., Benjamin E.J. Heart Disease and Stroke Statistics-2020 Update: A Report From the American Heart Association // *Circulation*, 2020. – E139–E596.
2. Alghamdi J., Matou-Nasri S., Alghamdi F. Risk of Neuropsychiatric Adverse Effects of Lipid-Lowering Drugs: A Mendelian Randomization Study // *Int. J. Neuropsychopharmacol.*, 2018. – №21. – P. 1067–1075.
3. Ellegard L., Andersson H., Oat bran rapidly increases the excretion of bile acids and synthesis of bile acids: an ileostomy study // *Eur J Clin Nutr.*, 2007. – №61. – P. 938–945.
4. Zhang G.H., Cong A.R., Xu G.B. An enzymatic cycling method for the determination of serum total bile acids with recombinant 3- α -hydroxysteroid dehydrogenase // *Biochemical and biophysical research communications*, 2005. – №326. – P. 87–92.
5. Li T., Chiang J.Y. Bile acids as metabolic regulators // *Curr Opin Gastroenterol*, 2015. – №31. – P. 159–165.

РАЗРАБОТКА БИОПРЕПАРАТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.С. Бурлаченко

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Салищева

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»

650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, nastya_sergeevna99@mail.ru

Современные городские очистные сооружения справляются со своей задачей не в полной мере из-за огромного разнообразия загрязняющих веществ и их высокой концентрации в составе сточных вод. В результате чего некоторое количество поверхностно-активных веществ (ПАВ) проходят через очистку в неизменном состоянии. Предприятия, которые используют в

составе моющих средств ПАВ, могут сократить выход детергентов в составе сточных вод посредством использования биопрепаратов.

Недавно проведенные исследования доказали, что поверхностно-активные вещества обладают способностью адсорбироваться на клеточных структурах и разрушать клеточную оболочку, тем самым вызывая гибель организ-

ма [1]. В почве протекает огромное количество различных биологических, физических и химических процессов, поэтому попадание в нее ПАВ нарушает нормальное функционирование экосистемы, что влечет за собой негативные последствия.

Биологические системы, основанные на естественной способности микроорганизмов использовать органические загрязнители в качестве источников углерода и энергии и превращать их в менее токсичные соединения, являются экономически эффективными и простыми в эксплуатации в качестве методов очистки сточных вод для промышленных предприятий. Меньшее потребление энергии и минимальные эксплуатационные расходы, меньшее образование побочных продуктов являются основными преимуществами биологических методов очистки по сравнению с обычными системами очистки.

Для проведения ряда исследований был выбран цвиттер-ионный алкиламидобетаиновый сурфактант *Socamidopropyl betaine* (САРВ), так как он является основным компонентом средств личной гигиены. Более того, недавние исследования показали, что САРВ обладает бактерицидными свойствами [2]. Нами было доказано, что он действительно эффективно связывается с белками в различных концентрациях, в том числе при концентрациях ниже ККМ.

С целью дальнейшего определения кинетики биодеструкции, мы воспользовались методом серийных разведений и спектрофотометрии. Используя штамм *Pseudomonas putida* (B-1827), найдена наибольшая концентрация поверхностно-активного вещества, которая не подавляет жизнедеятельность микроорганизмов.

Кинетика биodeградации САРВ была определена оптическим методом [3], биodeградация составила в среднем 21 день. Для исследова-

ния использовались штаммы: *Bacillus subtilis* (B-4647), *Pseudomonas putida* (B-1827), сапропели, пробы которых были взяты из озер Томской области, активный ил. Предприятиям нецелесообразно продолжительное время отстаивать загрязненные воды, поэтому существует необходимость в выведении штамма, работающего в составе сопутствующего биоценоза, осуществляющего биodeградации за минимальный временной интервал.

Так как скорость деструкции ПАВ микроорганизмом *Pseudomonas putida* была максимальной, то для дальнейших исследований были отобраны следующие микроорганизмы: *Pseudomonas fluorescens* TR (ВКПМ В-4881), *Pseudomonas putida* (B-6582) ТП-19, *Pseudomonas stutzeri* (B-4904) Т, *Pseudomonas putida* (B-2950) ТШ-18, *Pseudomonas putida* (B3959) ТО, *Pseudomonas mendocina* (B4710) 2S, *Pseudomonas sp.* (B-8621)TF4-1L. Из представленных бактерий был выбран самый эффективный штамм-деструктор.

С целью поиска фермента, который является основным участником процесса катаболизма САРВ у *Pseudomonas*, осуществлен метод белкового гель-электрофореза в полиакриламидном геле, благодаря которому исследован фракционный белковый состав, и метод ИК-спектроскопии. Исследования проводились в НИИ Биотехнологии Кемеровского государственного университета.

В результате проведенных исследований был подобран штамм микроорганизма, который может являться действенным биодеструктором сурфактантов бетаинового ряда. Показана высокая эффективность биодеструктора и синергетический эффект действия совместно с активным илом и сапропелями.

Список литературы

1. Vonlanthen S., Brown M.T., Turner A. // *Ecotoxicology*, 2018. – V. 20 (1). – P. 202–207.
2. Nogales L.M., Jiménez L.L., Abarca L.E., Gil M.M., López-Nieves M. // *International Journal of Pharmaceutical Compounding*, 2020. – V. 24 (5). – P. 358–364.
3. Gholami A., Golestaneh M., Andalib Z. // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018. – V. 192. – P. 122–127.

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛИШАЙНИКОВ РОДА *Cladoniaceae*, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИИ ХАНТЫ-МАНСИЙСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА – ЮГРЫ

К.А. Бурмистрова, С.В. Нехорошев

Научный руководитель – д.т.н., главный научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории Ханты-Мансийской государственной медицинской академии С.В. Нехорошев

Югорский государственный университет

628012, Россия, г. Ханты-Мансийск, улица Чехова, дом 16, k.gerasimovaka@mail.ru

Введение

Известно, что для лишайников характерна способность извлекать различные микроэлементы, данные элементы могут являться катализаторами в процессах обмена веществ, а также играют важную роль устойчивости организма к болезням [1]. Наиболее важными для организма человека являются 25 элементов, которые составляют 99% элементного состава организма человека [2]. Содержание этих элементов были изучены в данной работе.

Метод эксперимента

Метод, который был использован для определения содержания элементов в данной работе – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой на приборе Nex ION 300D.

Анализируемые образцы №1, №2 – ягель, собранный в сентябре 2020 года в Нижневартовском районе, образец №3 – ягель, собранный в городе Надым в 2019 году.

Результаты и их обсуждение

Полученные нами результаты определения элементов в изучаемых образцах растительного сырья №1, №2, №3 мы отобразили в таблице 1.

Результаты анализа показывают, что в образце ягеля №2 большинство определяемых элементов содержится в больших количествах, чем в образце ягеля №1 и №3.

В наибольшей концентрации в образцах были обнаружены следующие элементы: кальций (1753 мкг/г), калий (1122 мкг/г), фосфор (269 мкг/г), магний (267 мкг/г), натрий (221 мкг/г) и железо (191 мкг/г).

Наименьшие концентрации (0,010 мкг/г и менее) составляют следующие элементы: кадмий, кобальт, литий, олово, ртуть и селен.

Таблица 1. Результаты определения элементов в образцах исследуемых лишайников

Элемент	Содержание элемента, мкг/г		
	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Алюминий	105	132	53,74
Бор	0,55	0,58	50,26
Ванадий	0,26	0,3	0,02
Железо	186	191	113,02
Йод	0,28	0,58	1,23
Кадмий	0,1	0,11	0,02
Кальций	1753	1631	712,09
Калий	232	1122	520,98
Кобальт	0,05	0,07	0,32
Кремний	22,70	24,78	1514,90
Литий	0,01	0,11	0,25
Магний	267	254	304,80
Марганец	19,87	34,06	6,89
Медь	2,44	2,32	5,87
Мышьяк	0,27	0,23	0,09
Натрий	80,68	221	2717,60
Никель	0,91	0,57	2,51
Олово	0,11	0,08	0,06
Ртуть	0,02	0,03	0,12
Свинец	1,94	1,83	6,28
Селен	0,04	0,04	0,15
Стронций	4,67	3,03	5,18
Фосфор	193	269	669,57
Хром	1,02	0,89	10,65
Цинк	23,92	85,42	63,11

Список литературы

- Капустина Ю.А., Роднаева О.А., Тыхеева Н.А. // Вестник БГУ, 2019. – №3. – С. 63–68.
- Корчина Т.Я. Витамины и микроэлементы: особенности северного региона. – Ханты-Мансийск: Издательский дом «Новости Югры», 2014. – 516 с.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ПЛОДАХ ЕЖЕВИКИ СИЗОЙ *Rubus caesius L.*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

А.В. Головин

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИЖС Я.В. Веремейчик

Институт живых систем

ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»
Россия, г. Калининград, ул. Университетская, 2, abisls@kantiana.ru

Представителей рода *Rubus L.* на протяжении многих лет выращивают для получения плодов, которые находят широкое применение не только в пищевых технологиях, но и в фармацевтической промышленности.

На территории Калининградской области произрастает до 25 видов растений рода *Rubus L.* [1]. Среди них широко распространенным является ежевика сизая (*Rubus caesius L.*). На данный момент отсутствуют исследования, посвященные изучению химического состава плодов этого вида дикорастущих растений на территории Калининградской области.

Целью исследования стал подбор оптимальных условий экстракции флавоноидов для

фотометрического определения флавоноидов из плодов ежевики сизой, собранных в лесу п. Долгоруково Калининградской области.

В основе настоящей работы был положен метод ультразвуковой экстракции, рассматриваемый многими авторами как способ увеличения выхода экстрагируемых веществ при наименьших временных затратах. Экстрагентом выступал этанол. Подбор оптимальных условий проводился по трем параметрам: концентрация этанола C (в об. долях %), температура t и продолжительность экстракции τ . Исследуемым сырьем выступали плоды ежевики сизой, произрастающей на территории Калининградской области. Экстракцию проводили в ультразвуковой

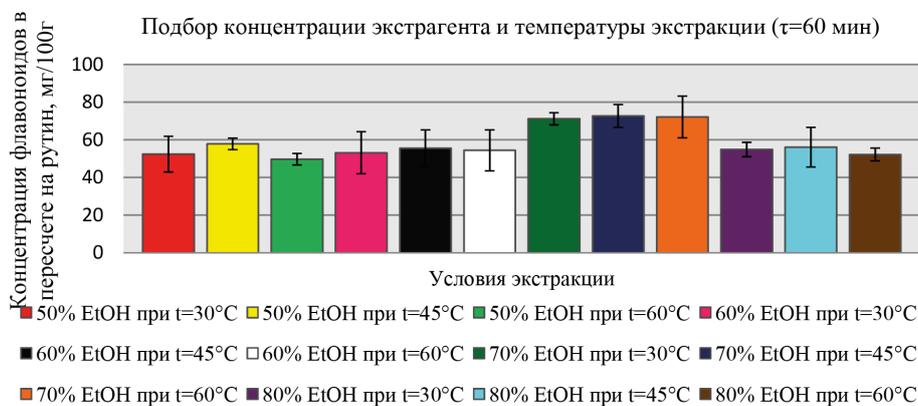


Рис. 1. Подбор экстрагента и времени экстракции



Рис. 2. Определение продолжительности экстракции

бане ($\nu=35$ кГц) Bandelin Sonorex RK 255H. На первом этапе производился подбор оптимальных C и t (рис. 1). На втором этапе определяли оптимальную τ (рис. 2). Экстракцию проводили в трехкратной повторности. Статистическая обработка данных производилась по критерию Стьюдента при $p=0,95$.

Суммарное содержание флавоноидов в полученных экстрактах проводили на основе частично модифицированной методики, предложенной в ФС.2.5.0033.15.

Список литературы

1. Дедков В.П. Конспект сосудистых растений Калининградской области: справочное пособие. – Калининград: Калининградский ун-т, 1999. – 107 с.

Для определения аналитической длины волны были сняты спектры оптического поглощения на приборе Shimadzu UV-1800 для комплексов стандартного раствора рутина в 70% водном этаноле и экстракта с хлоридом алюминия. На спектре исследуемого образца наблюдались два пика светопоглощения, один из которых совпадал с пиком светопоглощения раствора рутина ($\lambda=412$ нм), а второй лежал в области 580–600 нм.

ВЛИЯНИЕ pH ЭКСТРАКЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ И ИММУНОТРОПНУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛИСАХАРИДНОГО КОМПЛЕКСА СОССЮРЕИ ФРОЛОВА (*Saussurea Frolovii* Ledeb.)

Е.И. Гулина¹, Ю.В. Шабанова², Н.В. Гуркин¹

Научный руководитель – д.фарм.н., заведующий кафедрой фармацевтического анализа М.В. Белоусов

¹Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2 стр.7

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Введение

В ранее проведенных исследованиях химического состава растений рода *Saussurea*, произрастающих на территории Сибири, было выявлено, что виды *S. controversa* DC. (соссюрея спорная), *S. salicifolia* L. (соссюрея иволистная) и *S. Frolovii* Ledeb. (соссюрея Фролова) отличаются высоким содержанием полисахаридов, проявляющих в эксперименте иммуностропные свойства [1]. Также установлено, что активность полисахаридов зависит от состава, структуры и содержания примесей. Поэтому подбор оптимальных условий экстракции позволит получить полисахариды с высоким выходом, чистотой и выраженной иммуностропной активностью.

Цель данной работы – изучение влияния pH на выход и иммуностропную активность полисахаридного комплекса (ПСК), выделенного из *Saussurea Frolovii* Ledeb.

Методика эксперимента

Исходное сырье – надземная часть *Saussurea Frolovii* Ledeb. – было предоставлено доцентом кафедры ботаники ТГУ Шуруповой М.Н. (место сбора – окр. п. Коммунар (г. Подблачный), 2020 год). Для анализа использовали измельченное сырье, не проходящее через сито с размером ячейки 0,25 мм. Навеску воздушно-сухого сырья (5,0 г) однократно экстрагировали 250 мл воды очищенной (соотношение сырье:экстрагент=1:50, температура 60°C, время экстракции 3 часа) при различных значениях pH (2, 6, 10). Шрот от экстракта отделяли фильтрованием под вакуумом через бумажный фильтр. Экстракт упаривали на ротационном испарителе ИР-1ЛТ (Россия) до 50 мл, из полученного остатка 200 мл 96% этилового спирта (соотношение остаток:этанол=1:4) осаждали ПСК, отстаивали в течение 12 часов при 4°C, центрифугировали при 2600 об/мин в течение 10 минут, осадок растворяли в 50 мл воды очищенной с помощью

магнитной мешалки. Полученный раствор диализовали в течение 48 часов против воды очищенной при комнатной температуре, заменяя воду на свежую каждые 12 часов. После диализа раствор замораживали и высушивали на лиофильной сушилке SP Scientific Advantage EL-85 (США).

У полученных ПСК измеряли массу, рассчитывали выход, определяли наличие примесей эндотоксина и иммунотропную активность по способности стимулировать продукцию оксида азота перитонеальными макрофагами мышей.

Результаты и обсуждение

В результате работы была выявлена зависимость между выходом полисахаридов, степенью иммунотропной активности и рН экстра-

гента. Наибольший выход ПСК был получен при рН=10, наименьший при – рН=2. При этом ПСК, выделенные в кислой среде, в эксперименте *in vitro* проявляли максимальную степень иммунотропной активности, кроме того, в них отсутствовала примесь эндотоксина.

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод, что величина выхода ПСК не является ключевым фактором, по которому можно оценивать эффективность экстракции. Изменение рН экстрагента оказывает влияние на состав, структуру ПСК и содержание в нем низко- и высокомолекулярных примесей, что в свою очередь определяет степень и качество иммунотропной активности и является предметом дальнейшего исследования.

Список литературы

1. Решетов Я.Е., Лигачёва А.А., Авдеева Е.Ю., Данилец М.Г., Головченко В.В., Трофимова Е.С., Гулина Е.И., Шерстобоев Е.Ю., Гу-

рьев А.М., Ровкина К.И., Кривошеков С.В., Белоусов М.В. // *Химия растительного сырья*, 2019. – №4. – С. 77–85.

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЛУСНОЙ КУЛЬТУРЫ *Alfrediacernua* МЕТОДОМ *in vitro*

А.А. Гуренкова, А.П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР А.П. Чернова

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, christin483@rambler.ru

Лекарственные растения имеют важное значение в современной медицине. Однако их использование обусловлено сезонностью, ареалом произрастания и ограниченным количеством. Получение культуры клеток и тканей растений с использованием технологии *in vitro* могут стать хорошей альтернативой природных источников лекарственного сырья. Альфредия Поникшая (*Alfredia cernua*) является редким видом многолетнего травянистого растения семейства сложноцветных. Экстракт Альфредии содержит компоненты, которые обладают ноотропным, антигипоксическим, болеутоляющим, противосудорожным и тонизирующим действием [1]. Таким образом, целью нашей работы являлось получить каллусную культуру Альфредии Поникшей на средах с различным гормональным составом и исследовать зависимость скорости образования каллуса и его количества от состава питательной среды.

В качестве питательной среды использовали Мурасиге и Скуга (МС), которая является наиболее оптимальной для культивирования семян и процесса каллусообразования Альфредия Поникшая (*Alfredia cernua*) [2]. Нашей задачей являлось подобрать оптимальное содержание гормонов для эффективного роста каллусной культуры.

Каллус культуры был посажен на среды со следующим гормональным составом: 1 мг/л НУК и 0,3 мг/л 6-БАП, 1 мг/л НУК и 0,4 мг/л 6-БАП, 0,1 мг/л НУК и 0,2 мг/л 6-БАП, 0,1 мг/л НУК и 0,4 мг/л 6-БАП, 1 мг/л НУК и 0,6 мг/л 6-БАП, 0,2 мг/л НУК и 1 мг/л 6-БАП, 0,3 мг/л НУК и 1 мг/л 6-БАП, 0,4 мг/л НУК и 1 мг/л 6-БАП, 0,6 мг/л НУК и 1 мг/л 6-БАП, 0,8 мг/л НУК и 1 мг/л 6-БАП.

Через неделю обнаружили появление каллусов на питательных средах следующего гормонального состава: 1 мг/л НУК и 0,6 мг/л 6-БАП, 1 мг/л НУК и 0,4 мг/л 6-БАП, 0,4 мг/л НУК и

1 мг/л 6-БАП. Каллусы представляли собой образования светло-коричневого цвета снаружи и белого внутри, слегка водянистой структуры. У полученных каллусных культурах исследовали морфологию с помощью микроскопического метода на микроскопе Levenhuk MED 10M при стократном увеличении. Было установлено, что клетки каллуса имеют клетки разной формы от круглых с правильной формы, до вытянутой, клетки каллуса активно делятся.

Список литературы

1. Мустафин Р.Н., Шилова И.В., Сулов Н.И., Кувачев Н.В. И др. Ноотропная активность экстрактов из дикорастущей и культивируемой альфредии поникшей // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 2010. – Т. 150. – №9. – С. 302–304.
2. Осадчий С.А. Потенциально ценные для медицины нативные и синтетически трансформированные алкалоиды, кумарины и гликозиды флоры Сибири и Алтая // 2008. – С. 220.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛЬНЫХ КОСМЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПАВ

М.А. Гусева, Е.Ю. Савченко, И.Ю. Ким, Е.В. Толмачева
Научный руководитель – к.х.н., доцент К.И. Киенская

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9, mariagsv@yandex.ru

Эмульсии представляют собой продукт широкого использования в косметической отрасли, поэтому непрерывно ведется подбор новых эффективных стабилизаторов, в том числе, получаемых из природного сырья. Как правило, использование смесей поверхностно-активных веществ позволяет увеличить стабильность и улучшить качественные показатели косметических эмульсий [1–2]. В данной работе были изучены эмульсионные композиции на основе смесей ПАВ как эмульгаторов, получаемых из натурального, возобновляемого сырья.

Цель данного исследования – разработка модельной эмульсионной косметической композиции, стабилизированной смесью ПАВ.

В ходе исследования были приготовлены эмульсии на основе смеси АПАВ и НПАВ в различных соотношениях (1:1; 1:5; 5:1) и постоянной концентрации одного из структурообразователей (Cetearyl Alcohol (Lanette O); Behenyl Alcohol (Lanette 22); Pentaerythrityl Distearate (Cutina PES)).

В качестве поверхностно-активных веществ были выбраны биоразлагаемые АПАВ:

Таким образом, среда с содержанием 1 мг/л НУК и 0,6 мг/л 6-БАП наиболее благоприятна для получения каллусной культуры Альфредии Поникшей, так как качественные и количественные показатели роста в данной среде выше.

В дальнейшем планируется изучить жизнеспособность каллусной культуры Альфредии Поникшей кондуктометрическим методом и ее состав путем экстракции.

Disodium 2-Sulfolaurate (Texapon SFA) – АПАВ₁ и Laureth-7 Citrate (Plantapon LC 7) – АПАВ₂; в качестве НПАВ – Decyl Glucoside (Plantacare 2000 UP).

Определение реологических свойств эмульсий проводилось на ротационном вискозиметре RHEOTEST 2. Размеры капель эмульсии изме-

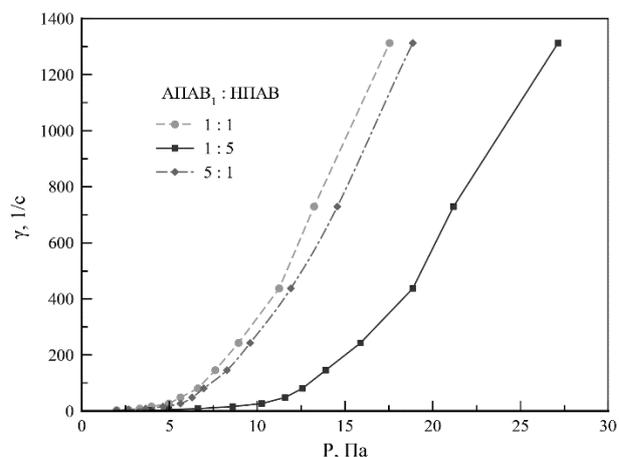


Рис. 1. Кривые течения модельных эмульсий, стабилизированных смесью АПАВ₁/НПАВ с содержанием Lanette O – 4%

рялись при помощи оптического микроскопа «Nikon Eclipse E200» с использованием программного обеспечения ImageJ.

Для всех эмульсий был проведен дисперсионный анализ и вычислены значения полидисперсности и среднечисленного диаметра, приведенные в таблице 1. Эмульсии, которые были получены в ходе работы, представляли собой полидисперсные системы, однако однозначной зависимости между соотношением ПАВ и степенью их полидисперсности не наблюдалось. Выявлена некоторая корреляция между изменением размера диаметра капель эмульсии – при увеличении масс. доли НПАВ в композициях происходит незначительное уменьшение среднечисленного диаметра.

По результатам проведенной вискозиметрии были построены кривые вязкости и течения, с помощью которых вычислены значения пределов текучести, косвенно характеризующие вязкость исследуемых композиций. На рисунке 1 в качестве примера представлены кривые течения для трех эмульсионных композиций при различном соотношении ПАВ.

В результате проведенного исследования было установлено, что реологическое поведение эмульсий зависит от соотношения АПАВ и НПАВ. Наилучшие характеристики вязкости и течения наблюдаются при соотношении поверхностно-активных веществ 1 : 5 с использованием структурообразователя Lanette O.

Таблица 1. Характеристики модельных эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ

Соотношение АПАВ ₁ : НПАВ	Lanette O		Lanette 22		Cutina PES	
	d _n , мкм	П	d _n , мкм	П	d _n , мкм	П
1 : 5	2,7	0,62	2,3	0,59	2,4	0,67
1 : 1	2,8	0,61	2,5	0,57	3,0	0,73
5 : 1	3,8	0,58	2,8	0,63	2,5	0,51
Соотношение АПАВ ₂ : НПАВ	d _n , мкм	П	d _n , мкм	П	d _n , мкм	П
1 : 5	2,2	0,65	1,8	0,64	1,4	0,67
1 : 1	2,3	0,64	1,9	0,60	1,7	0,50
5 : 1	3,0	0,66	1,4	0,44	2,2	0,58

Список литературы

1. Дремук А.П. // *Химическая технология*, 2014. – Т. 15. – №8. – С. 493–499.
2. Портнова Д.А., Веролайн В.А., Темникова С.А. // *Вестник Тверского государственного университета*, 2020. – №2. – С.137–142.

ЛИОФИЛИЗАТ ИКРЫ *Strongylocentrotus droebachiensis* – БОГАТЫЙ ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Н.М. Кажаяева¹, А.С. Гладчук^{2,3}

Научный руководитель – к.х.н., ведущий научный сотрудник Е.П. Подольская^{3,4}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26, kajaeva255@yandex.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

³ФГБУ «Научно-клинический центр токсикологии имени академика С.Н. Голикова Федерального медико-биологического агентства» 192019, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Бехтерева, 1

⁴Институт аналитического приборостроения Российской академии наук 190103, Россия, г. Санкт-Петербург, Рижский пр., 26

Морские ежи – донные обитатели северных и boreальных морей Атлантического и Тихого океанов. Гонады морских ежей широко используются в современной медицине, поскольку они содержат уникальный набор биологически активных веществ (БАВ). Икру морских ежей и БАД на ее основе рекомендуют для ускорения реабилитации после различных заболеваний, для профилактики атеросклероза и онкологических заболеваний, в качестве геропротекторного средства и многих других целей.

В настоящей работе был исследован состав лиофилизата икры камчатского зеленого морского ежа *S. droebachiensis* – одного из важнейших промысловых представителей данного семейства. К наиболее важным группам БАВ, входящих в состав икры *S. droebachiensis*, относятся каротиноиды, жирные кислоты, фосфолипиды, микроэлементы и белки.

При исследовании компонентного состава было установлено, что в лиофилизате содержится 4,2% жирных кислот (ЖК) в различных формах. В основном ЖК присутствуют в связанной форме в виде глицеридов, при этом доля свободных ЖК сравнительно невелика. Кроме того, было выявлено незначительное количество альдегидов C₁₆–C₁₈ (до 0,1%) и холестерин (1%).

При исследовании белкового состава икры морского ежа *S. droebachiensis* было идентифицировано более 100 белков. При этом основными компонентами являются яичный белок и его предшественник вителлогенин.

В элементном составе исследуемого лиофилизата было выявлено около 1% органического фосфора, что позволило оценить общее количество фосфолипидов, составившее около 6%. Кроме того, вклад в биологическую активность могут вносить цинк, йод, селен, магний и другие

элементы, также обнаруженные в составе лиофилизата.

Набор каротиноидов является достаточно типичным для гонад представителей рода *Strongylocentrotus*. Основным каротиноидом икры *S. droebachiensis* является эхиненон.

Установленный в ходе исследования набор БАВ, обладающих высокой антиоксидантной активностью, может определять адаптогенные, кардиопротекторные и онкопротекторные свойства икры морского ежа, а также её профилактическую эффективность при различных возрастных нарушениях, вызываемых свободнорадикальными процессами.

Для установления острой токсичности было проведено биотестирование на зооидриобионтах *Daphnia magna* Straus. Была рассчитана средняя летальная концентрация LC₅₀ сублимированной икры *S. droebachiensis* при времени экспозиции, равному 24 и 48 часов, методом пробит-анализа с использованием таблиц, предложенных В.Б. Прозаровским [1]. Среднее значение LC₅₀ трех независимых экспериментов равно 252,0±102,0 мг/л и 151,1±53,2 мг/л при экспозиции в течение 24 и 48 часов, соответственно.

Также было проведено исследование острой токсичности лиофилизата икры ежа *S. droebachiensis* при внутрижелудочном введении на крысах в дозе 2000 мг/кг. Гибель животных отсутствовала, клиническое состояние подопытных животных было удовлетворительным на протяжении всего эксперимента. Проведенное вскрытие экспериментальных групп животных не выявило выраженных макроскопических изменений внутренних органов. По показателям острой токсичности лиофилизат икры ежа *S. droebachiensis* относится к 5 классу «практически не токсичных веществ».

Кроме того, была определена интегральная цитотоксичность и проведена оценка пролиферации клеток гепатомы человека линии НераRG. Установлено, что низкие концентрации экстрак-

та (5–10 мкг/мл) усиливают пролиферацию клеток НераRG, а концентрации выше 100 мкг/мл в кондиционной среде клеток обладают цитостатическим влиянием.

Список литературы

1. Прозоровский В.Б. // Психофармакология и биологическая наркология, 2007. – Т. 7. – №3–4. – С. 2090–2120.

РАЗРАБОТКА БИОНЕОРГАНИЧЕСКОЙ АКТИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СТИМУЛЯЦИИ РАНОЗАЖИВЛЕНИЯ

А.Ю. Козлов, А.В. Барчуков
 Научный руководитель – д.ф.н., профессор Е.В. Будко
 Курский государственный медицинский университет
 305041, Россия, budko.e@list.ru

Введение

Разработка новых средств для эффективного лечения ран (ожоговых, механических) не теряет своей актуальности, несмотря на широкий ассортимент перевязочных средств и лекарственных препаратов [1, 2, 3]. Целью исследования стал поиск простых по составу, но при этом эффективных средств.

Материалы и методы

В эксперимент отобраны лабораторные крысы-самки линии Wistar. Животные были разделены на 3 группы по 5 особей – контрольная, исследуемая, препарат сравнения «Бетадин». Использовали неингаляционный наркоз: хлоралгидрат внутривенно. В ходе эксперимента

на холку наносили скальпелем рану квадратом 1 см². Лечение начиналось сразу же после моделирования ран. Процесс ранозаживления наблюдали в течение 14 суток. Оценивался показатель площади раны и её состояние.

Результаты и обсуждение

Процесс заживления ран у крыс показан на рисунке 1, 2. Исследуемая композиция с первого дня уменьшает площадь раны. Струп более толстый, не лопается, не кровоточит. Экссудации у ран не наблюдались. Из-за того, что струп не сходил с раны, на 9 день показатели хуже, чем у контроля и препарата «Бетадин». Тем не менее, этот процесс позволяет ране быстрее зажить под струпом и к 12 дню композиция имеет преиму-

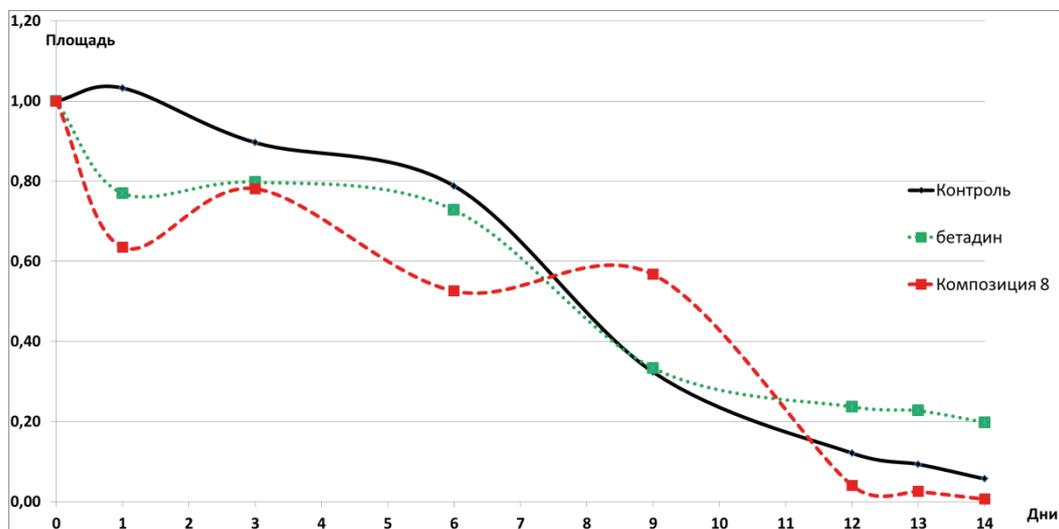


Рис. 1. Процесс ранозаживления исследуемой композиции в сравнении с контролем и препаратом «Бетадин»

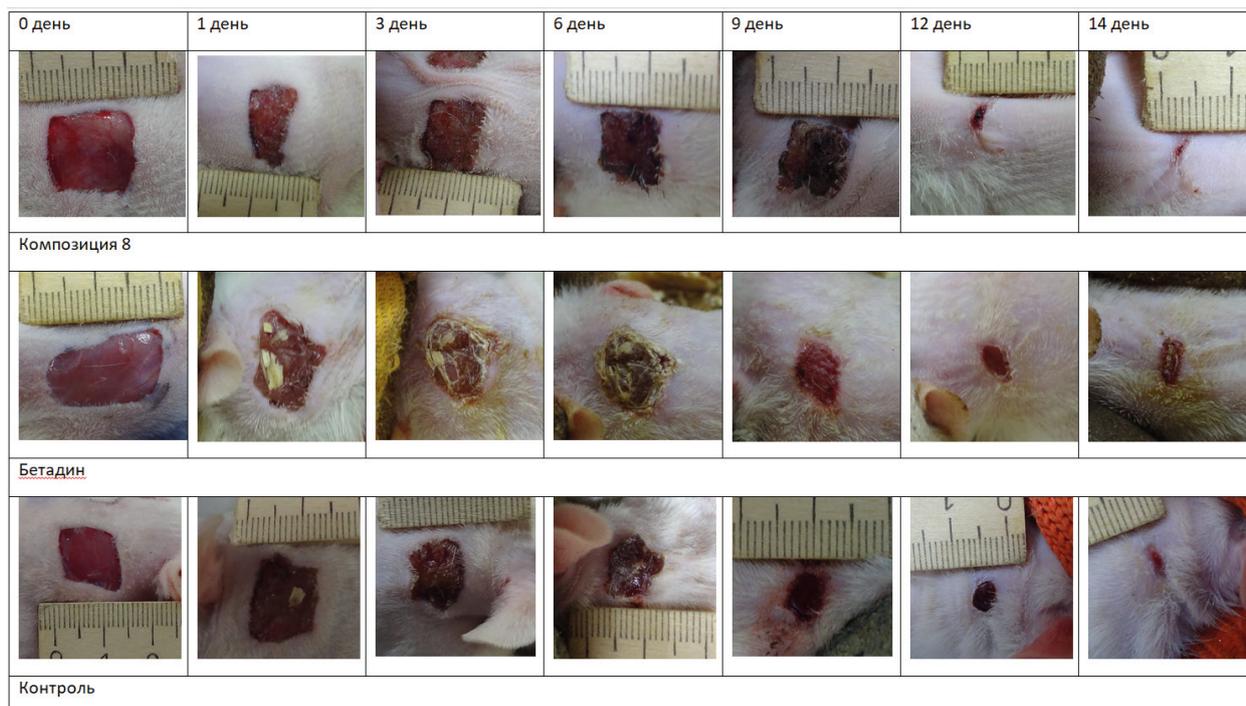


Рис. 2. Фотографии процесса ранозаживления исследуемой композиции в сравнении с контролем и препаратом «Бетадин»

щество перед контролем и препаратом «Бетадин». Рубца не наблюдается, шерстяной покров восстановлен.

Вывод

Разработанная бионеорганическая композиция показала более высокую эффективность ранозаживления, чем контроль и препарат «Бетадин».

Список литературы

1. Стимуляция репарации в модели линейной раны у крыс гелем с Бишофитом / Ю.В. Степенко, В.О. Солдатов, М.А. Затолокина, А.В. Майорова, Б.Б. Сысуев, А.Н. Демиденко, Е.Н. Ивахно, М.В. Сарычева, М.В. Покровский // *Фармация и фармакология*, 2019. – №1.
2. Экспериментальная оценка эффективности гелевых форм раневых покрытий, содержащих биологически активные вещества из морских гидробионтов / Т.А. Кузнецова, Н.Н. Беседнова, Н.Н. Ковалев, Л.М. Сомова, А.Б. Земляной, В.В. Усов // *Вестник Национального медико-хирургического Центра им. Н.И. Пирогова*, 2015. – №4.
3. Экспериментальное обоснование применения нанокластерного серебра для лечения гнойных ран / К.А. Попов, С.Р. Федосов, В.В. Малышко, А.А. Веревкин, А.П. Сторожук, Р.В. Власов, К.Н. Чернобай, А.Д. Башинский, А.С. Шевченко, П.Г. Сторожук // *Кубанский научный медицинский вестник*, 2016. – №4.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ БИОДОСТУПНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Ю.С. Козубенко, Е.О. Виткова

Научный руководитель – к.т.н., заведующая лабораторией О.Н. Поларшинова

ФГУП «Научный центр Сигнал» (ФГУП «НЦ Сигнал»)

107014, Россия, г. Москва, ул. Большая Оленья, д. 8, info@ncsignal.ru

Биологически активные вещества (БАВ) находят широкое применение при разработке новых лекарственных препаратов и биологически активных добавок к пище (БАД). Некоторые их представители имеют низкую биодоступность. Повышение биодоступности БАВ позволяет увеличить эффективность и расширить границы использования препаратов.

В практике решения данной проблемы пользуются несколькими способами. Одним из них является сорбирование БАВ на поверхность носителей, обладающих способностью легко преодолевать «барьеры» при поступлении в организм человека. В качестве носителей используется широкий перечень материалов с высоко развитой сорбционной поверхностью [1–5].

В целях исследования возможности повышения биодоступности БАВ, выделенных из растительного сырья, нами выбраны в качестве сорбентов кремния диоксид высокодисперсный (фирмы Merck), синтетический магнезия алюмо-метасиликат Neusilin, поливинилпирролидон ПВП30, широко представленные на отечественном рынке и имеющие различные показатели удельной поверхности.

В данной работе оценивались фармакокинетические показатели, определяющие биодоступность, в зависимости от нанесения БАВ на выбранные типы сорбентов.

В качестве активного компонента был выбран сухой экстракт левзеи сафлоровидной (левзеи с.э.), широко используемый в БАД. Одним из основных активных элементов в составе экс-

тракта является экдистерон, имеющий низкую биодоступность.

Экспериментальные образцы готовили по методике смешения в среде общего растворителя, осуществляя инъекционный ввод БАВ. Соотношение БАВ и сорбента-носителя определялось исходя из данных, приведенных в литературе, в соответствии с показателем удельной поверхности [3, 6].

Для проведения исследования было приготовлено 3 экспериментальных образца:

1. С-1: левзеи с.э. – 1,0 г, диоксид кремния высокодисперсный Merck – 0,5 г;
2. С-2: левзеи с.э. – 1,0 г, Neusilin US2 – 0,5 г;
3. С-3: левзеи с.э. – 1,0 г, ПВП30 – 1,0 г.

В ходе эксперимента методом ВЭЖХ определялись максимальные концентрации экдистерона в крови лабораторных животных (белые крысы-самцы) и время их достижения. В качестве препарата сравнения использовался сухой экстракт левзеи (образец С).

Анализ полученных результатов показал различное время достижения и уровня максимальной концентрации экдистерона в образцах.

Применение сорбционных материалов положительно влияет на биодоступность БАВ. С лучшими показателями фармакокинетики оказался экспериментальный образец С-3 на основе ПВП30 (повышение максимальной концентрации на 15% и ускорение времени ее достижения в 3 раза).

Список литературы

1. Аляутдин Р.Н. *Фармакология*. – Москва: издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», 2019. – 1104 с.
2. Сеткина С.Б., Хишова О.М. // *Вестник Витебского государственного медицинского университета*, 2014. – Т. 13. – №4. – С. 162–172.
3. Бондарев А.В., Жиликова Е.Т. // *Научно-практический журнал фармация и фармакология*, 2019. – Т. 7. №1. – С. 4–12.
4. Бочков П.О., Шевченко Р.В., Литвин А.А., Кольванов Г.Б., Жердев В.П. // *Фармакокинетика и фармакодинамика*, 2016. – №1. – С. 12–20.

5. Синица Е.А. *Дисс. на соискание ученой степени канд. тех. наук. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2015. – 208 с.*
6. *Фармацевтическая отрасль, 2017. – Т. 64. – №5. – С. 68–71.*

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ В ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

Е.С. Королук

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия г. Томск, пр. Ленина, 30, esk13@tpu.ru*

Применение метода электрической импедансной томографии (ЭИТ) является одним из перспективных направлений, в медицине и биотехнологии. В настоящее время, проводится работа по созданию прототипа для оценки состояния биологических материалов, использующую принцип ЭИТ. Разрабатываемая система состоит из нескольких модулей подробнее показанной ранее [1]. В настоящее время над экспериментальным образцом системы визуализации произведен ряд улучшений. Добавилась плата аналогово мультиплексора, необходимой для создания многоканальной системы (используется 16 каналов).

Проверка и тестирование заключалась в тестировании биоматериала – в частотном диапазоне от 10 кГц до 100 кГц. Полученные результаты, показаны на рисунке 1.

Список литературы

1. Королук Е.С. *Разработка и тестирование экспериментальной криохирургической установки // Наука. Технологии. Инновации, 2020. – С. 145–149.*

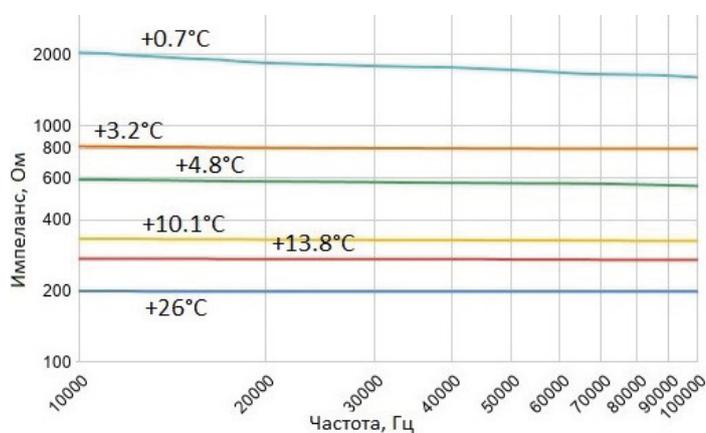


Рис. 1. биоимпедансный спектр мышечной ткани говядины

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-38-90276.

ОСОБЕННОСТИ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ РАЗЛИЧНОГО ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

В.Е. Маркова, А.А. Потапенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.А. Журавлева

БУ ВО «Сургутский государственный университет»

628403, г. Сургут, ХМАО-Югра, пр. Ленина, 1, 8(3462)76-29-00, www.surgu.ru

Использование антиоксидантотерапии, как метода профилактики и лечения многих заболеваний и патологий, связанных со свободнорадикальными процессами в организме, зависит от эффективности антиоксидантов. Поэтому поиск таких препаратов остается актуальным. Одним из источников остаются лекарственные препараты.

В настоящей работе приведены результаты тестирования антиоксидантной активности (АОА) некоторых азотсодержащих препаратов в условиях водно-липидной кинетической модели: эмоксипин (3-окси-6-метил-2-этилпиридин) используется при лечении внутриглазных кровоизлияний; фентоламин (2-[N-п-толил-N-м-оксифенил)аминоме-тил]-имидозалина гидрохлорид) применяется для понижения артериального давления. Выбор объекта исследования обусловлен хорошей растворимостью в воде и наличием гидроксильных групп в структуре.

Окисление проводили по методике, описанной в работе [1]. В контрольной пробе и в пробах с добавками исследуемых веществ газовойометрически определяли объем поглощенного кислорода во времени [1, 3]. По кинетическим кривым (КК) оценивали кинетические параметры. По периоду индукции (τ) судили о АОА соединения. По величине начальной скорости ($W_{\text{нач}}$) – участие ингибитора в реакции обрыва цепей (7)¹. По максимальной скорости (W_{max}) – участие продуктов окисления соединений в реакциях разветвления цепей (11) (элементарные реакции (0–12) процесса свободнорадикального окисления [2] согласно теории цепных разветвленных процессов) [1, 3].

Ионол (2,6-дитретбутил-4-метилфенол) в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Установлено, что при соотношении катализатора и ингибитора 200 : 1, максимальная скорость равна скорости контрольной пробы $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$

моль/л, т.е. наблюдается полное участие ионола в реакции обрыва цепей (7)¹ без последующего влияния продуктов его окисления на кинетику процесса. С увеличением концентрации наблюдается снижение начальной $s (7,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ до $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ и максимальной $s (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ до $(8,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ моль/л·с скоростей, а постоянная величина ускорения процесса, равная $(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$ моль/л·с и возрастающий период индукции (τ) с 60 до 250 мин свидетельствуют об участии ионола в реакциях обрыва цепей тем эффективнее, чем выше концентрация.

В присутствии эмоксипина в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается: период индукции снижается от 15 до 62 мин, что значительно ниже периодов индукции ионола в соответствующих концентрациях. Поэтому эмоксипин можно оценить, как слабый АО, что возможно связано с экранированием гидроксильной группы заместителями в *ortho*- и *para*-положениях.

Период индукции в присутствии фентоламина в интервале исследованных концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л незначительно увеличивается от 10 до 25 мин, что свидетельствует о низкой АОА. Значительное увеличение ускорения от $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$ до $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ моль/л·с и снижение начальной скорости $s (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ до $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ и максимальной $s (3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ до $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ моль/л·с можно объяснить возможным участием соединения в реакциях распада гидропероксидов.

Выводы:

1. Установлено, что исследованные амины действуют как слабые АО, т.е. не способны активно обрывать цепи.

2. Установлен сложный механизм действия аминов, их участие в реакциях разветвления, продолжения и инициирования цепей.

Список литературы

1. Ушкалова В.Н. Исследование антиоксидантных свойств капогена кинетическим методом / В.Н. Ушкалова, Л.А. Журавлева // Химико-фармацевтический журнал, 2006. – Т. 40. – №11. – С. 11–14.
2. Эмануэль Н.М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, Э.К. Майзус. – М: Наука, 1965. – 375 с.
3. Журавлева Л.А. Особенности каталитического водно-эмульсионного окисления липидов / Л.А. Журавлева, В.Н. Ушкалова // Вестник ТюмГУ, 2014. – №5. – Химия. – С. 45–54.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ И РАЗРАБОТКА НОВОГО ГЕМОСТАТИЧЕСКОГО ПЕРЕВЯЗОЧНОГО СРЕДСТВА

Р.А. Недосекин, Д.А. Черникова

Научные руководители – д.фарм.н., профессор Е.В. Будко; к.х.н, доцент Л.М. Ямпольский

Курский государственный медицинский университет

05041, Россия, Курская область, г. Курск, ул. К. Маркса, д. 3, budko.e@list.ru

По данным мировой статистики острая кровопотеря является причиной смерти 1,5 млн. человек в год [1]. Часто причиной является отсутствие эффективных гемостатических средств. Поэтому возникает потребность в создании принципиально новых гемостатических перевязочных материалов. В связи с этим, целью данного исследования является проведение сравнительной оценки применяемых местных средств остановки кровотечений, формулировка «технического задания» на гемостатик, способный удовлетворять потребностям XXI века.

Согласно проведённой сравнительной оценке характеристик современных местных гемостатических перевязочных средств, отметим, что наиболее эффективными являются Z-образные бинты «Celox» (производства MedTrade, Великобритания) [2] и «QuikClot» (производства Z-Medica, США) (табл. 1). В таблице 1 приведены сравнительные характеристики наиболее

широко известных местных гемостатических и перевязочных средств.

Кроме того, на современном этапе применяются жгуты, жгуты-турникеты, индивидуально-перевязочные пакеты (ИПП) [2]. Все они имеют ряд преимуществ и недостатков. Так например, применение жгутов часто вызывает ишемию тканей [3], кроме того использование жгутов и жгутов-турникетов практически исключает возможность самостоятельного использования пострадавшим. В отличии от жгутов и ИПП, в основе гемостатической эффективности средств «QuikClot» и «Celox» положена комбинация свойств капиллярно-пористой структуры материала бинта и процесс агрегации тромбоцитов [3]. Перевязочные гемостатические средства «QuikClot» и «Celox» эффективны при артериальных и массивных паренхиматозных кровотечениях, не вызывают ишемию тканей, удобны для самостоятельного применения пострадав-

Таблица 1. Основные характеристики различных перевязочных средств и средств местного гемостаза (по данным [2, 3])

Название кровоостанавливающего средства	Страна-производитель	Вызывает ишемию нерва	Часто неэффективен и/или непрочен	Можно наложить одной рукой
Жгут Эсмарха	Россия	+	+	-
Жгут Бубнова	Россия	+	+	-
Жгут-турникет (С-А-Т)	США	-	-	-
ИПП (ФСР-02)	Израиль	-	-	+
QuikClot Z-образный бинт	США	-	+	+
Celox Z-образный бинт	Великобритания	-	+	+

шим, но требуют фиксации в ране с помощью бинтов, ИПП и др. перевязочных материалов [3].

В результате проведенной сравнительной оценки характеристик и гемостатической эффективности различных перевязочных материалов и средств нами сделан вывод об эффектив-

ности комбинированных перевязочных средств. Например, если объединить Z-образные бинты и ИПП, можно получить гемостатический эффект совместно с давлением на рану (тампонада) без привлечения постороннего лица.

Список литературы

1. Пиениснов К.В., Александрович Ю.С. // *Массивная кровопотеря в педиатрической практике. Гематология и трансфузиология*, 2020. – Т. 65. – №1. – С. 70–86.
2. <https://www.celoxmedical.com/cx-product/celox-vascular/>.
3. Будко Е.В. и др. *Местные гемостатические средства и пути их совершенствования* // *Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова*, 2019. – Т. 27. – №2. – С. 274–285. doi:10.23888/PAVLOVJ2019272274-285.
4. <https://www.firstcare.com/army-announces-new-combat-dressing> <https://www.firstcare.com/2008/10/05/army-announces-new-combat-dressing/> "Woundstat".

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

А.В. Обухова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Отмахов

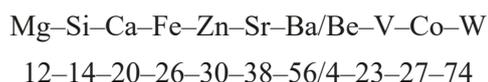
*Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, nastyuffka201095@gmail.com*

Периодический закон находит широкое применение в различных сферах науки и техники. В последнее время особый интерес вызывает построение периодических зависимостей изменения тех или иных параметров исследуемых систем с возрастанием порядкового номера элемента, определяющего их устройство и организацию [1].

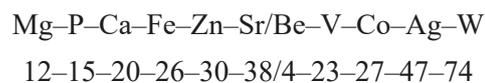
Анализ биообъектов (волосистой покров животных, чешуя рыб) проведен на 30 элементов с помощью спектрометра «Гранд» с МАЭС.

Из рисунков 1, 2 можно выделить наиболее часто повторяющиеся комбинации концентрационных зависимостей атомов от порядкового номера атома, образующих периодически повторяющийся для всех исследуемых объектов каркас. Этот каркас на графиках представлен в виде экстремумов минимального и максимального значения. Однако на некоторых графиках встречаются отклонения, заключающиеся в появлении дополнительных минимальных экстремумом. Это связано, прежде всего, со средой обитания данного исследуемого объекта. Но, не смотря на данного рода отклонения все-таки можно выделить наиболее часто повторяющиеся комбинации концентрационных зависимостей

атомов от увеличения атомного ядра или порядкового номера атома. Такие зависимости можно условно назвать «Кодами жизни». Химический «Код жизни» живых организмов на суше:



Для водных обитателей коды несколько меняются, появляется максимальный экстремум для фосфора вместо кремния. Появившиеся дополнительные экстремальные минимумы для Cu, Zr, Ag, Sn вероятно связаны с нехваткой данных элементов в среде обитания рыб. Основные каркасные элементы остаются на месте за исключением обмена фосфора на кремний. Таким образом, химический «код жизни» для обитателей пресноводной среды можно записать в следующем виде:



Сопоставления периодических зависимостей изменения химического состава элементов водоплавающих на примере «щука-карась», позволяет сделать вывод, о том, что данный хищник полностью восстанавливает свой эле-

ментный баланс за счет употребления в пищу мальков, поддерживая и сохраняя, таким образом свой биологический вид (рисунок 2).

Таким образом, выведенные в работе закономерности подтверждают тот факт, что распо-

ложение элементов в живой природе находится в строгом соответствии с распределением элементов в периодической таблице Менделеева, и подчиняется законам природы, которые необходимо осмысливать, понимать и изучать.

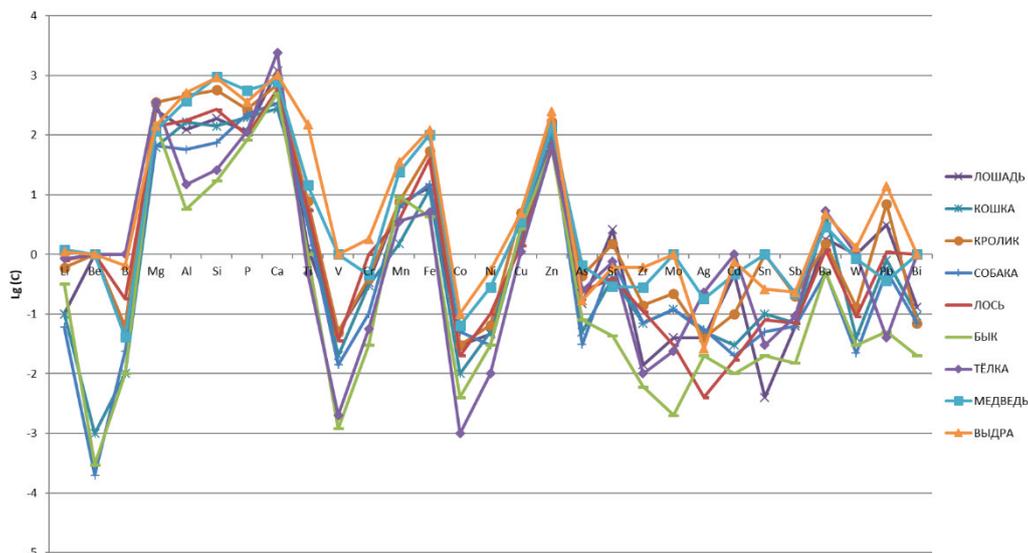


Рис. 1. Периодическая зависимость распределения химических элементов в зольном остатке волосяного покрова животных

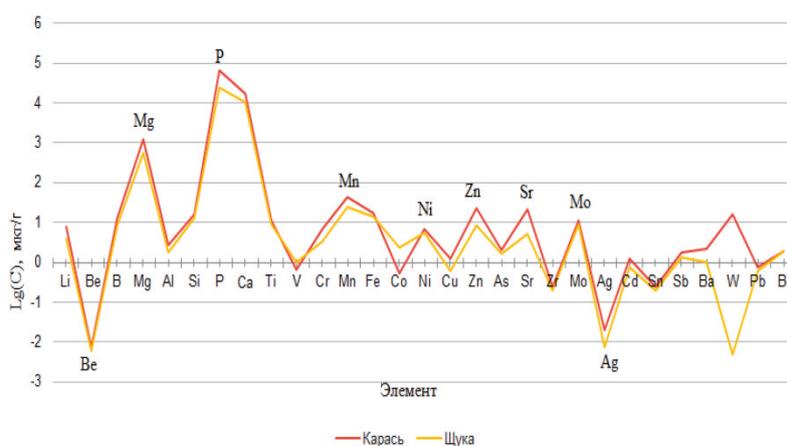


Рис. 2. Периодическая зависимость распределения химических элементов в биологической системе «щука-карась»

Список литературы

1. Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Обухова А.В., Петрова Е.В., Омельченко М.В. // Вестник Томского государствен-

ного университета. Химия, 2019. – №14. – С. 6–25.

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ИЗУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ДО ИССЛЕДОВАНИЯ

О.И. Острикова

Научный руководитель – доктор медицинских наук, профессор О.Е. Ваизова

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный медицинский университет»

Министерства здравоохранения Российской Федерации

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

Введение

Синдром повышенной вязкости крови (СПВК), опосредованный изменениями ее реологических свойств, в частности ухудшением микроциркуляции, метаболизма и деформабельных свойств эритроцитов, является причиной большинства осложнений при ряде патологий, в том числе при церебро-васкулярных заболеваниях [4]. Лекарственные средства, которые проявляют гемореологическую активность (тиклопидин, ацетилсалициловая кислота, пентоксифиллин), слабо способствуют уменьшению тяжести проявления СПВК в целом или оказывают влияние лишь на некоторые его компоненты [1]. Перспективными соединениями с данным видом активности являются синтезированные в Институте химии Коми НЦ УрО РАН изоборнилфенолы, низкая водорастворимость которых сужает спектр их применения [2]. Одним из способов изменения физико-химических свойств соединения является получение гибридных молекул на основе полимеров путем химической сшивки.

Цель: оценить перспективность синтеза конъюгатов изоборнилфенолов и полимеров как потенциальных лекарственных средств.

Материалы и методы: Изучали производные изоборнилфенола(2-((ди-н-бутил амино) метил)-6-изоборнил-4-метилфенола, 2,6-дизоборнил-4-метилфенол, 2-гидрокси-3-изоборнил-5-метилбензальдегид), полимеры (ГЭК, ПЭГ, инулин, хитозан, соли метилцеллюлозы) и их конъюгаты. Для прогностического моделирования физико-химических свойств, токсичности, водорастворимости использовали интернет-ресурсы, построенные на моделях QSAR/QSPR: ADMETSAR[3] и ChemAxon [5], которые позволяют рассчитать фармакокинетические свойства химических соединений.

Список литературы

1. Алиев О.И. дис. ... д-ра мед. наук. – Томск: НИИ Фармакологии и регенеративной медицины, 2004. – 48 с.

Результаты и их обсуждение: Соединения были отнесены к 3 классу токсичности с низкой растворимостью ($\log S < -4$). Показана возможность их связывания с белками плазмы, низкая или отсутствующая пероральная биодоступность. Для некоторых соединений была показана способность ингибировать OCT2 (переносчик в проксимальных канальцах почек для большинства лекарств), OATP1B1 (печеночный переносчик ксенобиотиков) и BSEP (ингибирование приводит к снижению секреции желчных солей и накоплению солей желчных кислот, что приводит к гепатотоксичности). Так же была показана вероятность проницаемости монослоя клеток Caco-2 изучаемыми веществами и отсутствие способности быть ингибитором или субстратом гликопротеина-P.

Несмотря на возможность абсорбции и проницаемости в кишечнике, пероральная биодоступность наблюдалась только у одного изоборнилфенола. Для остальных соединений пероральный прием приведет к незначительным результатам или вовсе к их отсутствию.

Изучение влияния полимеров на физико-химические свойства соединений и показало, что на изменение $\log S$, значимо влияют только гидроксипропилированный крахмал и инулин, а, следовательно, и растворимость конъюгатов производных изоборнилфенола с данными соединениями будет выше.

Выводы: Таким образом, нами использован подход, позволяющий на основе предикторных методов, оценить возможный фармакокинетический потенциал и осуществить *in silico* скрининг веществ с приемлемыми характеристиками растворимости и удовлетворительными характеристиками токсических эффектов. Были выявлены перспективные для синтеза и последующего экспериментального изучения соединения.

2. Сукрушева О.В., Чукичева И.Ю., Шевченко О.Г., Кучин А.В. // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пи-

- цевой промышленности, 2016. – С. 104–106.
3. Feixiong Cheng, Weihua Li, Yadi Zhou, Jie Shen, Zengrui Wu, Guixia Liu, Philip W. Lee, and Yun Tang // *Journal of chemical information and modeling*, 2019. – Vol. 59. – №11. – P. 4959–4959.
 4. Плотников Д.М., Штегмайер М.Н., Алиев О.И. // *Журнал неврологии и психиатрии имени С.С. Корсакова*, 2019. – Т. 119. – №3. – Вып. 2. – С. 76–82.
 5. Sathyamoorthy S., Ramsburg C.A. // *Chemosphere*, 2013. – Vol. 92. – №6. – С. 639–646.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНАЦИИ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И ГЕЛЕВОЙ ПОДЛОЖКИ, КАК СРЕДСТВО ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАТИВНОЙ СТРУКТУРЫ ЗУБА ЧЕЛОВЕКА ИЗ МЕЗЕНХИМНЫХ КЛЕТОК ЭМБРИОНАЛЬНОЙ КАРЦИНОМЫ

С.А. Порхоменко

Научные руководители – д.ф.н., профессор Е.В. Будко; к.х.н., доцент Л.М. Ямпольский
ФГБОУ ВО «Курский государственный медицинский университет» Минздрава России
305041, Россия, г.Курск, К. Маркса, 3, budko.e@list.ru

В настоящее время уже существуют технологии выращивания зубов в структуре десны человека [1], однако они имеют ряд недостатков, например, выпадение выращенных зубов через 3–5 лет. Это связано с недоформированием системы корня зуба: количество корней у выращенные зубов варьируется от 1 до 2. Зубные коронки в этом случае, обычно, меньше по размеру, что снижает их собственную функциональную нагрузку.

Для стимуляции развития зуба мы предлагаем ввести дополнительное минеральное питание, что усилит интенсивность метаболических процессов и применение направленного электромагнитного поля, которое обеспечит возникновение ЭДС достаточное для движения ион – гидратов.

Для обеспечения метаболической поддержки мы разработали гелевую подложку, которая будет расположена под зубным зачатком, обеспечивая проникновение активных ионов, а именно гидратов и фосфатов кальция различной структуры, в состав межклеточной жидкости при формировании ткани зуба. Это поможет зубному зачатку достичь нужных нам размеров и необходимого уровня развития корней, даст необходимое питание и закрепление в тканях челюсти. При этом мы приняли решение придать направление процессам роста клеток и расположить гелевые подложки в местах прохождения корней, чтобы дополнительно сформировать более прочное крепление зуба. Активирование ге-

левой подложки обеспечит постоянное электрическое поле стандартной частоты, которое так же позволит ввести стимуляторы роста и развития зуба (растворы гуминовой и янтарной кислот) и необходимые в индивидуальном порядке дополнительные минеральные добавки. Кроме того, специально подобранные частоты внешнего постоянного электро – магнитного поля могут дополнительно стимулировать деление мезенхимных клеток, снабжая их дополнительной энергией [2]. Проведенные нами расчеты необходимой величины ЭДС и химического потенциала гелевой системы с учетом воздействия электрофоретически вводимых ионов, базируются на уравнении Нернста, где параметр концентрации представлен содержанием основных компонентов содержащихся в подложке, а величина стандартной ЭДС рассчитывалась исходя из избранной рабочей частоты электро - магнитного поля.

Нами получены результаты позволяющие, по величине ЭДС определить оптимальную структуру гелевой подложки. Отметим достаточно четко определяемую точку экстремума, отражающего условия возникновения максимальных значений ЭДС. Таким образом, определен диапазон концентрации основных компонентов структуры гелевой подложки, обеспечивающих наиболее активную реакцию данной структуры с группой клеток зародыша зуба, выяснены наиболее эффективные концентрации янтарной кислоты.

Наш вариант технологии выращивания зубного зачатка способствует более прочному креплению, полноценной минерализации и, как следствие, нужному размеру выросшего зуба. А

самое главное позволяет зубному зачатку установить прочную связь с организмом человека в короткие сроки.

Список литературы

1. Пат. 2 465 325 Япония, МПК C12N 5/077, A61K 6/00, A61K 35/32, A61P 1/02. Способ получения мезенхимной клетки, способ получения зуба и мезенхимная клетка для формирования зуба / Цудзи Такаси, Морита Рицуюко; патентообладатель оган текнолоджис ИНК. – №2009130630/10, заявл. 18.01.2008, опубл. 27.10.2012 Бюл. №30.
2. Кауров Я.В., Гнелицкий Г.И., Кацуба А.М., Артеменко А.Г., Лямкин М.В., Бородачев А.С. // Журнал научных статей «Здоровье и образование в XXI веке», 2012. – Т. 14. – 2226–7425. – С. 187.

ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД В ИССЛЕДОВАНИИ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ФЛАВОНОИДОВ

А.А. Потапенко, В.Е. Маркова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.А. Журавлева

БУ ВО «Сургутский государственный университет»

628403, Россия, г. Сургут, ХМАО-Югра, пр. Ленина, 1, 8(3462)76-29-00, www.surgu.ru

В настоящее время большой интерес проявляется к определению количественных характеристик антиоксидантной (АО) и антирадикальной (АР) активности флавоноидов, как одной из групп природных фенолов. Для этого используют физико-химические и биологические методы [1], каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

Однако, поиск методов количественной оценки АОА компонентов растительного сырья, препаратов синтетического происхождения остается актуальным.

Целью настоящей работы является оценка эффективности волюмометрического метода для тестирования АОА компонентов растительного сырья.

Объектом исследования выбраны кверцетин и рутин [2], для которого подтверждена АОА. Окисление проводили по методике, описанной в работе [3]. 2,2'-азобисизо-бутиронитрил (инициатор) и 2,6-дитритбутил-4-метил-фенол (внешний стандарт) взяты в концентрациях, соответствующих их максимальной эффективности. По объему поглощенного кислорода во времени, определенному газоволюмометрически в контрольной пробе и в пробах с добавками исследуемых веществ [3], строили кинетические кривые. Устанавливали период индукции (τ)

(критерий АОА), начальную ($W_{нач}$) и максимальную (W_{max}) скорости, по величинам которых определяли константу скорости обрыва цепей (fK_7), как критерий АРА [3] флавоноида.

Установлено, что ионол в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л имеет постоянное значение константы скорости обрыва цепей $(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/моль·с, что подтверждает простой механизм действия в гомогенной среде.

Установлено, что в присутствии рутина в концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдаются периоды полного торможения от 35 ± 3 до 220 ± 5 мин пропорциональные концентрации; снижение константы скорости обрыва цепей от $(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^5$ до $(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^2$ до л/моль·с и максимальной скорости от $(6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$ до $(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$ моль/л·с, что свидетельствует о высокой АРА и участии продуктов окисления в реакциях продолжения цепей. Т.о., для рутина подтвержден сложный механизм действия в гомогенных условиях.

Установлено, что с увеличением концентрации кверцетина максимальная скорость незначительно снижается с $(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ до $(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, наблюдается значительное увеличение периода индукции с 40 ± 2 до 390 ± 5 мин; снижение константы скорости обрыва цепей от $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^6$ до $(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^2$

л/моль • с. Получены данные свидетельствуют о бо́льшей АО и AP активности кверцетина, чем у рутина.

В области концентраций от $4 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л кверцетина наблюдается резкое увеличение периода индукции с 75 ± 3 до 160 ± 4 минут, а присутствия рутина – период индукции монотонно увеличивается с 40 ± 2 до 85 ± 5 минут.

В области концентраций от $3 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается увеличение периода индукции пропорционально увеличению концентрации флавоноидов.

Установлено, что период индукции и константа скорости и обрыва цепей кверцетина выше, чем у рутина и ионола в соответствующих

концентрациях, что свидетельствует о бо́льшей его АО и AP активности.

Выводы:

1. Установлено, что волюмометрический метод может быть использован для количественной оценки антиоксидантной и антирадикальной активности флавоноидов.

2. Данный метод позволяет исследовать микрограммы образцов.

3. Метод внешнего стандарта позволяет наглядно оценить эффективность флавоноидов и сравнить их АОА и АРА.

4. Волюмометрическим методом получен ряд антиоксидантной и антирадикальной активности исследованных соединений: кверцетин > рутин > ионол.

Список литературы

1. Тринева О.В. Методы определения антиоксидантной активности объектов растительного и происхождения в фармации (обзор) // Разработка и регистрация лекарственных средств. Раздел: Аналитические методики и методы контроля, 2017. – №4 (21). – С. 180–197.
2. Музиева М.И. Кинетические подходы к определению антиоксидантной активности рутина / М.И. Музиева, Е.С. Савинова // Матрица научного познания, 2017. – №5–1. – С. 6–18.
3. Ушкалова В.Н. Кинетика окисления липидов. Иницированное окисление // Кинетика и катализ, 1983. – Т. 24. – №6. – С. 1311–1315.

ИЗУЧЕНИЕ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ КУЛЬТУРЫ *Escherichia coli* В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЛИТИЯ

Д.С. Пухнярская, А.П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, dariapuh_99@mail.ru

Литий и его соединения находят применение во многих областях науки и техники. Среди них особое место занимает медицина: используются препараты для лечения психосоматических расстройств, сердечно-сосудистой системы. Несмотря на это, механизмы действия солей лития недостаточно изучены.

На данный момент существуют работы, которые описывают влияние неорганической соли лития (хлорида лития) на культуру *Escherichia coli* [1–2]. Данные исследования показывают, что введение хлорида лития снижает жизнеспособность бактерий.

Целью данного исследования является изучение жизнеспособности культуры *Escherichia coli* в присутствии органических солей лития,

которые обладают антиоксидантными свойствами.

Для изучения жизнеспособности был использован штамм ATCC25922 бактерий *Escherichia coli*. Были выбраны органические соли лития янтарной и пировиноградной кислот в концентрациях, ммоль/л: 1,28; 12,77; 21,28.

Для установления влияния иона лития и кислотных остатков на процесс жизнеспособности бактерий, в качестве объектов сравнения использовали соответствующие органические кислоты и их натриевые соли в концентрациях, ммоль/л: 1,28; 12,77; 21,28.

Изучение жизнеспособности бактерий проводили с помощью прямого и косвенного методов. В качестве прямого использовали метод Коха, косвенного – спектрофотометрический

метод. Исследование влияния рассматривали на благоприятной (мясопептонный бульон) и обеднённой (физиологический раствор) питательных средах.

Также исследовали токсичность выбранных солей методом диффузных дисков. Для этого на поверхность мясопептонного агара с культурой *Escherichia coli* наносили бумажные диски, пропитанные растворами солей лития, натрия и соответствующих кислот в представленных ранее концентрациях [3].

Результаты влияния органических солей лития и соответствующих кислот на жизнеспособность культуры представлены на рисунке 1.

Установлено, что с увеличением концентрации сукцината и пирувата лития возрастает жизнеспособность культуры *Escherichia coli* при культивировании на благоприятной и обеднённой питательных средах. Выявлено, что органические соли лития не обладают токсичностью в концентрациях более 12,77 ммоль/л. Показано на рисунке 1, что катион лития влияет на жизнеспособность бактерий.

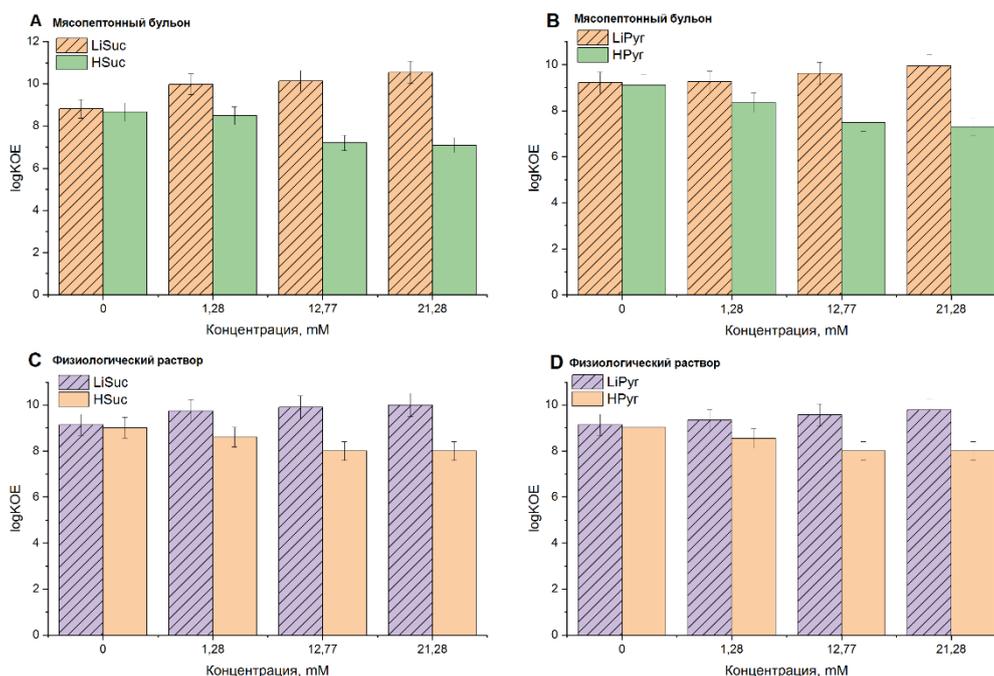


Рис. 1. Логарифмическая зависимость колониеобразующих единиц от концентрации на мясопептонном бульоне (МПБ) и физиологическом растворе при 4 часах: **A** – янтарная кислота и сукцинат лития (МПБ); **B** – пировиноградная кислота и пируват лития (МПБ); **C** – янтарная кислота и сукцинат лития (Физиологический раствор); **D** – пировиноградная кислота и пируват лития (Физиологический раствор)

Список литературы

1. Birch N.J. *Lithium and the Cell: Pharmacology and Biochemistry* // London: Academic Press, 1991. – Vol. 4. – P. 311–314.
2. Kolter R., Siegel D.A., Tormo A. *The stationary Phase of the bacterial life cycle* // *Annu Rev Microbiol*, 1993. – Vol. 47. – P. 855–874.
3. Durmaz S., Kiraz A., Percin D., Doganay M. *Antimicrobial resistance profile of Escherichia coli causing bacteremia in patients in intensive care units* // *Farmacologia*, 2015. – Vol. 4. – P. 767–776.

ТВЕРДОФАЗНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ (ГРОССГЕМИНА И ЦИНАРОПИКРИНА) ИЗ ЭКСТРАКТОВ ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО В СТАНДАРТИЗАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

К.И. Ровкина¹, В.Э. Мамедова²

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.В. Кривошеков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

²Сибирский государственный медицинский университет
Центральная научно-исследовательская лаборатория
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, стр. 18, tam3dovaval@mail.ru

Актуальность. Экстракция целевых компонентов из растительного сырья является важной стадией пробоподготовки в химическом анализе. На этапе экстракции возможна очистка экстрактов от сопутствующих компонентов матрицы, а также концентрирование целевых аналитов. Василек шероховатый, обладающий противоописторхозной [1] и гиполипидемической активностью является перспективным источником для создания лекарственных препаратов, однако выделение и концентрирование целевых компонентов для целей анализа лекарственного растительного сырья остается малоизученным.

Цель. Изучить процессы сорбционного извлечения гроссгемина и цинаропикрина из матрицы экстрактов растительного сырья и разработать методику ТФЭ для последующего хроматографического определения.

Материалы и методы. Сырье для исследования – высушенная и измельченная надземная часть василька шероховатог. В качестве экстрагентов использовали хлороформ, ацетонитрил и воду. В качестве концентрирующих материалов использовали патроны (l=6 см, D=1 см), заполненные сорбентами на основе Силасорб 600 (Sil-600), оксида алюминия ней-

трального (PF-ALN), модифицированного силикагеля NH₂ (PF-NH₂) и C18 (PF-C18). Адсорбцию лактонов в динамическом режиме измеряли методом спектроскопии ($\lambda_{\max} = 240 \pm 2$ нм). Идентификацию и определение лактонов в сырье проводили методом ВЭЖХ-УФ на хроматографе Ultimate 3000 с детектором на диодной матрице PDA-3000 фирмы (Dionex, США), с использованием колонки Luna C18(2), 100 Å, 250×4,6 мм. Запись хроматограмм проводилась при длине волны 220±2 нм.

Результаты. Получены выходные динамические кривые сорбции сигмоидальной формы для гроссгемина и цинаропикрина. На основании кривых сорбции определяли «объем до проскока» V_b и динамическую емкость (ДЕ) сорбента. Подробная характеристика представлена в таблице 1.

Патроны, заполненные сорбентами Sil-600 и PF-ALN, промывали 6 мл смеси 1 : 3 гексан/хлороформ, после чего элюировали последовательно 3 мл хлороформа и 6 мл изопропилового спирта. Элюирование с патронов, заполненные сорбентом PF-C18, проводили 6 и 3 мл раствора ацетонитрил/вода 3 : 7 и 7 : 3, соответственно. Патроны, заполненные сорбентом PF-NH₂, про-

Таблица 1. Сорбционные характеристики по отношению к сесквитерпеновым лактонам при C₀=0,6 мг/мл

Лактон	Сорбент	V _R , мл	V _b , мл	ДЕ×10 ³ , моль/г
гроссгемин	Sil-600	1,81±2,8	1,30±2,3	2,3±2,8
	PF-C18	1,61±4,1	1,60±2,3	2,04±4,1
	PF-ALN	1,89±3,1	2,00±3,5	2,06±3,1
	PF-NH ₂	1,44±3,3	1,70±2,6	1,85±3,3
цинаропикрин	Sil-600	1,75±2,2	1,40±2,5	2,23±2,2
	PF-C18	1,62±4,3	1,70±3,1	2,05±4,3
	PF-ALN	1,93±3,5	2,50±3,3	2,11±3,5
	PF-NH ₂	1,42±3,2	1,50±2,9	1,82±3,2

мывали 3 мл ацетонитрила и элюировали 3 мл 100% ацетонитрила и 3 мл смеси 8:2 ацетонитрил/вода.

Вывод. Изучены сорбционные процессы и разработана методика ТФЭ грассгемина и ци-

наропикрина из экстрактов надземной части василька шероховатого для его последующего хроматографического определения.

Список литературы

1. Каминский И.П. Противоопиаторхозная активность некоторых видов рода василек (*centaurea*) флоры западной сибиря / Ка-

дырова Т.В., Иванов В.В., Белоусов. М.В // Традиционная медицина, 2019. – №1 (56). – С. 18–23.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА САЛИЦИНА

А.Б. Сабутова

Научный руководитель – д.т.н., главный научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории ХМГМА С.В. Нехорошев

Югорский государственный университет
г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова 16, sabutovaa@mail.ru

Салицин, природный гликозид, который включает в свою структуру агликон – салигенин и моносахарид – глюкозу. Этот фенольный гликозид считается основным биологически активным веществом, содержащимся в различных вегетативных частях растений семейства ивовые [1].

Известно, что салицин, как и многие прочие гликозиды, подвержен ферментативному и кислотному гидролизу. В результате его гидролиза образуются салициловый спирт (салигенин) и глюкоза. В последствии, в присутствии кислорода гидролиз салицина запускает целую цепочку окислительных реакций, в ходе которых салициловый спирт превращается в салициловый альдегид, который превращается в салициловую кислоту (рис. 1). Салициловая кислота в виде ее натриевой соли обладает выраженным жаропонижающим действием, а также проявляет болеутоляющее и противовоспалительное свойства [2]. Поэтому биологическая активность, присущая салицину, во многом объясняется его гидролитическим превращением в салицило-

вую кислоту. Однако до сих пор оставались не изученным влияние температуры на скорость реакции гидролиза салицина в водных средах, что представляет интерес при выборе условий хранения, переработки и пробоподготовки растительного сырья, содержащего салицин.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение влияния температуры на кинетику реакции кислотного гидролиза салицина. В ходе экспериментов определение салицина в реакционной массе выполняли методом обращено-фазовой ВЭЖХ с многоволновым спектрофотометрическим детектированием в градиентном режиме элюирования. В результате экспериментов было установлено, что салицин в водном растворе проявляет относительную устойчивость к реакции гидролиза в нейтральной и щелочной среде. При этом максимальная скорость превращения салицина наблюдается в растворах сильных кислот, а также при высокой температуре. Для растворов салицина с рН=0,3 в диапазоне от 30 до 90 °С были построены кинетические кривые и выведены уравнения, в

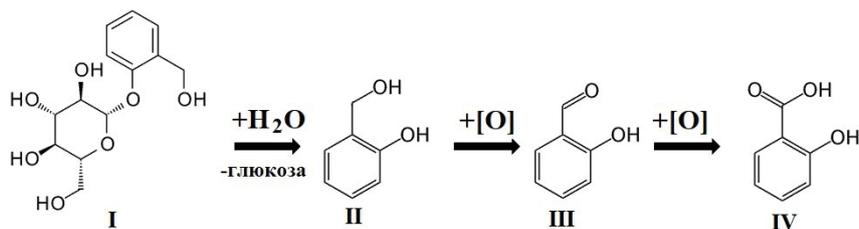


Рис. 1. Схема окислительного гидролиза салицина в водной среде

наибольшей степени описывающие характер полученных зависимостей (рис. 2).

В результате по экспериментальным данным было установлено уравнение зависимости константы скорости реакции гидролиза от температуры, которое имеет следующий вид:

$$k_{0,3} = 9,32 \cdot 10^{-21} \cdot e^{0,1037T}$$

Установленная зависимость позволяет рассчитывать константу скорости реакции гидролиза салицина в водных растворах с pH=0,3 в интервале температур от 0 до 100 °С и выбирать щадящие условия переработки, хранения и пробоподготовки салицинсодержащего лекарственного растительного сырья.

Список литературы

1. Bojic M. // *Farmaceutski Glasnik*, 2015. – Vol. 71. – №10. – P. 529–535.
2. Шукурлаев К.Ш., Бекова Н.Б., Нурматова Г.Г. Противовоспалительная активность

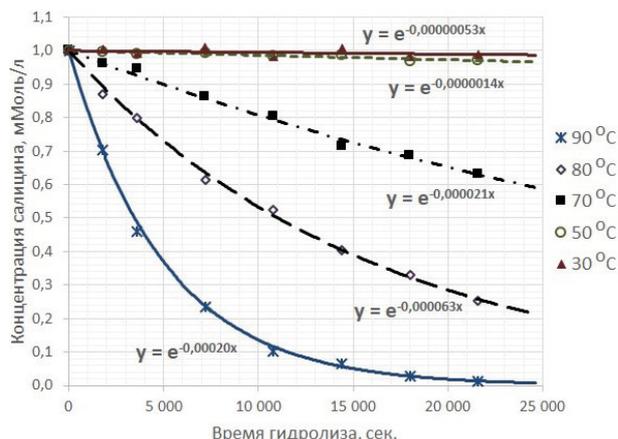


Рис. 2. Зависимость содержания салицина в водном растворе (pH=0,3) от времени гидролиза при различных температурах

и побочные действия производных салициловой кислоты // *Вестник науч. конференций*, 2018. – Т. 33. – №5. – С. 211–215.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ БАКТЕРИЙ РОДА *Lactobacillus*

А.И. Савенкова, А.П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, poloz1998@mail.ru

Пробиотические препараты широко применяются в медицине и ветеринарии для нормализации микрофлоры ЖКТ, активизации иммунной системы человека и животных. В состав пробиотиков входят различные штаммы бактерий рода *Lactobacillus*, *Bifidobacterium*, *Streptococcus*, *Enterococcus* и других. Чаще всего используют штаммы бактерий рода *Lactobacillus* и *Bifidobacterium*, поскольку они обладают антагонистической активностью по отношению к патогенным микроорганизмам.

С другой стороны, в настоящее время активно разрабатываются премиксы, в состав которых могут входить как лакто- и бифидобактерии, так и другие вещества. Так в качестве дополнительных макро- и микросолей можно использовать соли лития различной природы [1]. Соли лития применяются в медицине: для лечения психических расстройств, а также сердечно-сосудистой системы. Показано [2, 3], что соли лития обла-

дают антиоксидантными, иммуностропными и адаптогенными свойствами. Поэтому разработка премиксных препаратов, содержащих лакто- и бифидобактерии в сочетании с солями лития в качестве добавки, является актуальным.

Целью данной работы является исследование солей лития на жизнеспособность бактерий рода *Lactobacillus* для дальнейшего использования в разработке премиксного препарата для животноводства.

Для исследования были использованы штаммы молочнокислых бактерий *Lactobacillus plantarum* 8P-A3 и *L. fermentum* 90T-C4, выделенных из препарата «Лактобактерин». В качестве солей лития были взяты аскорбат, сукцинат и карбонат лития.

Исследование проводили на элективной питательной среде Мана-Рогоза-Шарпа (МРС) с различным содержанием солей лития. Содержание солей лития в ммоль/л в пробирках с пи-

тательной средой составляло: 0 (контрольный образец); сукцинат лития: 0,5; 1,5; 2; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,27; 15; 21,27; 50; аскорбат лития: 12,27; 20; 21,27; 23; 25; 27; 30; 50; карбонат лития: 7,5; 10; 12,27; 15; 17; 21,27; 27; 30; 50. Культивирование проводили в течение 20 часов в термостате WiseCube при 37 °С.

В результате эксперимента установлено, что исследуемые соли лития не являются токсичны-

ми для лактобактерий в диапазоне концентраций, а именно, для сукцината 0,5–15 ммоль/л, для аскорбата 12, 27–30 ммоль/л, для карбоната 7,5–27 ммоль/л.

Данные результаты можно использовать для разработки премиксного препарата для животноводства, для повышения продуктивности животных.

Список литературы

1. Галочкин В.А., Остренко К.С., Галочкина В.П. Повышение продуктивности бройлеров благодаря аскорбату лития. // *Птицеводство*, 2018. – №6. – С. 28–32.
2. Plotnikov E., Voronova O., Linert W., Martemianov, D., Korotkova, E., Dorozhko, E., Astashkina, A., Martemianova, I., Ivanova, S., & Bokhan N. Antioxidant and immunotropic properties of some lithium salts. // *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. – 2016. – Vol. 1. – №6. – P. 86–89.
3. Остренко К.С., Галочкина В.П., Колоскова Е.М., Галочкин В.А. Органические соли лития – эффективные антистрессовые препараты нового поколения. // *Проблемы биологии продуктивных животных*, 2017. – №2. – С. 5–28.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СКЭФФОЛДОВ НА ИХ АДГЕЗИВНОЕ СВОЙСТВО

Е.А. Хан

Научный руководитель – к.х.н., доцент исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Е.В. Плотников

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

Травмы или заболевания могут привести к повреждению и дегенерации тканей в организме человека, что требует лечения для облегчения их восстановления или регенерации.

На данный момент проводится исследование по созданию имплантатов, называемых скэффолдами, для улучшения регенеративной способности тканей человека. В качестве биоматериалов были использованы такие полимеры, как поли(ε-капролактон), поли(3-гидроксибутират), а также их модификации. Образцы скэффолдов получены от научно-исследовательского центра «Физическое материаловедение и композитные материалы», г. Томск, Россия. Одной из особенностей данных биоматериалов является деградация полимера с параллельной заменой его естественной тканью, произведенной из клеток.

Целью данного исследования является определение влияния модификации поверхности материалов на клеточный рост на них.

Объектами исследования выступали скэффолды, модификация которых позволяет увеличить гидрофильность поверхности и, следовательно, улучшить адгезивную способность. Эмбриональные клетки мышей можно рассматривать как универсальные, неспециализированные клетки, которые могут либо делиться, чтобы произвести больше клеток, либо дифференцироваться в один или несколько типов клеток.

Эксперименты проводили на линии клеток 3T3-L1. Для начала был проведен резазурин-тест [1] для проверки токсичности скэффолдов PNB, PCL и PNB с графеновой модификацией (PNB+rGO) по отношению к клеткам. Результат теста указан на диаграмме рисунка 1.

Далее по протоколу пассажа клеток на скэффолды произвели культивирование клеток в течение трех дней с последующим снятием результатов каждые 24 часа. Окрашивание для подсчета количества жизнеспособных клеток было с помощью Флуорексина и Hoechst 33342.

Примеры фотографий материалов под микроскопом приведены на рис. 2–4.

Было определено, что при культивировании клеток на скэффолдах PHB и PCL спустя 24 часа количество жизнеспособных клеток примерно одинаково. Однако спустя 72 часа наблюдается значительно лучшее свойство биосовместимо-

сти у полимерного материала PCL. Рост клеток на PHB приостанавливается, клетки не размножаются. Наилучшая пролиферация замечена на модифицированных PHB скэффолдах, так же отмечается хорошая адгезия на данной поверхности.

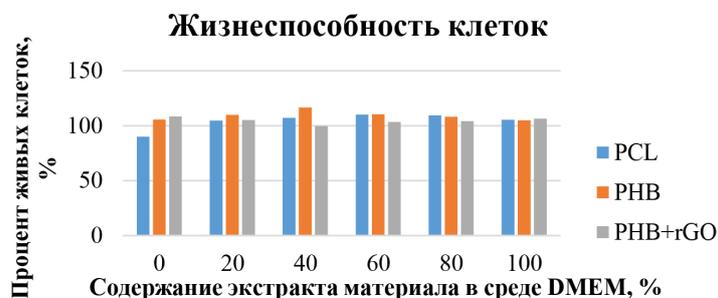


Рис. 1. Определение цитотоксичности полимерных скэффолдов

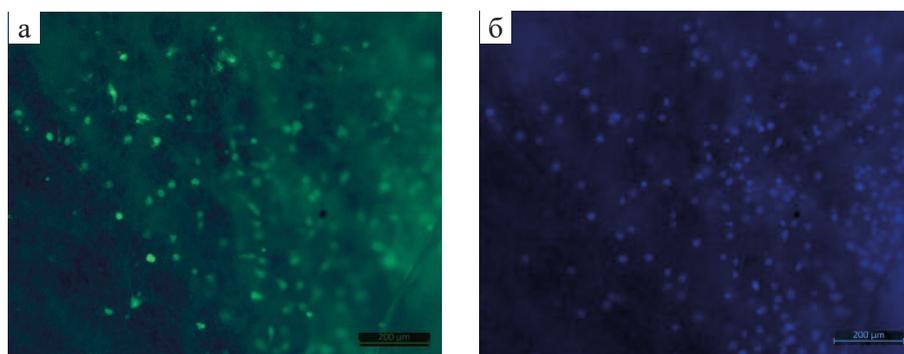


Рис. 2. PHB при окрашивании Флуорексином (а), Hoechst 33342 (б)

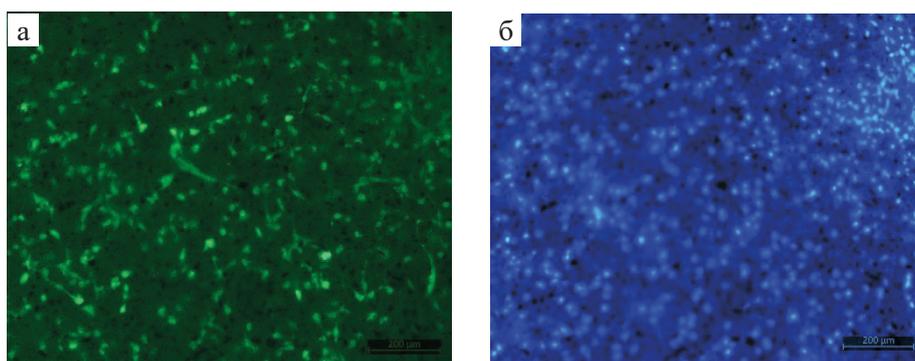


Рис. 3. PHB+rGO при окрашивании Флуорексином (а), Hoechst 33342 (б)

Список литературы

1. Präbst K., Engelhardt H., Ringgeler S. Basic Colorimetric Proliferation Assays: MTT, WST, and Resazurin // Cell Viability Assays, 2017. – Vol. 1601. – P.1–17.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ ГЕПАРИНА В МЕТОДЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

А.А. Хлыновская

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.И. Сметанина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, aah45@tpu.ru

В настоящее время гепарин является необходимым препаратом для практической медицины, поскольку оказывает антикоагулянтное действие и регулирует биохимические и физиологические процессы в организме человека. Количественное определение гепарина является сложной задачей, поскольку препараты гепарина представляют собой неоднородную гетерогенную смесь сульфатированных мукополисахаридов с различным молекулярным весом. Наибольшее клиническое применение получили низкомолекулярные гепарины [1].

Капиллярный электрофорез (КЭ) является эффективным методом определения гепарина, идентификации примесей, а также позволяет различать фракции низкомолекулярных и нефракционированных гепаринов [2].

Целью данной работы является изучение влияния условий на аналитический сигнал гепарина в методе капиллярного электрофореза.

Исследования проводились на приборе «Капель-105М» («Люмэкс», г. Санкт-Петербург) с УФ-детектором при следующих постоянных условиях анализа: отрицательная полярность источника напряжения, кварцевый капилляр внутренним диаметром 75 мкм и эффективной

длиной 50 см. В качестве пробы был использован стандартный образец гепарина натрия производства компании Sigma-Aldrich. Пробо-подготовка осуществлялась путем центрифугирования образцов гепарина в течение 10 минут при 7000 об/мин. Проба вводилась гидродинамическим способом.

Было изучено влияние на электрофоретические параметры (интенсивность, площадь пика, время миграции, ширина пика) аналитического сигнала следующих условий:

- концентрации фосфатного буферного раствора;
- рН ведущего электролита;
- длины волны детектирования;
- температуры;
- напряжения;
- давления и времени ввода пробы.

На рис.1 представлена зависимость интенсивности аналитического сигнала от величины рН фосфатного буферного раствора при концентрации гепарина в пробе 10 г/л.

Установлено, что при увеличении рН буферного раствора от 2,5 до 3,65 наблюдается возрастание интенсивности аналитического сигнала гепарина, что объясняется усилением диссоци-

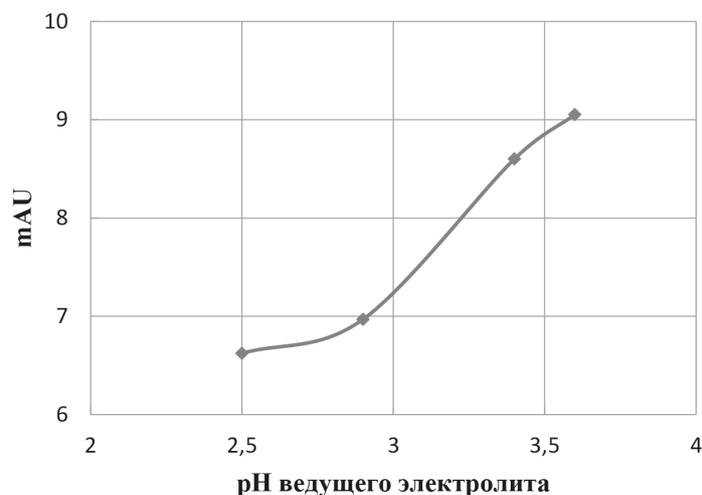


Рис. 1. Влияние рН ведущего электролита на интенсивность аналитического сигнала гепарина при концентрации буферного раствора 25 мМ, температуре 30, давлении ввода пробы 50 мбар, времени ввода пробы 10 сек и длине волны детектирования 192 нм

ации силанольных групп на поверхности кварца и изменением подвижности ионов несущего электролита при изменении рН [3].

Полученные экспериментальные зависимости по влиянию различных условий на анали-

тический сигнал гепарина могут быть использованы при выборе оптимальных условий его количественного определения и идентификации примесей.

Список литературы

1. Берковский А.Л. Методы определения активности гепарина. – М.: ГБОУ ДПО РМА-ПО, 2015. – 64 с.
2. Patel R.P. A simple capillary electrophoresis method for the rapid separation and determination of intact low molecular weight and unfractionated heparins // *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2008. – №46. – P. 30–35.
3. Волощук А.М. Руководство по капиллярному электрофорезу, 1996. – 112 с. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://medliter.ru/?page=get&id=011330> (дата обращения 6.02.2021).

ОСОБЕННОСТИ ИНВАЗИИ SARS-CoV-2 В КЛЕТКИ ЭПИТЕЛИАЛЬНОЙ ТКАНИ

А.С. Цыганкова

Научные руководители – д.фарм.н., профессор Е.В. Будко; к.х.н, доцент Л.М. Ямпольский

Курский государственный медицинский университет

05041, Россия, Курская область, г. Курск, ул. К. Маркса, д. 3, ksmu.chemistry@mail.ru

До настоящего времени не существует единых протоколов лечения COVID-19, так как механизм патогенности коронавируса остаётся загадкой и был изучен лишь в отдельных аспектах. Следовательно, принципиально важной задачей является разработка подробной схемы внедрения коронавируса в клетку хозяина, что особенно необходимо для формирования эффективной тактики лечения и создания лекарственных препаратов, способных блокировать инвазию SARS-CoV-2 еще на стадии молекулярных перестроек.

Нуклеокапсид SARS-CoV-2 окружён белковой мембраной и липосодержащей внешней оболочкой, на которой закреплены шиповидные Spike (S) белки. Данные структуры, экспрессируемые SARS-CoV-2 на поверхности капсида являются критическим фактором, определяющим вирусное проникновение и тропизм ткани. При попадании вируса в организм, его S белки находятся в инактивированном состоянии (в форме тримера), а сайт взаимодействия скрыт. Для слияния с мембраной клетки должны быть произведены 2 структурные перестройки в сайтах расщепления S1/S2 и S2', что делает коронавирус малозаметным для иммунной системы

организма вплоть до завершения молекулярных переформирований.

Субъединица S1 содержит RBD (рецептор-блокирующий домен) исходно скрытый в его внутреннем тримере, который необходим для взаимодействия с рецептором. Для открытия RBD должна быть произведена активация протеинкиназой фурином, в сайте S1/S2. Фурин атакует аминокислотные остатки 676–689, отделяя последовательность Pro-Arg-Arg-Ala-Arg-Ser(681–686). Расщепленный в сайте S1/S2 тример раскрывается до димера, что приводит к активации RBD [1].

В структуре RBD имеется протяженная вставка в виде петли, она представляет собой RBM (рецептор-блокирующий мотив), который содержит основную часть взаимодействующих с ACE2 аминокислот. RBM контактирует с нижней стороной меньшей доли ACE2, которая вмещает N-концевую спираль рецептора. Для более детального рассмотрения контакта, нами была разработана молекулярная карта, дифференцирующая первичный кластер слияния ACE2 и RBM, с использованием 3D моделей, полученных в передовых исследованиях (рис. 1).

После прикрепления SARS-CoV-2 к рецептору ACE 2 происходит внедрение вирусной

РНК в клетку хозяина. Для данного процесса необходимо расщепление S2' сайта с помощью протеаз клетки, локализованных на мембране – TMPRSS2 и эндоцитарного катеписна L. Клеточная протеаза атакует S2 белок в двух потенциальных сайтах: Arg685/Ser686 и Arg815/Ser816, расщепляя S2'. Вследствие чего, раскрываются два гептадных повтора (HR1 и HR2), образуя специальный «коридор» для вирусной РНК, что позволяет вирусному геному проникнуть через мембрану клетки для дальнейшей репликации [2].

Таким образом, обобщение последних научных результатов в единую схему инвазии SARS-CoV-2 позволяет определить уязвимые участки возникающей молекулярной структуре (клетка-вирус), выявить структурные элементы наиболее эффективные для блокирования ее образования, а также для дальнейшей разработки новейших лекарственных препаратов от COVID-19.

В настоящее время данная работа успешно проводится на кафедре общей и биоорганической химии Курского государственного медицинского университета.

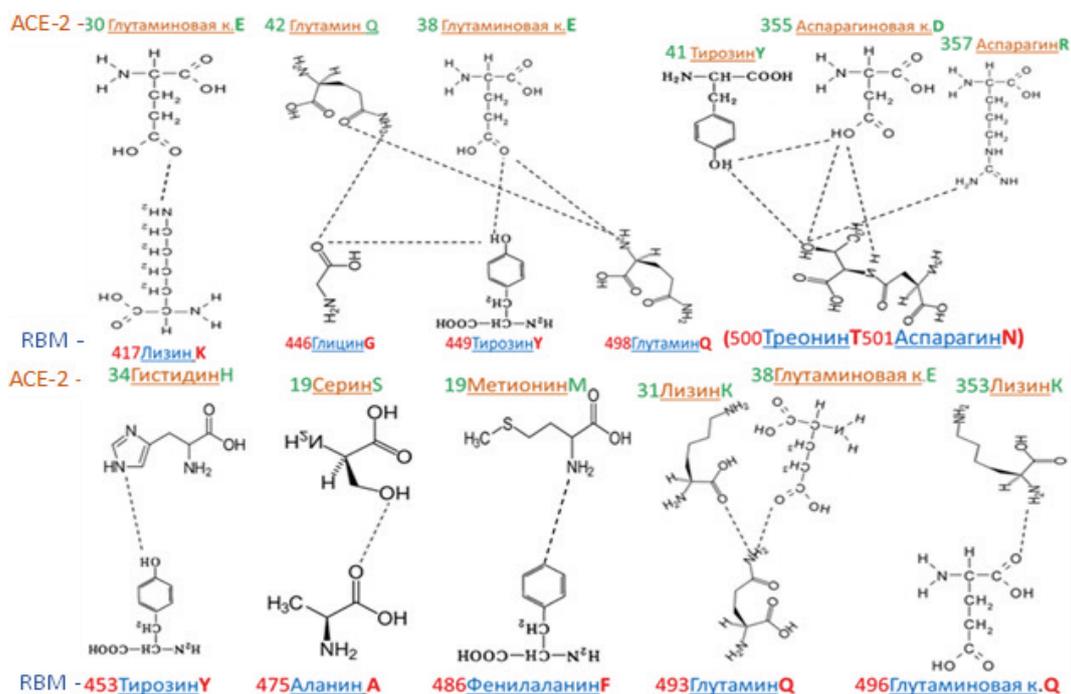


Рис. 1. Первичный контакт ACE2 и RBM

Список литературы

1. Lan J., Ge J., Yu J. et al. Structure of the SARS-CoV-2 spike receptor-binding domain bound to the ACE2 receptor. *Nature* 581, 215–220 (2020).
2. Huang Y., Yang C., Xu Xf. et al. Structural and functional properties of SARS-CoV-2 spike protein: potential antivirus drug development for COVID-19. *Acta Pharmacol Sin* 41. 1141–1149. (2020).

СИНТЕЗ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНО-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРО-1-БЕНЗОТИОФЕН-3- КАРБОКСАМИДА С ФУРАНОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

А.С. Чиряпкин

Научный руководитель – д.ф.н., профессор И.П. Кодониди

*Пятигорский медико-фармацевтический институт
филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России*

357532, Россия, Пятигорск, пр. Калинина, 11, alexey.chirapkin@yandex.ru

Азометиновые производные 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамиды являются перспективным классом органических соединений для поиска новых высоко эффективных и безопасных лекарственных средств. Известно, что для 2-[(Е)-(3,5-дихлор-2-гидроксифенил)метиленамино]-4,5,6,7-тетрагидробензотиофен-3-карбоксамиды выявлена ингибирующая активность рецептора фактора роста фибробластов [1], а у азометиновых производных 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамиды полученных с использованием триэтилортоформиата и 4-хлорбензальдегида выявлены антибактериальные свойства в отношении *Slaphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Escherichia coli* [2]. Предложены методики циклизации азометиновых производных до 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамиды, содержащих конденсированную систему с гетероциклом пиримидин-4-она [3], которые в свою очередь проявляют противоонкологические свойства [4, 5]. Таким образом, оптимизация методик синтеза азометиновых производных 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамиды является важной составляющей фармацевтических исследований.

Нами оптимизирована методика получения азометиновых производных 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамиды с фурановыми заместителями, которая является экологически безопасной. В ходе синтеза не ис-

пользуются высокотоксичные и дорогие растворители и катализаторы, что является ее важным преимуществом для разработки дальнейшего регламента получения активной фармацевтической субстанции соединений-лидеров. К суспензии 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамиды и соответствующего альдегида добавляли этанол и кипятили в течение 30–60 минут. Ход реакции контролировался ТСХ, которую проявляли под УФ-лампой и парами йода. В результате получили целевые соединения с выходами от 88 до 94%. Структурные формулы синтезированных соединений были подтверждены спектральными и физико-химическими методами анализа. На ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) спектрах полученных соединений протон азометиновой группы проявляется в слабopольной области 9–7 м.д. Протоны фуранового гетероцикла располагаются в диапазоне 8–6 м.д. Атомы водорода циклогексанового фрагмента идентифицируются в сильно полевой области.

В ходе проведенных исследований были получены новые азометиновые производные 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамиды с фурановыми заместителями в азометиновом фрагменте. Представляется целесообразным дальнейшее проведение фармакологических исследований данных химических структур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-315-90060.

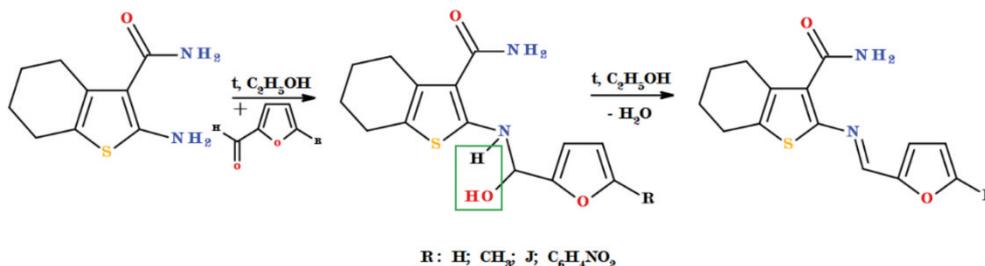


Схема 1. Синтез азометиновых производных 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксамиды с фурановыми заместителями

Список литературы

1. Zhu Wei. et al // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017. – V. 60. – №14. – P. 6018–6035.
2. El-Sharief. et al // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 2003. – V. 178. – №3. – P. 439–451.
3. Sergey G. et al // *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2008. – V. 45. – №2. – P. 573–577.
4. Wang Yanong D. et al // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 2005. – V. 15. – №16. – P. 3763–3766.
5. Ouyang Liang. et al // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017. – V. 60. – №24. – P. 9990–10012.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ *Saussurea frolovii* Ledeb. НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ ПЕРИТОНЕАЛЬНЫХ МАКРОФАГОВ МЫШЕЙ

Ю.В. Шабанова¹, Е.И. Гулина², Н.В. Гуркин²

Научный руководитель – д.фарм.н., профессор М.В. Белоусов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

²Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2

Введение

Растительные полисахариды – группа биологически активных соединений с широким спектром терапевтического воздействия на организм, характеризующаяся высоким профилем безопасности применения. В предварительных исследованиях показано, что экстрактивные комплексы, выделенные из некоторых представителей рода *Saussurea*, оказывали активирующее действие на иммунокомпетентные клетки. Выявленные эффекты особенно важны при лечении различных хронических, рецидивирующих состояниях, вызванных несбалансированным ответом иммунной системы.

Антигенпрезентирующие клетки являются общепризнанной моделью для оценки иммуномодулирующего действия. Известно, что способ метаболизма L-аргинина активированным макрофагом, является определяющим для направления пути активации иммунной системы, преобразование макрофагами аргинина в оксид азота и цитруллин с помощью фермента NO-синтазы свидетельствует о классической активации макрофагов. При альтернативной активации аргинин метаболизируется аргиназой I типа в мочевины и орнитин.

Целью данной работы является оценка активирующего действия водорастворимых полисахаридов, выделенных из *Saussurea frolovii* на перитонеальные макрофаги мышей.

Методика эксперимента

Объектом исследования являлись водорастворимые полисахариды, выделенные из *Saussurea frolovii*, при использовании экстрагента воды очищенной с Ph=2. Образец был получен и предоставлен для исследования аспирантом кафедры фармацевтического анализа СибГМУ Гулиной Екатериной Игоревной.

Стимулирующие свойства образцов определяли по их способности активировать NO-синтазу в перитонеальных макрофагах интактных мышей линии C57BL/6. Для чего клетки с полисахаридами культивировали в полной культуральной среде в 96-луночном планшете при 37°C в атмосфере с 5% CO₂ и абсолютной влажности, через 48 часов в супернатанте определяли концентрацию нитритов при помощи реактива Грейса. Абсорбцию растворов измеряли на многоканальном спектрофотометре при длине волны 540 нм. В качестве контроля использовали ЛПС.

Для определения содержания эндотоксина, образцы полисахаридов обрабатывали полимиксином В.

Результаты и их обсуждение

Образцы полисахаридов, экстрагированные в кислой среде из травы *Saussurea frolovii*, при культивировании с перитонеальными макрофагами интактных мышей линии C57BL/6 стимулируют продукцию оксида азота, что свидетельствует о повышении активности фермента

NO-синтазы и активации перитонеальных макрофагов по первому типу иммунного ответа.

Обработка образцов полимиксином В показала, что изучаемые полисахариды не содержат

примеси эндотоксина, что говорит о их непосредственном NO-активирующем действии на макрофаги.

Список литературы

1. Belska N.V., Guriev A.M., Danilets M.G., Trophimova E.S., Uchasova E.G., Ligatcheva A.A., Belousov M.V., Agaphonov V.I., Golovchenko V.G., Yusubov M.S., Belsky Y.P. // *International Immunopharmacology*, 2010. – №8. – P. 933–942.
2. Решетов Я.Е., Лигачева А.А., Авдеева Е.Ю., Данилец М.Г., Головченко В.В., Трофимова Е.С., Гулина Е.И., Шерстобоев Е.Ю., Гурьев А.М., Ровкина К.И., Кривошеков С.В., Белоусов М.В. // *Химия растительного сырья*, 2019. – №4. – С.77–85.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЛИСТЬЕВ ОСИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ ХАНТЫ-МАНСИЙСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА – ЮГРЫ

О.С. Шевченко, С.В. Нехорошев

Научный руководитель – д.т.н., главный научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории Ханты-Мансийской государственной медицинской академии С.В. Нехорошев

Югорский государственный университет

628012, Россия, г. Ханты-Мансийск, улица Чехова, дом 16, olesua.1999@mail.ru

Введение

Одними из основных факторов, которые оказывают влияние на химический состав осины обыкновенной являются факторы окружающей среды [1]. Наиболее важными для организма человека являются 25 элементов (Стронций

(Sr), Литий (Li), Марганец (Mn), Медь (Cu), Ванадий (V), Йод (I), Кальций (Ca), Селен (Se), Магний (Mg), Олово (Sn), Никель (Ni), Хром (Cr), Фосфор (P), Железо (Fe), Цинк (Zn)), Мышьяк (As), Калий (K), Натрий (Na), Алюминий (Al), Кобальт (Co), Кадмий (Cd), Кремний (Si), Свинец (Pb), Бор (B), Ртуть (Hg) [2].

Таблица 1. Результаты элементного анализа

Элемент	Среднее значение содержания элементов в образцах, мкг/г		Элемент	Среднее значение содержания элементов в образцах, мкг/г	
	Лист осины	Почва		Лист осины	Почва
Na	1003	110	Si	262	22
K	3414	93	Sn	0,13	0,14
Mg	1358	171	I	0,13	0,09
Ca	2483	731	V	0,04	0,12
Li	0,23	0,05	Zn	28	2
Co	1,86	0,16	Al	15,3917	55,1167
Fe	13	254	As	0,05	0,05
Cr	0,10	0,36	B	16,84	0,52
Cu	1,21	0,59	Hg	0,067	0,011
Se	0,05	0,01	Pb	0,11	1,06
P	1784	52	Sr	18	5
Ni	2,81	0,93	Cd	0,080	0,017
Mn	126	16			
			Сумма	10528	1515

Метод эксперимента

С помощью метода АЭС с ИСП велось определение микро- и макроэлементов. Прибор, используемый для анализа был NexION 300D, оснащенный газонаполняемой ячейкой системы DRC для удаления интерференций и семи-портовым дозирующим клапаном FAST, а также автодозатором ESISCDX4. Вытяжки подвижной формы элементов из образцов почвы получали с применением ацетатно-аммонийного буферного раствора (рН 4,8) по известной методике «Пробоподготовка к измерению спектральными методами массовых долей подвижных форм металлов в почвах» (ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011). Пробы растительного сырья и почвы, на которой

оно произрастало, отбирались в первой декаде августа 2020 г. в 20 км от г. Ханты-Мансийска. Возраст обследованных растений находился в диапазоне 5–7 лет.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения содержания 25 элементов в листьях осины и в почве приведены в таблице 1.

В ходе анализа было установлено, что магний и калий, а также натрий и кальций были обнаружены в высоком содержании, хотя в почве содержались в малом количестве. Также высокие показатели были у элементов: кобальт (Co) и марганец (Mn), фосфор (P) и цинк (Zn).

Список литературы

1. Турецкова В.Ф. и др. Осина обыкновенная как перспективный источник получения препаратов противовоспалительного и противомикробного действия // Сиб. мед. журн., 2011. – №5. – С. 106–111.
2. Корчина Т.Я. Витамины и микроэлементы:

особенности северного региона / Т.Я. Корчина, В.И. Корчин // Ханты-Мансийск: Издательский дом «Новости Югры», 2014. – 516 с.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аббязова В.Г.	26, 36, 139	Боровой В.Ю.	38
Абдуллоев Р.Г.	26, 27, 36, 139	Бородин С.А.	308
Агафонцев А.М.	256	Бороздин А.В.	276
Аглиуллин М.Р.	244	Бочарникова М.Ю.	39
Азизова А.Т.	28	Братишко К.А.	345
Азимова Г.Р.	29	Брегадзе В.И.	168
Акимов И.М.	31	Брянкин Д.В.	41
Александрова А.И.	155	Буйко Е.Е.	346
Алексеев Д.В.	32	Буйко О.В.	270
Аленичева К.А.	269	Бурлаченко А.С.	347
Алиев А.Х.	156	Бурлуцкий Н.П.	170
Амангелди А.А.	255	Бурмистрова К.А.	349
Анашкина А.А.	117, 133	Буткалюк И.Л.	27
Антипина А.В.	270	Буткалюк П.С.	27
Антипова В.И.	157	Быков В.В.	340
Антонкин Н.С.	155, 159, 171, 254	Быстрицкая Д.А.	42
Ануарбекова И.Н.	160	Василин В.К.	223
Аринушкина М.М.	272	Василюк К.С.	277
Асаченко А.Ф.	167, 235, 252	Вацадзе С.З.	264
Асеева Н.В.	273	Введенский А.В.	39
Асламова В.С.	333	Веревкин С.П.	126
Астахов А.В.	247	Верочкина Е.А.	258
Атаньязова Г.А.	163	Вершинин Д.И.	43
Байтурсынова Г.П.	161	Виноградов Н.А.	126
Бакулина О.Ю.	163	Виткова Е.О.	358
Балакирева О.И.	163	Вишенкова Д.А.	340
Балтабаева Н.М.	96	Власенко Ю.А.	155, 159, 171, 254
Баранова Д.В.	166	Власова В.Д.	282
Баранова Н.В.	334	Водова Ю.М.	279
Баранов А.Ю.	165	Вознесенский М.А.	73, 88, 97, 125
Барчуков А.В.	356	Воинова В.В.	172
Баширова Г.М.	244	Волгутов А.М.	44
Безверхняя Е.А.	341	Волков А.Ю.	328
Безднякова Е.А.	33, 72, 93	Вологжанина А.В.	161
Белоконь Ю.Н.	204, 261	Волчо К.П.	150, 219, 229
Белугина Р.Б.	274	Воробьев А.М.	71
Бендре Ю.В.	295	Воробьев А.М.	37
Бердинская Е.С.	342	Воробьев С.В.	173
Биляченко А.Н.	202	Ворончихина Е.А.	46
Бобрышева Н.П.	48, 73, 88, 97, 125	Восканян Л.А.	65
Богачев В.Н.	167, 252	Воткина Д.Е.	175, 280
Богданова Е.В.	168	Вчисло Н.В.	258
Богословский В.	275	Выприцкая А.И.	65
Боденко В.В.	344	Высотина А.Е.	281
Болатова Ж.	34	Газеева Д.Р.	277
Болгару К.А.	112	Галкина А.Н.	282
Болдаков В.А.	33	Галяметдинов Ю.Г.	324
Борзова А.В.	26, 36, 139	Ганина М.Д.	284
Борисевич С.С.	264	Гатилов Ю.В.	264
Борисенко Т.А.	37	Гераскевич А.В.	285

Герман Д.Ю.	286	Захаренко А.Л.	219
Германов С.С.	175	Зверева В.В.	186
Гладчук А.С.	355	Зиновьев А.Л.	228
Гойда А.И.	288	Зотов А.С.	58
Головин А.В.	350	Зубков М.О.	222
Головцова А.С.	263	Зубричева Д.В.	187
Голубев А.А.	176	Зыкова М.В.	345
Голубев П.Р.	178	Иванов А.А.	171, 254
Гоцко М.Д.	241	Иванова Е.А.	59
Гражданников Д.А.	309, 335	Иванова О.В.	259, 297
Григорьева А.Р.	289	Иванова С.С.	194, 207
Громов А.А.	19, 24	Ивлева Е.А.	184, 189
Громова М.А.	178	Изосимова К.М.	190
Грушевская С.Н.	39	Илларионов Г.А.	266
Гугкаева З.Т.	249	Ильина Е.А.	61, 81
Гулина Е.И.	351, 378	Исаев Д.Д.	84
Гуренкова А.А.	352	Ищенко Р.А.	298
Гуркин Н.В.	351, 378	Кажаева Н.М.	355
Гусева М.А.	353	Казанцев Я.В.	62
Гусельникова О.А.	280	Казачек Р.С.	299
Давыдов Д.В.	221	Кайдаш О.А.	346
Дамзина А.А.	290	Каймонов М.Р.	63
Дарьин Д.В.	163	Калашникова Ю.Н.	300
Дауренбек М.А.	47	Каменский М.А.	65
Демидова Н.Д.	48, 125	Кам Т.Ш.	64
Демьянов Я.В.	49	Канищева Е.А.	223
Дзик М.А.	50	Карелин В.А.	57, 85, 111, 120
Дзюба Г.Г.	140	Касанова А.Ж.	242
Дильман А.Д.	222	Кастюк М.Р.	67
Дмитриева Е.А.	77	Катаев Д.	249
Дмитриева О.С.	33, 72, 93	Кашурин Р.Р.	68
Дмитриев М.Г.	72, 93	Каюкова Л.А.	161
Доронин М.М.	218	Кильбай М.А.	255
Дударева М.О.	52	Кимбаев К.М-Ж.	193
Егоренко М.Ю.	292	Ким В.В.	302
Егорова М.А.	54	Ким И.Ю.	353
Егоров Е.С.	53	Ким С.В.	192
Егоров И.С.	129	Киселев А.Д.	86
Егошина А.В.	293	Киселёв А.Д.	70
Енизеркина А.Ю.	26, 36, 139	Кладова Ю.Г.	303
Ергалиева Э.М.	161	Ковалев И.В.	71
Еремина Ю.А.	182	Ковальская Е.С.	194, 207
Ерин Е.А.	328	Коврижина А.Р.	201
Ерин К.Д.	180, 242	Коголев Д.А.	196
Ермакова Е.А.	182	Козадаева М.П.	317
Ефимов В.А.	93	Козлов А.Ю.	356
Жаворонков Д.С.	56	Козубенко Ю.С.	358
Жасымбекова А.Р.	203, 208, 251	Кокорекин В.А.	222
Жданов А.П.	172	Колесников И.Е.	88
Жижин К.Ю.	172	Колобова А.А.	33, 72
Жмыхова М.В.	183	Колобова Е.Н.	286, 289
Журавлев Н.А.	57, 111	Колоколов Д.С.	73, 88, 97
Заболотных С.А.	294	Колчанов Д.С.	266
Заборская М.С.	184	Конон М.Ю.	74
Задорожная О.Ю.	42	Копанева К.О.	93
Зайцев Н.С.	295	Копотилова А.Е.	217
Зайчук Т.В.	116	Корженко К.С.	197
Замалтдинова А.Р.	33	Королюк Е.С.	359

Корчагина Д.В.	229	Михейлис А.В.	90
Котлярова А.А.	229	Михневич Е.И.	312
Крамаренко А.С.	198	Моисеева А.В.	313
Крапивин Г.Д.	223	Моисеева Е.Г.	156
Краснокутская Е.А.	180	Моисеенко Н.В.	92
Криницына Т.А.	200	Момотов В.Н.	328
Крисанова П.К.	246, 308	Мордвинова Е.Д.	166
Криштоп В.В.	266	Морозова Е.А.	229
Кроль И.М.	76	Морозова С.М.	266
Крюковский В.П.	305	Мостовщиков А.В.	19, 107, 129
Кузнецов А.А.	201	Мошкина Т.Н.	217
Кузнецов А.В.	77	Мощенков А.Д.	249
Куклина В.М.	306	Мулина О.М.	218
Кулакова А.Н.	202	Мункуев А.А.	219
Кульков М.Г.	306	Муравьева Ю.В.	27
Куприянов В.Н.	328	Мурасова О.В.	33, 93
Кутырев В.В.	225	Налетова А.В.	221
Кучур О.А.	266	Наливайко А.Ю.	24
Кыдыралы Б.Е.	203	Недосекин Р.А.	361
Лаврик О.И.	150, 219	Нехорошев С.В.	306, 349, 379
Лаптев И.В.	107, 129	Нечаев М.С.	167, 235, 252
Ларионов В.А.	204, 249, 261	Никитина А.С.	94
Левин В.В.	222	Никифорова К.А.	212
Леонов А.А.	79	Николаева О.О.	96
Леонов К.А.	259, 297, 340	Никонова В.Д.	97
Леончук С.С.	78	Новиков А.С.	315
Лещик А.В.	205	Новиков Н.В.	98
Логунова В.С.	148	Нуркенов О.А.	203, 208, 251
Лоскутова Л.Н.	307	Нурпейис Енлик	316
Люляев А.В.	194, 207	Обухова А.В.	362
Лютикова М.Н.	306	Осипов Д.В.	197, 234
Лялин Е.Д.	61, 81	Осмоловская О.М.	48, 73, 88, 97, 125
Магадова Л.А.	82, 246, 308	Осмоловский М.Г.	48, 73, 88, 97, 125
Мажитов А.С.	203, 208, 251	Острикова О.И.	364
Майоров Н.С.	209	Осянин В.А.	197, 234
Макарова С.В.	84	Очередько А.Н.	205
Маланина А.Н.	322	Очирова Д.А.	342
Малеев В.И.	204, 249, 261	Павельева А.А.	317
Малиновская М.Д.	42	Павлова А.В.	229
Малкин Д.Н.	246, 308	Павлова Е.В.	230
Мальшев М.С.	85	Павловский В.И.	150, 340
Малютин Л.Н.	70, 86	Павлюк С.Д.	99
Маматова А.М.	87	Пакриева Е.Г.	286
Мамедова В.Э.	369	Панкова А.Р.	318
Маношкина А.К.	309, 335	Панферова Л.И.	222
Маркарян А.А.	88	Паршаков Н.М.	223
Маркина Д.Б.	160	Паршин В.Д.	218
Маркова В.Е.	360, 366	Пасюков Д.В.	225
Мартемьянов Д.В.	121	Патз М.О.	101
Мартьянов О.Н.	264	Патласова С.Е.	320
Матвеевская В.В.	210	Передерин Ю.В.	214
Машукова Ю.А.	106, 122	Першина С.В.	102
Медведев М.А.	212	Песенкова Я.А.	321
Медянкина И.С.	89	Петрова Е.В.	189
Миронова И.А.	213	Петунин П.В.	280
Михайлова М.А.	266	Петухова Д.Е.	103
Михайлов Н.К.	214	Петухов Д.В.	226
Михеева В.Ю.	311	Пешков А.А.	163

Пимерзин Ал.А.	126	Сивкова В.А.	33, 139
Пластинина К.А.	322	Сидорова З.С.	120
Плеханов М.С.	61	Сидоров Н.В.	128
Погляд С.С.	33, 93	Силин М.А.	246
Погляд С.С.	72	Синько Н.С.	121
Погосян Н.Г.	323	Ситко А.В.	106, 122
Подрезова Е.В.	213	Скирдин К.В.	124
Полетыкина Е.Я.	228	Смирнова К.С.	59
Полянский В.А.	52	Смольяков А.Ф.	249
Пономарева М.А.	106, 122	Смороков А.А.	41
Пономарева Ю.А.	43	Собенина Л.Н.	241
Пономарев К.Ю.	229	Соколова А.С.	166
Попова В.А.	307	Солиев С.Б.	247
Попова Л.М.	250	Соломоненко А.Н.	325
Попова С.А.	230	Солоненко А.П.	140
Порхоменко С.А.	365	Старовойтова О.А.	247
Постников П.С.	238	Степченко В.А.	327
Потапенко А.А.	360, 366	Стефанцев А.А.	82
Потапов А.С.	210	Стогний М.Ю.	168
Потешкина К.А.	282	Столетова Н.В.	249
Примерова О.В.	231	Строганова Т.А.	223
Приходько Ю.С.	107, 129	Стукалова М.П.	250
Путинцева А.А.	108	Ступникова А.С.	231
Путинцева К.А.	109	Суслов Е.В.	219, 229
Пухнярская Д.С.	367	Сыртанов М.С.	107
Распутин И.В.	57, 111	Сычева Е.С.	160
Растрепяева Д.А.	232	Сюккалова Е.А.	48, 125
Ращепкина Д.А.	197, 234	Тарасова Л.В.	148
Регер А.А.	112	Тимошкина В.В.	126
Ржевский С.А.	167, 235, 252	Титов Р.А.	128
Ровкина К.И.	346, 369	Тихова В.Д.	187
Рожков А.В.	183, 237	Тихонова Д.Е.	328
Рожникова Т.В.	342	Тихонова М.А.	284
Романенкова Н.А.	96	Ткачев А.В.	187
Романенко Е.В.	238	Тлеухор Д.С.	208
Рудых И.И.	113	Токмакова Д.Г.	107, 129
Рыбакова А.И.	324	Толеш А.М.	251
Рыбаченко А.Ю.	115	Толмачева Е.В.	353
Сабутова А.Б.	370	Толстикова Т.Г.	229
Савельева Т.Ф.	204, 249, 261	Томилин С.В.	72
Савенкова А.И.	371	Топчий М.А.	167, 235, 252
Савченко Е.Ю.	353	Тоукач Ф.В.	22, 151
Садецкая А.В.	48, 125	Точилин Н.В.	126
Салахутдинов Н.Ф.	150, 153, 166, 219, 229, 264	Трусова М.Е.	238
Салахутдинов Р.Р.	239	Трухан С.Н.	264
Салий И.В.	241	Тулупов А.Е.	254
Саломатова А.В.	325	Турченко В.А.	269, 329
Санжиев А.Н.	180, 242	Тусипхан А.	255
Саутина Н.В.	324	Тхет Наинг Мьинт	130, 131
Сафронов В.А.	243	Тычинская М.С.	133
Северенкова В.В.	117	Тянах С.	255
Северенков И.А.	116	Умирбекова Ж.Т.	336
Семакова О.Г.	96	Усатова Д.Э.	279
Семенова В.И.	118	Усолецца И.О.	214
Семёнов О.В.	196	Устименко Ю.П.	256
Сергун И.Г.	76	Устюгова Е.В.	116
Серебреников Д.В.	244	Уфандеев А.А.	345
Сиваев И.Б.	168	Фазлетдинов Т.Р.	134

Федоров А.Н.	250	Шакимова А.М.	142
Федоров А.Т.	138	Шакирова А.А.	331
Федосеева В.Г.	258	Шалунц Л.В.	333
Филатов А.А.	82, 246	Шамилов Р.Р.	324
Филимоненко А.В.	34	Шачнева К.С.	334
Филоненко А.А.	330	Шевелин П.Ю.	276
Фомкина А.С.	73	Шевченко А.Е.	140
Фролов Г.А.	259	Шевченко О.С.	379
Хамдеев М.И.	33	Шепеленко К.Е.	225, 247
Хан Е.А.	372	Шидгинов З.А.	82
Хан Тао Ко	130	Шишков П.В.	143
Харитонов Д.В.	117, 133	Шишко Ю.О.	309, 335
Харитонов Ю.В.	157, 178	Шишликова М.А.	209
Хафизова А.Р.	44	Шнайдемиллер А.А.	144
Хлебников А.И.	201	Штрыкова В.В.	263
Хлыновская А.А.	374	Шубина Е.С.	202
Хныкин П.А.	135	Шушпанова М.Е.	146
Храмцова Е.Е.	260	Щербаков Д.Н.	153, 166
Храпов Д.	317	Щербаков Н.В.	265
Хромова О.В.	261	Щуркина М.А.	266
Хрусталёв В.Н.	202	Эльтерман В.А.	276
Хтет Паинг Аунг	131	Юдинцев С.В.	126
Худякова Е.В.	263	Юсупова А.Д.	336
Худяков А.П.	137	Яковлев К.А.	147
Хусаинова Л.И.	239	Якупова С.М.	277
Хусаинов И.Н.	43	Якупова Э.Н.	338
Цзин Ли	79	Яндаев Д.М.	33, 72, 93
Цыганкова А.Р.	268	Яровая О.И.	153, 166, 264
Цыганкова А.С.	375	Ярулина Е.А.	148
Чепанова А.А.	219	Ait Bouabdallah Imane	155
Черемисина О.В.	138	Carabineiro S.A.C.	286, 289
Черненко А.Ю.	225	Dhahoua Karima	155
Черникова Д.А.	361	Dr Adjal Fatima	155
Чернова А.П.	352, 367, 371	Mäki-Arvela P.	289
Черноокая Е.В.	26, 36, 139	Marais F.	24
Чернышов В.В.	264	Murzin D.Yu.	289
Чиканова Е.С.	140	Potgieter J.H.	24
Чиряпкин А.С.	377	Prati L.	286
Чукичева И.Ю.	230	Sigalas I.	24
Шабанова Ю.В.	351, 378	Villa A.	286
Шагиева А.С.	213	Whitefield D.	24

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Том 1

Материалы

XXII Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 125-летию со дня основания
Томского политехнического университета

Редактор *Е.М. Юрьев*
Компьютерная верстка *В.В. Жуков*
Дизайн обложки *М.В. Киргина*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 11.05.2021. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 44,90. Уч.-изд. л. 40,61.
Заказ 86-21. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ



ГАЛАХИМ

+7 (495) 151-01-50
mailbox@galachem.su
www.galachem.su

Все для Вашей Лаборатории
Надежность. Сервис. Качество.

- аналитические приборы
- лабораторное оборудование
- все для хроматографии
- лабораторное стекло
- химические реактивы
- проточные реакторы
- фотореакторы
- электросинтез
- мебель

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ТОМ 1

ХХТ-2021

17–20 мая 2021 года, г. Томск

ISBN 978-5-4387-0995-4



9 785438 170995 4