МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

X Международная научная конференция студентов,
аспирантов и молодых ученых

“ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОСТИ”

г. Донецк, 19 – 21 мая 2026 г.

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ КОНФЕРЕНЦИИ



Донецк
2026

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*X Международная научная конференция студентов,
аспирантов и молодых ученых*

“ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОСТИ”

г. Донецк, 19 – 21 мая 2026 г.

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ КОНФЕРЕНЦИИ

Электронное издание

Донецк
2026

ББК Г.я 43
УДК 54

Редакционная коллегия

С. Г. Бахтин (ответственный редактор), Н. Д. Щепина, Е. М. Кравченко (ответственный секретарь), А. С. Алемасова, Н. И. Белая, О. В. Баранова, Н. В. Яблочкова

Химические проблемы современности 2026: Сборник материалов X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / Редколлегия: С.Г. Бахтин (отв. ред.) и др. – Донецк: ФГБОУ ВО «ДонГУ», 2026. – 373 с.

С 19 по 21 мая 2026 г. на химическом факультете Донецкого государственного университета состоялась X Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых “Химические проблемы современности”. В сборнике опубликованы результаты научных исследований, которые затрагивают важнейшие аспекты аналитической, неорганической, физической, органической химии, биохимии, химической технологии и методики преподавания химии.

Ответственность за содержание материалов, аутентичность цитат, правильность фактов и ссылок несут авторы статей.

Рекомендовано к изданию Ученым советом ФГБОУ ВО «ДонГУ»,
протокол № 12 от 05.06.2026.

© Донецкий государственный университет, 2026 г.
© Коллектив авторов, 2026 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Секция «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» 13

Сравнение методов определения ртути в лекарственных средствах *Белявская В.Г., Петров Д.В., Гришин М.А., Рокун А.Н.* 13

Синтез наночастиц серебра с использованием экстракта ромашки аптечной *Бредихина Д. В., Кучменко Т.А.* 14

Оценка возможности применения нового способа обработки многомерных данных единичного газового сенсора для мониторинга гидратирования кожи рук *Горбач М. А., Кучменко Т. А.*. 18

Оценка сорбционных свойств микрофаз азолотриазинов и модифицированных квантовых точек CdS в хитозане *Дроздова Е.В., Вандышев Д.Ю., Кучменко Т.А.* 22

Пьезокварцевые сенсоры для оценки миграции летучих соединений из полимерной упаковки *Дубачева А. В., Кочетова Ж. Ю.*..... 26

Выбор функции для определения палладия (II) в фазе сорбента с использованием колориметрии цифрового изображения *Евсеева Т. С., Кузнецова К. Я., Петрова Ю. С.* 30

Аминокислотный состав и оценка качества белка макроводорослей с побережья японского моря *Епифанцева В.Э., Альфа К., Соколова Л.И.*. ... 33

Количественное определение селена в биологически активных добавках методом спектрофотометрии *Жукова Л.Д., Толкачева Л.Н.*..... 34

Возможность применения односенсорного газоанализатора для измерения летучего профиля пота *Король Е.А., Кучменко Т.А.* 37

Определение летучих карбонильных соединений методом ВЭЖХ в отходах рыбной продукции *Крюк Д. Р., Соколова Л. И.*..... 41

Оценка применимости хроматографических констант Рошнайдера и Мак-Рейнольдса для метода пьезокварцевого микровзвешивания *КуксоваА.И., Кучменко Т.А.* 45

Оценка влияния полиморфизма соединений чувствительного слоя пьезосенсоров на их сорбционные свойства *Левченко В. А., Шуба А. А.* .. 48

Химический состав энергетических напитков и их влияние на организм человека *Майборода В. О., Попова Н. К.*..... 50

Оценка влияния условий и времени эксплуатации на сорбционные свойства покрытий пьезосенсоров на основе глубоких эвтектических растворителей холина *Мащенко К.Ю., Шуба А.А.* 53

Применение химических сенсоров для решения задач саливадиагностики *Недикова Д.О., Кучменко Т.А.* 55

Количественное определение индометацина в лекарственных препаратах *Никитин С.А.* 59

Синхронное исследование качества воды в тверских реках и озерах *Павлов И.Е., Ковалев М.В., Липкина Е.А., Крюков Т.В., Никольский В.М*... 60

Тест-определение свинца в сточных водах *Ревенко И.Е., Щепина Н.Д.*.... 63

Оценка эффективности извлечения антибиотиков из крови *Соколова Л. И., Шека Е. А.* 64

Определение гуминовых кислот в присутствии катионов натрия, кальция и меди *Суряднова А. С., Бондарева Л. П.*..... 65

Выбор оптимального элюента для разделения благородных металлов после сорбции на поливинилимидазоле, сшитом тетраметилендибромидом, в динамическом режиме *Торрес Д.Ф., Кузнецова К.Я., Петрова Ю.С., Пестов А.В.* 67

Оценка стабильности сенсорных систем на основе квантовых точек для неинвазивной диагностики по летучему метаболому *Хмелевская Т.Н., Кучменко Т.А., Серегин Е.С.*..... 69

Синтез и исследование свойств нового магнитного сорбента на основе ценосфер и магнетита *Шаповалов П.А., Суханов П.Т., Губин А.С.*..... 72

Секция «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»..... 73

Sb^{3+}-Induced Self-Trapped Excitons and Symmetry-Driven Emission in Indium Halide Perovskites *Shuilong Kang, Qingqing He, Yueqi Shen, Prof. Dr. Weihua Ning, Prof. Dr. Yuan Fang*..... 73

Сравнительный термогравиметрический анализ растительного сырья и обоснование оптимальных температур пиролиза для получения адсорбционных материалов *Авакян П.Э., Медведева Е. С.* 75

Особенности фазообразования в ниобатовольфраматах редкоземельных элементов Ln_3NbWO_{10} *Вакуленко Д.Е., Мусорина М.А., Чебышев К.А.* 80

Изоморфные замещения молибдена в структуре флюоритоподобного молибдата $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ *Вермияш В. П., Сидоренко А. О., Чебышев К. А.* ... 82

О синтезе изополивольфраматов трехзарядных катионов d- и f-элементов в водной и водно-диметилформамидной средах *Галимулина И.О., Важинская Д.А., Белоусова Е.Е.* 84

Изучение изоморфного замещения бария на лантан в структуре $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ *Гаркуша Д.И., Чебышев К.А., Бережная Т.С.* 86

Тройной вольфрамат $NaSrY(WO_4)_3$ со структурой шеелита – перспективная матрица для получения люминесцентных материалов *Гвозденко А.А., Чебышев К.А., Бережная Т.С.*..... 88

Высокоэнтропийные перовскиты PSMNTT (M = In, Fe): тройная сверхструктура и переход R3m *Грапенко О. Ю., Шептун И. Г., Тер-Оганесян Н. В.* 91

Синтез ферритов на основе $Fe_2(SO_4)_3$ методом твердофазного обмена *Громенко В.О., Светлаков О.Ю., Шаповалов В.В.* 95

Исследование строения и противоопухолевой активности *in vitro* и *in silico* комплексов Cu(II) с *бис*-бензоксазолилгидразонами дикарбонильных соединений *Домченков А.Д., Туполова Ю.П., Попов Л.Д., Четверикова В.А., Щербаков И.Н.* 98

Особенности фазообразования и распределения катионов в высокоэнтропийных твердых растворах $(1-x)LiFe_5O_8–(x)LiZn_{2.5}Ti_{2.5}O_8$ *Заболотный А. А., Тер-Оганесян Н. В.* 100

Сравнение адсорбционной способности биогулей из продуктов обработки орехов по отношению к катионам свинца (II) в водных растворах *Мельникова М.В., Авакян П.Э., Медведева Е.С.* 103

Синтез и анализ комплексов цефуроксима с алюминием, галлием *Миронова С.В., Минина М.В.* 106

Особенности микроструктуры алюмо-марганцевой шпинели при различной температуре отжига *Моряков В.В., Громенко В.О.* 109

Реакция Этара для синтеза кремнийорганического альдегида *Перваков К.А., Шапкин Н.П., Федорец А.Н., Юдников Е.А., Шурыгин А.В.* 113

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе $NiSO_4$-$SnSO_4$-Na_2O_2 *Светлаков О.Ю., Шавшина А.Н., Боднарюк С.* 115

Изоморфное замещение свинца стронцием в структуре силикато-ванадата *Рудыченко А.О., Яблочкова Н.В., Игнатов А.В.* 118

Исследование фазообразования в системе $Pr_6O_{11} – V_2O_5$ *Фондиков М.Е., Щеглов Н.Е., Гаркуша Д.И., Синчилова И.С., Бережная Т.С., Чебышев К.А.* 119

Гетеровалентное замещение празеодима на Cd и Pb в $Pr_{5-x}MexMo_3O_{16+\delta}$ *Хавалджи Р.А., Сидоренко А.О., Чебышев К.А.* 120

Изучение фазообразования в системе Pr_6O_{11}- Ta_2O_5 *Шайдоров А.Д., Колесникова Н.М., Бережная Т.С., Щеглов Н. Е., Чебышев К.А.* 122

От средне- к высокоэнтропийным свинцовым перовскитам PFINT и PFINTT: структура и диэлектрические свойства *Шептун И. Г., Грапенко О. Ю., Тер-Оганесян Н. В.* 123

Синтез и исследование люминесцентных свойств тройных молибдатов, со структурой шеелита, активированных тербием *Шумеева Д.Ю., Бережная Т.С., Гвозденко А.А., Березовская Д.Ю., Щуринов Я.С., Чебышев К.А.* 126

Секция «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И БИОХИМИЯ» 127

Highly diastereoselective synthesis of functionalized benzocyclotrimer *Dastan, A.* 127

Synthesis of new sulfur-containing derivatives of dibazole *Pshennikov B.R., Danabek S.A., Ten A.Yu.* 130

Количественное определение лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз в растительной биомассе методом НПВО ИК-спектроскопии с применением математически смоделированных градуировочных зависимостей *Асфандеев А.Ю., Перепеленко Е.А., Кострюков С.Г.* 132

Синтез и исследование свойств ацилпентаэритритов *Богданова Е.М.* 136

Биологическая активность производных 2-амино-4Н-пирана *Гаврик С.С., Дяченко И.В.* 138

Синтез и оценка биологической активности новых 3-амино-4-арил-6-оксо-4,5,6,7-тетрагидротиено[2,3-b] пиридинов по реакции Торпа–Циглера *Даус Е. С., Цымбал Т. Л., Хомякова А. А., Хагур Т. Р., Абрамова А. Е., Дахно П. Г.*, *Левченко А. Г.*, *Попов Ф. А., Доценко В. В.* 141

Окисление производных цианотиоацетамида диоксандибромидом: строение и биологическая активность продуктов *in silico Дахно П.Г., Лихоман А.Е., В.В. Доценко.* 143

Получение 6-(3-нитрофенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ила на основе 3-нитробензальдегида *Девятова С. А., Егорова И. Ю.* 145

Синтез и биологическая активность некоторых конденсированных гетероциклов, содержащих ксантеновый фрагмент, на основе о-гидроксизамещенных ароматических альдегидов *Добрицкая Ю. Ю., Дяченко И. В.* 147

Синтез конденсированных гетероциклических систем, содержащих фрагмент 1,2,3-триазина *Ермакова Е. А., Беспалов А. В., Доценко В. В.* ... 151

Окисление аминофенолов в присутствии грибной лакказы и растительной пероксидазы *Зинченко О.А., Кравченко Е. М.* 152

Многокомпонентный синтез *бис*-тетрагидроизохинолинов *Калюжная А.А., Сукач С.М.* 155

Новые композиты органических фосфонатов *Капар Б. Е., Жарқынбек Т. Е., Тюсюпова Б. Б., Ю В. К.* 157

Новый способ получения ароматических иминов окислительным сочетанием ароилацетонитрилов с о-анизидином действием оксида селена (IV) *Кучешов М. А., Качанов А. В., Слабко О. Ю.* 160

Синтез новых бис(3-цианопирид-2-ил)дисульфидов и 1,2,4-тиадиазолов *Лихоман А.Е., Дахно П.Г., В.В. Доценко* 162

Эффективность растительных пероксидаз для снижения концентрации фенола в воде *Макурина О.В., Кравченко Е. М., Баранова О. В.* 164

Определение содержания и влияния протеина в комбикорме на рост и развитие форели *Мамочкина Е.Д., Веролайнен Н.В.* 167

Оптимизация многофункциональных растворов для контактных линз путем подбора эффективных ПАВ *Немытышева И. А., Веролайнен Н.В.* 169

Синтез и свойства тиоцианатоацетамидов, содержащих тиено[2,3-b]хинолиновый фрагмент *Новак В.В., Киндоп В.К., Доценко В.В.* 172

Определение pH-оптимума препарата пероксидазы, полученного из капусты белокочанной *Решетова Е. В., Коротких Л. П., Кравченко Е. М.* 174

Особенности взаимодействия гуминовых кислот с сорбитолом *Рогатко М.И., Хилько С.Л., Семенова Р.Г., Макарова Р.А., Скрипкина Т.С., Ломовский И.О.*..... 176

Количественный анализ антоцианов и флавоноидов в траве Многоколосника фенхельного *Сошилов И. А., Романова Л.А.* 178

Квантово-химические исследования прочности С-О связи производных фенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина *Съедин Д.В., Дорошкевич В.С.* 180

In silico исследование биологической активности тиосемикарбазонов на основе спиропиранов ряда 3,3-диметил [2H-1-безопиран-2,1-[2]-оксаиндана] *Тимохина М. В., Зантман А. А* 181

Экспресс-определение содержания метокси- и гидроксиэтокси-групп в гидроксиэтилметилцеллюлозе методом ИК-Фурье-спектроскопии с применением регрессионного анализа *Файзрахманов Ш.А., Кострюков С.Г.* 183

Ароматизаторы на основе сложных эфиров и их применение в пищевой промышленности *Филиппская Д.Д., Сибирцева И.А., Ищенко А.В.* 187

Построение макроциклических азотсодержащих систем на основе кетокислот гетероциклов *Харанеко А.О., Харанеко О.И.*..... 190

Реакции гетероциклизации на основе цианотиоацетамида и аминометилиденовых производных кислоты Мельдрума *Хомякова А. Ю., Русских А. А., Доценко В. В.*..... 194

Исследование взаимной растворимости в системе «эпоксидная смола – изопропиловый спирт» *Шавшина А.Н., Афанасьев В.В., Пересадченко А.Н., Алехов Ю.А.* 195

Новые молекулярные гибриды индолин-2-она и пирано[3,2-b]пирана: синтез через функционализацию α-тиоцианатоацетофенона и хлоркойевой кислоты *Шраменко В.В., Беспалов А. В. Доценко В.В.* 199

Секция «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» 201

Синтез, термическая стабильность и квантово-химические расчеты N-алкилпиридиниевых дибромдихлоркадматных ионных жидкостей *Арефьев А.А.* 201

Влияние состава подвижной фазы на сорбцию гидразидо-адамантановых производных хинолина в условиях ОФ ВЭЖХ *Голенко А. М., Курбатова С. В.* 205

Фазовая диаграмма системы GdF_3 - Gd_2Se_3 *Григорченко В.М., Юрьев И.О., Нестерова Н.В., Андреев О. В.* 207

Формирование эпоксидно-кремнеземных композитов и покрытий золь-гель методом *Дудар Д. Е., Лыга Р. И., Глазунова В. А., Беличко Д. Р.* 209

Эпоксидно-кремнеземные композиты: моделирование формирования, синтез и свойства *Душенко В. В., Лыга Р. И., Михальчук В. М., Радченко Д. Э.* 211

Влияние диоксида циркония на структуру и свойства эпоксидно-аминных композитов *Загреба В. А., Лыга Р. И., Михальчук В. М., Мальцева Н. А.* . 213

Gd- и Eu-замещённые твёрдые растворы на основе $BiVO_4$, полученные методом соосаждения: структура, транспортные и фотокаталитические свойства *Захаров Е.О., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Крылов А.А.* 215

Влияние положения оксадиазольного заместителя на хроматографическое поведение производных хинолина *Капитонов А.В., Курбатова С. В.* 219

Электропроводность растворов железосодержащих ионных жидкостей на основе солей 1-алкилпиридиния в ацетоне *Кафтанов А. Д.* 222

Прогностическая модель скрининга антирадикального синергического эффекта фенольно-сахаридных композиций *Качалова Е.А., Белая Н.И.,, Белый А.В.* 226

Окислительно-восстановительные реакции через призму кислотности-основности: редокс-теория кислот и оснований *Киржиманов А. В., Кострюков С. Г.* 229

От хаоса данных к механизму: программный код для квантово-химического анализа без рутины *Коваль Г. Д., Гогильчин А. С., Краснякова Т.В. Митченко С. А.* 233

Комплексообразование и антирадикальные эффекты синергизма в бинарных композициях кверцетина с олиго- и полисахаридами *Конайленко В.А.*, *Белая Н.И., Белый А.В., Козенко И.А.*..... 236

Противокоррозионные композиции, модифицированные порошком цинка для защиты углеродистой стали *Курьято В.А., Князева Л.Г., Дорохов А.В., Курьято Н.А.*..... 240

Эпоксидные композиты аминного отверждения, наполненные материалами из геотермальных месторождений *Лыга В. Ю.*, *Михальчук В. М., Лыга Р. И., Сергеева А. В.*..... 244

Фотокаталитические свойства композиционных материалов на основе серебросодержащих титанатов калия *Максимова Л.А., Бредихина Т.А., Третьяченко Е.В., Саунина С.И*. 246

Квантово-химическое исследование магнитного поведения гексакоординированных комплексов Co (II) на основе бис-гетарилгидразонов аценафтенхинона *Мелихов М.В., Тикиджи М.В., Туполова Ю.П., Щербаков И.Н.* 249

Антирадикальная активность галлотанинов листьев *Cotinus coggygria*, полученных мацерацией в бескислородной среде *Михайлова Н.В., Белая Н.И., Белый А.В., Передерий А.Р.*..... 251

Эпоксидно-неорганические композиты, содержащие оксиды кремния и титана *Потапова Э. О.*, *Лыга Р. И.*, *Михальчук В. М.*, *Мальцева Н. А.*, *Верескун А. Д.*..... 255

Электрохимическое поведение никелевого супергидрофобного покрытия на стали в сероводородсодержащих средах *Родионова Л.Д., Дьяков А.А., Горлов Д.А., Ломакина И.А., Айдемирова Ф.А.* 257

Квантово-химическое моделирование каталитического гидрохлорирования ацетилена на изолированных хлоридных комплексах палладия *Сафронов А. Г., Гогильчин А. С., Краснякова Т. В., Митченко С. А.*..... 261

Влияние ингибиторов имидазолинового ряда на эффективность подавления сероводородной коррозии в минерализованных пластовых водах *Семенюк Т.В.* 263

Структура, гидратация, общая электропроводность индата бария $Ba_2In_2O_5$ при замещении In-позиций на элементы IVA группы ПС *Симонова Т.Д., Алябышева И.В., Кочетова Н.А.* 265

Электрохимический импеданс $La_{1.5}Pr_{0.5}Ni_{0.4}Cu_{0.6}O_{4+\delta}$ при катодной/анодной поляризации *Суханов К. С., Гилев А. Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.,*.... 268

Катализ иодидами платины (II) кросс-сочетания *(E)*-1-(2-иодэтенил)-4-метилбензола с метилиодидом *Топалова С. Н., Гогильчин А. С., Никитенко Д.В., Краснякова Т.В., Митченко С. А.* 272

Применение микрогравиметрии для установления коэффициентов сорбции паров воды на наноструктурированных сорбентах *Узбеков Э.З, Кучменко Т.А.* 273

Исследование свойств пленочных композитов на основе полисахаридов с применением фитодобавок *Чалая А. В., Крюк Т. В.*, *Егорова К. Ю., Труш Е. Н.* 277

Особенности термического поведения серебросодержащей пасты при нагревании в инертной и окислительной атмосферах *Черноярова А.О., Кострюков С.Г., Нищев К.Н., Новопольцев М.И., Пыненков А.А.* 278

Новые комплексы Ln(III) с 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон-1-моноксимом *Черняева Е.О., Казачкова В.И.*, *Щербаков И.Н., Любченко С.Н.* 282

Дилатационные реологические характеристики смесей солей гуминовых кислот с цетилтриметиламмоний бромидом *Шелест В.С., Хилько С.Л.* .. 284

Синтез модельных полистирольных микро- и наночастиц *Штро Е. Т., Кудрин Ф.А., Костикова А. К., Исаков В. А.* 286

Секция «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»..... 290

Pathway-Dependent Chirality Expression in Covalent Organic Frameworks Enabled by Ultrasound-Driven Assembly *Zeming Wang, Yafei Shi, Xiang Hu, Yuhan Wei, Prof. Dr. Guang Lu, Prof. Dr. Oleksandr Ivasenko, Prof. Dr. Yuan Fang*..... 290

Разработка методики получения косметического средства на основе жирных кислот, выделенных из соапстока – отхода маслоэкстракционного производства *Блинова Е. С., Функ Т.В., Чепрасова М.Ю.* 292

Комплексное исследование составов на основе перхлората аммония и оценка их влияния на механические свойства высокопрочных бетонов *Волошина Д.Т., Амир Ж.А.* 296

Применение полимерных материалов в условиях нефтегазовой среды *Гапоненко Т. А., Ленартович Л. А.* 304

Влияние добавок KOH и сульфосалициловой кислоты на электрофизические свойства полититаната калия *Завитаева Д. Д., Макарова А.Д., Гоффман В. Г.* 306

СФХ-анализ субстанции рацемизированного напроксена на силикагелевом сорбенте, модифицированном хиральным селектором на основе целлюлозы *Калинушкин М.В., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г.* 310

Влияние фазового состава магнезиальной связки на эксплуатационные характеристики абразивного инструмента *Козловская А. Е., Лукаш Е. В.* 314

Исследование сорбции ионов металлов из высокоминерализованных водных растворов модифицированными антрацитами *Лозинский Е.Н., Назаренко Д.Г., Зеленский М.Ю., Лозинский Н.С.* 316

La-содержащие промоторы для эффективных катализаторов конверсии метана в синтез-газ *Любакин А.С., Смоленов А.Е., Попова Ю.В., Карасева И.Н.* 320

Низкотемпературные твёрдые электролиты: ионная проводимость, структурные типы и перспективы применения *Макарова А.Д., Гоффман В.Г.* 321

Анализ хирального разделения рацемической смеси ибупрофена, растворенного в метаноле, с применением динамических модификаторов методом СФХ *Михалев С.С., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., Сорокин И.А.* 325

Получение сплава Fe-Mo гальваническим методом *Морозов А.А., Ченцова Е.В.* 329

Исследование влияния температуры и давления на сверхкритическое флюидное разделение рацемической смеси кеторолака *Орсина А.Е., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г.*. 332

Разложение фосфорита Каратау пониженной нормой фосфорной кислоты *Савицкая В.С., Шатило В.И.* 336

Разработка новых бислойных пленок на основе полисахаридов *Труш Е. Н., Крюк Т. В., Чалая А. В., Егорова К. Ю., Заболотный А. А.* 339

Обзор современных инновационных смазочных масел и поиск новых термостабильных масляных систем *Тюгашова Ю.М., Григорьева П.В., Смоляков Р.А., Попова Ю.В., Карасева И.Н.* 341

Исследование хирального разделения ацетонитрильных растворов кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии *Усмони А.Ш., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., Сорокин И.А.* 344

Функциональные композиционные материалы из отходов полистирола с тиоцианатами меди *Хикматуллин В.Н., Растегаев О. Ю.* 348

Влияние антифогов на прочность сварного шва полимерных пленок *Цепа Е.В., Асташкевич Е.В., Ленартович Л.А.* 351

Влияние основных динамических модификаторов на хиральное разделение энантиомеров кетопрофена методом СФХ *Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., Сорокин И.А.* 352

Влияние минералогического состава отсевов известняка на свойства извести *Шайпак М.В., Шалухо Н.М., Лукаш Е.В.* 356

Перспективы использования катализаторов на основе лантана в условиях процесса парциального окисления метана *Шипилов Э.А, Чучлова П.А., Попова Ю.В., Карасева И.Н.* 358

Секция «КОМПЬЮТЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ ПРЕПОДАВАНИЯ В ХИМИИ» 360

О создании массового открытого онлайн-курса «Современные образовательные технологии в химии» на платформе LMS Moodle *Абрамова А. Е. Чепрасова М. Ю., Функ Т. В.* 360

INVENTORUS: платформа с интегрированным ИИ-ассистентом для создания персонализированного аналитического отчета *Бутарев В.Е., Викулова М.А., Завгородняя Г.В.* 362

Метапредметные связи при изучении химии и истории в условиях средней школы *Лысенко А. Д., Пшеничная В. Н., Резник В. И., Яковишин Л. А.* 366

Повышение мотивации к изучению химии и биологии в 8 классе в рамках внеучебной деятельности *Малых Л.С., Голуб Е.Е., Шишигин А.С.* 367

Использование знаний о химическом составе стоматологических препаратов и материалов на уроках химии в общеобразовательных организациях *Назарова Ю. Д., Козлова Т.Л.* 371

Секция «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

УДК 615.07:543.4

Сравнение методов определения ртути в лекарственных средствах

Белявская В.Г., студент 5 курса специалитета,
Петров Д.В., Гришин М.А., Рокун А.Н., канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия
E-mail: lbelyav04@mail.ru

Нормирование качества лекарственных препаратов по содержанию ртути регламентируется требованиями национальных фармакопей. В соответствии с требованиями Государственной фармакопеи Российской Федерации (ГФ РФ), Фармакопеи Евразийского экономического союза, Европейской фармакопеи ПДК ртути в лекарственных препаратах составляет 0,1 мг/кг, Фармакопеи КНР – 0,2 мг/кг. Фармакопея США регламентирует ПДК общей ртути 1 мг/кг, метилртути – 0,2 мг/кг.

В ГФ РФ включены экстракционно-фотометрическое определение ртути с дитизоном и атомно-абсорбционное определение методом «холодного пара», основанное на кислотной минерализации пробы, восстановлении образовавшихся катионов ртути до атомарного состояния раствором восстановителя и последующем определении паров металлической ртути в аналитической кювете анализатора.

В настоящее время для определения ртути в анализе объектов широко применяется современный метод атомно-абсорбционной спектрометрии на основе эффекта Зеемана, который предлагает прямое определение ртути и основан на переводе содержащейся в пробе ртути в состояние атомного пара в процессе термодеструкции пробы при контролируемой температуре, переносе ее потоком воздуха в нагреваемую аналитическую кювету анализатора и измерении атомного поглощения при резонансной длине волны 253,7 нм с коррекцией неселективного поглощения на основе эффекта Зеемана. Данный метод пока на включен в ГФ РФ. В связи с этим в представленной работе проведена валидация методики определения ртути в лекарственных препаратах методом атомно-абсорбционной спектрометрии на основе эффекта Зеемана. Определены метрологические характеристики методики: диапазон применения (аналитическая область) методики, линейность, прецизионность, повторяемость. Доказана правильность полученных результатов. Исследования проводили на лекарственных препаратах, назначенных врачами для лечения сотрудников факультета. В 20 % исследованных препаратов найдено повышенное содержание ртути (0,12-0,32 мг/кг), в 13 % образцов – на уровне ПДК (0,1 мг/кг), 67 % проб соответствовали качеству по уровню содержания ртути.

УДК 544.77

Синтез наночастиц серебра с использованием экстракта ромашки аптечной

Бредихина Д. В., Кучменко Т.А., д-р хим. наук, проф.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия
E-mail: dianabredihin@yandex.ru

В настоящее время всё большее внимание уделяется экологически безопасным и экономически целесообразным способам получения металлических наночастиц. Особый интерес представляют наночастицы серебра, обладающие выраженными антимикробными и оптическими свойствами, что определяет перспективность их применения в медицине, аналитической химии, сенсорных системах и функциональных материалах. В качестве альтернативы традиционным химическим методам синтеза рассматривается фитосинтез с использованием растительных экстрактов, содержащих природные восстановители и стабилизаторы [1, 2].

Целью работы являлся синтез наночастиц серебра с использованием экстракта ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla*) и подтверждение образования коллоидной системы методами спектрофотометрии и микроскопии.

Экстракт ромашки аптечной выбран как доступный растительный объект, содержащий биологически активные вещества, в том числе флавоноиды и другие соединения фенольной природы, способные восстанавливать ионы серебра до металлического состояния [1]. Такие компоненты не только участвуют в восстановлении Ag^+ до Ag^0, но и могут выполнять функцию природных стабилизаторов формирующихся наночастиц. Благодаря этому «зелёный» синтез отличается простотой, мягкими условиями проведения и сниженной нагрузкой на окружающую среду по сравнению с традиционными способами получения AgNP [2, 3].

Растительный экстракт готовили из сухих соцветий ромашки аптечной. Предварительно сырьё измельчали и просеивали через лабораторное сито с размером ячеек 0,09 мм. Навеску растительного порошка массой 0,04 г помещали в 10 мл дистиллированной воды, после чего смесь нагревали до 80 ˚С и выдерживали 20 мин при постоянном перемешивании со скоростью 1200 об/мин. Полученный экстракт охлаждали до комнатной температуры, центрифугировали в течение 20 мин при 4000 об/мин и отделяли надосадочную жидкость.

Фитосинтез наночастиц серебра проводили взаимодействием 5 мл раствора нитрата серебра концентрации 0,014 моль/л с 1 мл приготовленного растительного экстракта. Раствор $AgNO_3$ предварительно нагревали до 70 ˚С, затем добавляли экстракт и выдерживали реакционную

смесь 5 мин при той же температуре и интенсивном перемешивании. В ходе процесса фиксировали визуальные изменения окраски. Образование наночастиц сопровождалось переходом окраски от слабо выраженной к тёмно-коричневой, что является характерным признаком восстановления ионов серебра и формирования коллоидной системы [4].

Для подтверждения образования наночастиц серебра использовали спектрофотометрический метод. Спектры поглощения регистрировали на приборе Unico-2100 в диапазоне 330–560 нм. Сначала определяли спектр исходного экстракта ромашки, разбавленного водой в 10 раз. Для него максимум поглощения наблюдался при 340 нм, что согласуется с присутствием флавонов и флавонолов, характерных для растительных экстрактов [5]. Далее исследовали полученный коллоидный раствор после разбавления.

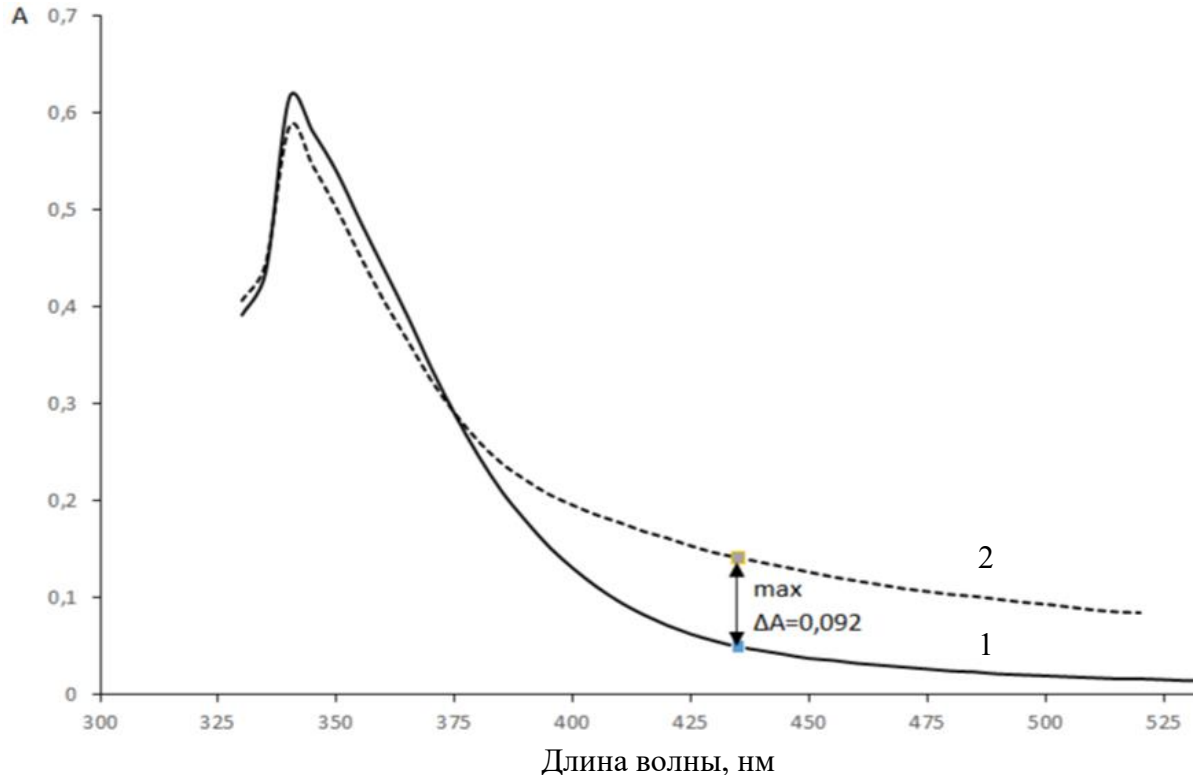


Рис.1. График спектров экстрактов ромашки аптечной без (1) и с добавлением $AgNO_3$ (2).

Установлено, что в области 400–450 нм оптическая плотность коллоидного раствора превышала соответствующие значения для исходного экстракта. Несмотря на отсутствие ярко выраженного узкого максимума, увеличение поглощения в данной области можно связать с проявлением поверхностного плазмонного резонанса серебряных наночастиц. Подобное поведение может быть обусловлено полидисперсностью системы, особенностями формы частиц и их

склонностью к агрегированию [3, 5]. В тоже время фиксируется снижение оптической плотности при характеристической длине волны для БАВ экстракта ромашки после добавления ионов серебра, что отражает уменьшение концентрации флавоноидов, расходующихся на восстановление серебра. Таким образом, спектрофотометрические данные косвенно подтверждают образование наночастиц серебра в исследуемом растворе.

Дополнительное подтверждение образования нано- и микрочастиц было получено методом микроскопии. При исследовании образца были обнаружены мелкие частицы. Наблюдение таких структур согласуется с представлениями о морфологии наночастиц серебра, образующихся при восстановлении солей металла растительными экстрактами [2, 4]. Вместе с тем установлено, что спустя несколько часов часть частиц коагулировала с выпадением осадка, что указывает на ограниченную агрегативную устойчивость синтезированной коллоидной системы.

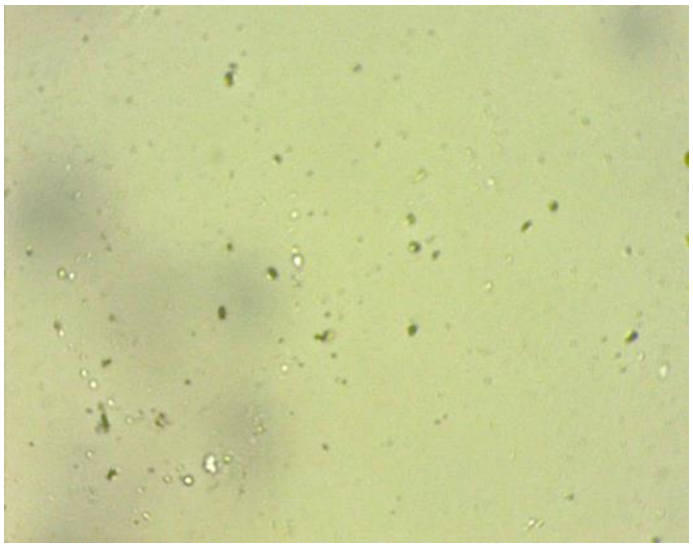


Рис.2. Изображение наночастиц серебра на микроскопе Levenhuk zoom с увеличением в 10 раз и электронно-графическим выводом информации.

Полученные результаты показывают, что экстракт ромашки аптечной может быть использован в качестве эффективного восстановителя при «зелёном» синтезе наночастиц серебра. Основной задачей данной работы являлась принципиальная оценка возможности восстановления серебра с использованием экстракта ромашки. В дальнейшем планируется сравнение восстановительной способности различных экстрактов, а также оптимизация условий синтеза для повышения устойчивости коллоидных растворов.

Перспективой дальнейших исследований является сравнительный анализ восстановительной способности разных экстрактов ромашки. Предполагается, что второй экстракт может проявить иную

восстановительную активность, что повлияет на размер, и устойчивость получаемых наночастиц серебра. Ключевым моментом станет корреляция полученных результатов с данными независимых методов оценки свойств самих экстрактов (например, определения их антиоксидантной активности, содержания полифенолов). Такой подход позволит установить связь между химическим составом экстракта и его наносинтезирующим потенциалом.

Таким образом, в ходе работы методом фитосинтеза получен коллоидный раствор наночастиц серебра с использованием экстракта ромашки аптечной. Образование наночастиц подтверждено изменением окраски реакционной смеси, спектрофотометрическими данными и результатами микроскопического исследования. Разработанный подход представляет интерес как экологически безопасный способ получения серебряных наноструктур для дальнейших исследований и возможного практического применения.

Литература

1. Исследование процесса получения экстракта из цветков ромашки [Электронный ресурс] / Д. В. Буденкова, П. А. Белявина, Т. М. Панова. – Екатеринбург : Уральский государственный лесотехнический университет, [б. г.]. – Режим доступа: https://elar.usfeu.ru/bitstream/ 123456789/13027/1/NTM_24_116.pdf (дата обращения: 13.05.2025).
2. Стожко, Н. Зелёные наночастицы серебра: синтез с использованием растительных экстрактов, оптические и электрохимические свойства [Электронный ресурс] / Н. Стожко, А. Тарасов, В. Тамошенко [и др.] // MDPI. – 2023. – Т. 4, № 4. – С. 28.
3. Влияние поверхностного плазмонного резонанса на флуориметрические свойства молекул и комплексов [Электронный ресурс] / Т. Д. Смирнова, Е. А. Желобицкая, Т. Г. Данилина // Cyberleninka. – [б. г.].
4. Синтез наночастиц серебра с использованием экстрактов травянистых растений и воздействие наночастиц на бактерии [Электронный ресурс] / Д. Сидорова, В. А. Липасова, В. А. Надточенко, А. Е. Баранчиков // Биотехнология. – 2018. – Т. 34, № 1. – С. 62–71.
5. Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии [Электронный ресурс] / Е. А. Терентьева, В. В. Апяри, Е. В. Кочук, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов. – Москва, 2017.

УДК 543.067.3

Оценка возможности применения нового способа обработки многомерных данных единичного газового сенсора для мониторинга гидратирования кожи рук

Горбач М. А., Кучменко Т. А., д-р хим. наук, проф.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия
E-mail: marina.32.21@yandex.ru

Кожа является защитным барьером организма человека. Каждый день она подвергается воздействию внешних и внутренних факторов, которое часто сопровождается возникновением воспалений, заболеваний и разными видами повреждений. На сегодняшний день существует большое количество инвазивных и неинвазивных методов анализа оценки состояния кожи. Но все они имеют ограничения: дороговизна и сложность эксплуатации оборудования, травматизация. Острая актуальность разработки новых способов оценки состояния кожи связана с хирургическими вмешательствами, ожогами, большими повреждениями с последующей регенерацией покровов в условиях восстановления после ранений. Необходима разработка нового неинвазивного метода диагностики кожного покрова, с помощью которого можно оценить эффективность лечения, уменьшить вторичную травматизацию кожи, отслеживать риск инфицирования и динамику восстановления кожи.

Предлагается новый способ оценки состояния кожи по сигналам высокочувствительного газового сенсора, который изменяет свой отклик при изменении состава смеси соединений, выделяемых кожей или в месте ее повреждения без отбора, непосредственно встык или через повязку. Набор аналитической информации при единичном измерении представлен двумерным аналитическим сигналом универсального сенсора, расчетными и интегральными характеристиками и составляет многомерное облако данных. Сопоставление таких наборов между собой весьма сложно без хемометрических методов. Однако, многие из них демонстрируют низкую информативность и оторванность от физических явлений в изучаемой системе.

Цель работы: оценка возможности применения нового способа обработки многомерных данных одного газового сенсора для мониторинга над увлажнением кожи рук.

На первом этапе исследования изучали сорбционные свойства кожи рук на разных участках по отношению к дистиллированной воде, на втором – действие на кожу увлажняющих кремов. Применяли метод пьезокварцевого микровзвешивания летучих соединений (ЛС), в том числе воды, выделяемых кожей, на котором основано функционирование прибора

типа «электронный нос» - портативного односенсорного газового анализатора. В качестве модификатора сенсора применяли универсальное к молекулам биосистем покрытие – наногидроксиапатит. Для повышения надежности принятия решения о состоянии кожи по регистрируемым и расчетным сигналам сенсора применен новый способ сжатия многомерных данных «CHROMA-Q», который основывается на подборе диапазонов принятия решений для каждого параметра в соответствии с задачей. Алгоритм заключается в получении суммарной цветовой метки, которая является характеристикой конкретного измерения и объекта. Смещение цветной точки на трехмерном цветовом поле для разных условий эксперимента отражает изменение состояния кожи и выделяемых ею летучих соединений.

Эксперимент проводился с участием четырех добровольцев мужского и женского пола. Фиксированный объем воды или крема (0,05 $см^3$) наносился на участок кожи рук (предплечье) и выдерживался на ней 1, 5 и 10 минут. По истечению указанного времени крем аккуратно удалялся ватным диском, место нанесения промакивалось фильтровальной бумагой минимальной плотности и проводилось детектирование ЛС, выделяемых кожей в этом месте. В качестве тест-веществ использовали дистиллированную воду разной температуры (24 °С, 36-37 °С) и косметический крем – эмульсия типа масло в воде (м/в). Сорбция ЛС исходных веществ (воды и крема) проводилась на чашке Петри по аналогичной методике. Выбраны в качестве информативных качественные (кинетические параметры сорбции ЛС – $\boldsymbol{a}_{i/j}$) и количественные (максимальные сигналы пьезосенсора при нагрузке - ΔF_{max}, Гц; площадь под выходной кривой сенсора – $\boldsymbol{S}$, Гц·с) характеристики, по которым можно оценивать постоянство качественного и количественного состава анализируемых проб, а также смеси ЛС, выделяемых кожей или поверхностью тела.

После интегрирования цветовых диапазонов, в которых находятся перечисленные характеристики, получены цветовые метки для каждого исходного вещества и «выдоха» кожи до нанесения косметического средства (рис. 1).

Полученные интегральные цветовые метки для измерений «выдоха» кожи статистически надежно организуются в одной области RGB-пространства, соответствующего темно-зеленым оттенкам цвета точек, и отличаются от других объектов – дистиллированной воды при разных температурах, крема. Смещение точек в красную или синюю область цветового поля свидетельствует об изменении структуры кожи, состава выделяющихся молекул – изменении тестируемой биосистемы.

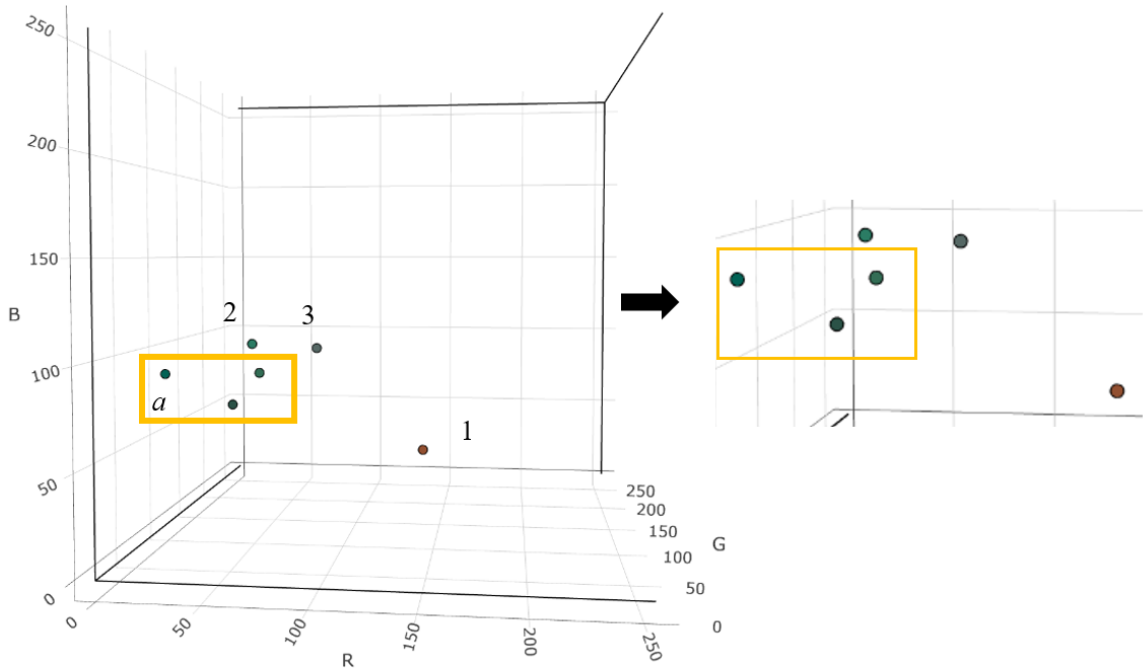


Рис. 1. Расположение цветовых меток «выдоха» кожи (*а*) и тест-веществ на RGB-кубе: 1 – теплая дистиллированная вода (36-37 °С), 2 - дистиллированная вода (24 °С), 3 - крем на водной основе

Суммарные цветовые метки измерений «выдоха» кожи после действия косметического средства разной продолжительности также нанесены на цветовое пространство (рис. 2).

Характер действия увлажняющей эмульсии на кожный покров мужчин и женщин одинаков, но интенсивность изменения состояния зависит от гендерных различий: у мужчин степень увлажнения кожи значительно выше. При увеличении времени выдержки косметического средства на коже ее увлажненность увеличивается, и пик наблюдается при воздействии крема в течение 10 минут. Для группы «женщины» смещение интегральных цветовых меток в сторону метки для чистого крема, вероятно, обусловлено большей чувствительностью кожи к факторам воздействия. Меняется структура эпидермиса, происходит не только увлажнение, но и впитывание других компонентов крема.

Полученные данные позволили сделать главный методологический вывод: данный подход позволяет оценивать сорбционные свойства кожи и изменение состава выделяющихся через кожу и эпидермисом летучих соединений.

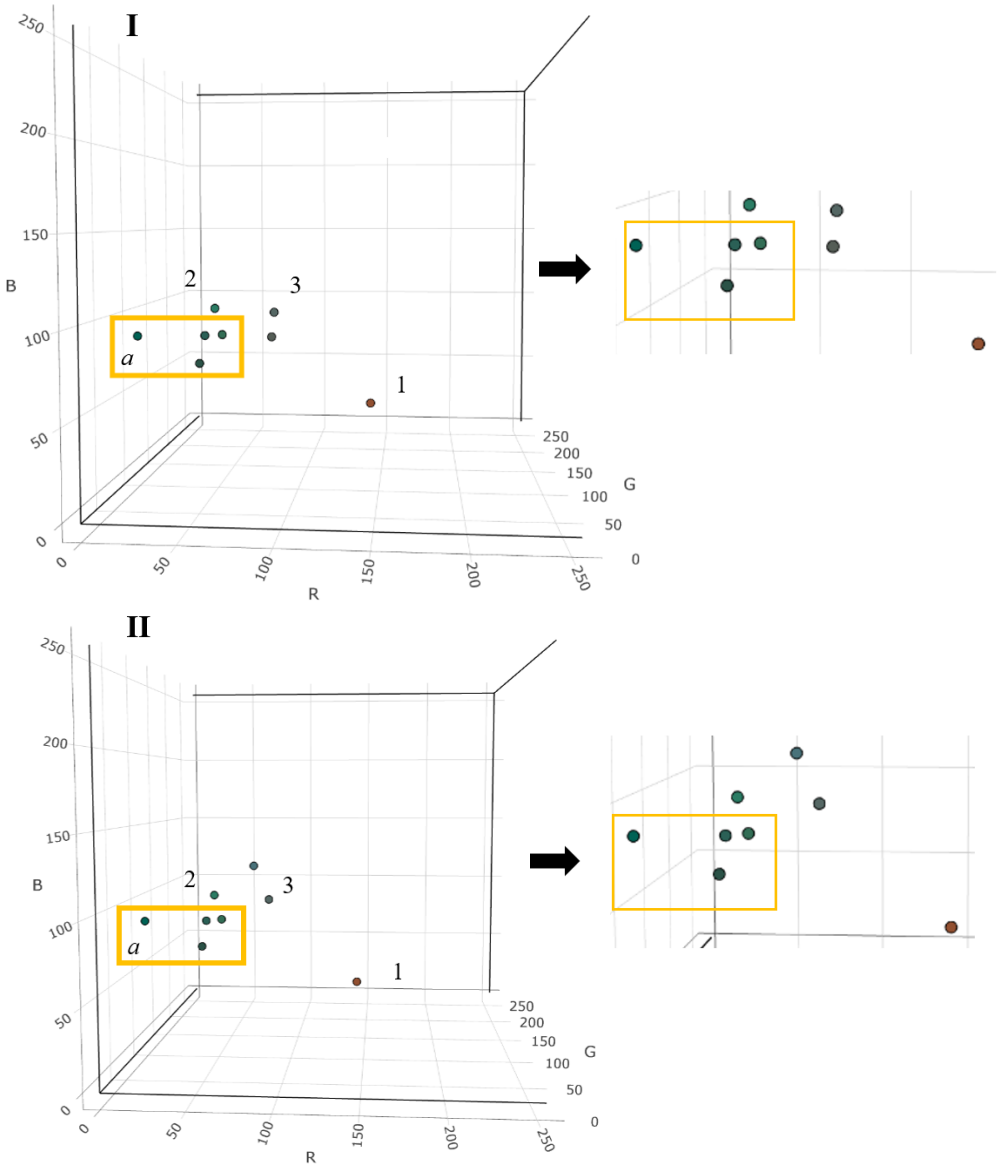


Рис. 2. Расположение цветовых меток выдоха кожи женщин (I) и мужчин (II) (*а*), тест-веществ на графике: 1 – теплая дистиллированная вода (36-37 °С), 2 - дистиллированная вода (24 °С), 3 – крем на водной основе

Примененный в работе принципиально новый способ оценки состояния кожи отличается простотой эксплуатации прибора, проведения анализа и высокой повторяемостью результатов, высокой чувствительностью детектирования смесей и реакцией на изменения их состава.

Результаты проведенного эксперимента показывают, что данный способ адекватно отражает действие на кожу разных факторов (препаратов, внешних условий) и может применяться для оценки целостности кожных покровов и «жизни» поверхностных ран, действие фармпрепаратов.

УДК 543.061, 543.068.8

Оценка сорбционных свойств микрофаз азолотриазинов и модифицированных квантовых точек CdS в хитозане

Дроздова Е.В.[1,2], канд. хим. наук, Вандышев Д.Ю.[1], канд. хим. наук, доц., Кучменко Т.А.[1,2], д-р хим. наук, проф.

[1] ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

[2] ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия

E-mail: devrn13@mail.ru

Для анализа продуктов питания, продовольственного сырья, а также различных видов изделий для жизни человека используются различные внутрилабораторные методы и средства анализа. Одной из важнейших тенденций развития современной аналитической химии является стремление к удешевлению и упрощению процедуры анализа в тех случаях, когда это возможно, за счет разработки методов и средств экспресс-контроля, к числу которых могут быть отнесены и экспрессные методы внелабораторного контроля качества различных видов продукции [1]. Данные технические устройства обеспечивают быстрый анализ (от нескольких минут до 1 часа), что важно для оперативного контроля на всех этапах производственной цепочки – от производства до реализации. К таким системам можно отнести химических сенсоры с контролируемыми сорбционными свойствами. В настоящее время развивается направление синтеза и применения новых соединений в качестве сорбентов, которые должны отвечать ряду важнейших требований: высокая сорбционная емкость, обеспечиваемая микро- и нанопорами для дополнительного просеивания летучих молекул; быстрота сорбционных/десорбционных процессов; максимальная полнота восстановления и время эксплуатации, превышающее традиционное в 2-3 раза (не менее 30 месяцев) без потери стандартизированных свойств. Перспективными фазами для газовых сенсоров являются квантовые точки CdS в хитозане, модифицированные различными сорбентами, как стандартными хроматографическими, так и новыми, которые ранее не изучались в качестве микрофаз для сенсоров.

Цель исследования – изучение сорбционных свойств новых микрофаз азолотриазинов в качестве индивидуальных покрытий и допирующих агентов квантовых точек CdS в хитозане.

В качестве сорбентов были синтезированы новые флуоресцирующие реагенты с измененными свойствами в отношении отдельных классов соединений (спирты, амины, кислоты), которые применены в качестве допирующих добавок при синтезе квантовых точек (КТ) CdS в хитозане. Синтез квантовых точек проводили по ранее оптимизированной методике

[2]. В массив включены сенсоры с фазами АЮ-20, ДЮ-94, ДЮ-95, чистые КТ, а также модифицированные КТ реагентами АЮ-20, ДЮ-2, ДЮ-4, ДЮ-94. В качестве аналитов изучены пары индивидуальных веществ и их смесей: дистиллированной воды, этанола (70 об. %), пропанола-1, пропанола-1, уксусной (1.0 М раствор), молочной и масляной кислот (МК), ацетона, циклогексанона, этилацетата, ацетальдегида, раствора аммиака 5 об. %, диэтиламина (ДЭА), бензола, толуола, гексана, фенола. Исследование сорбции летучих соединений на индивидуальных и композитных покрытиях сенсоров проводили на приборе «BioНос-диагност» с инжекторным вводом равновесной газовой фазы в ячейку детектирования. Время измерения – 120 с, объем РГФ для всех аналитов – 3 $см^3$, для раствора аммиака – 1 $см^3$.

В идентичных условиях изучена сорбция выбранных тест-веществ (табл. 1) и оценены сорбционные свойства массива сенсоров по первичным аналитическим сигналам ΔF_{max}, Гц.

Таблица 1. Отклики сенсоров в парах некоторых аналитов и их смесях при инжектором вводе пробы

Тест-вещества	Аналитические сигналы ΔFmaxср±Δx, Гц							
	АЮ-20	ДЮ-94	ДЮ-95	А с ДЮ-2	А с АЮ-20	А*	А с ДЮ-4	А с ДЮ-94
Вода	162±15	20±2	5±1	551±75	454±50	460±50	377±40	577±78
Пропанол-1	54±2	47±13	8±1	-	43±14	43±14	25±9	-
Вода:Пропа-нол-1 (1:1)	134±22	37±3	5±2	257±78	242±48	247±43	195±37	342±48
Масляная кислота	103±19	71±14	10±2	133±33	158±36	163±47	123±21	176±37
МК:вода (1:1)	139±13	49±6	10±3	372±40	248±17	262±15	199±11	339±28
Аммиак 5 % об.	39±7	10±1	-	99±27	84±8	85±10	69±7	121±25
ДЭА	225±16	389±39	71±30	-62±34	17±11	-31±13	-21±13	-62±21
Ацетон	26±4	69±4	13±1	-91±13	-49±13	-58±13	-51±21	-112±34
Ацетальдегид	83±10	86±7	13±1	47±13	212±13	176±34	34±21	67±5
Гексан	67±10	82±13	12±2	53±7	47±8	51±7	37±4	52±10

***A** – квантовые точки CdS в хитозане без добавок

Установлено, что фаза ДЮ-94 проявляет повышенную избирательность к парам спиртов, кислот, аминов, кетонов, ацетатов, альдегидов и углеводородов. При этом максимальная сорбционная емкость к парам ДЭА характерна для фаз АЮ-20, ДЮ-94 и ДЮ-95. Для комбинированных фаз на основе КТ характерно увеличение сорбционной емкости при сорбции паров всех изученных аналитов, кроме пропанола-1, ацетона, ДЭА, для которых фиксируются отрицательные значения при сорбции их РГФ, что также является аналитической информацией для

прогнозирования состава смеси или присутствия отдельных аналитов. В смеси с парами воды эти соединения вызывают одинаковый эффект, а именно существенное снижения аналитического сигнала относительно паров чистой воды. Такой же эффект наблюдается при сорбции РГФ всех рассматриваемых аналитов на комбинированных сорбентах, что связано с размером и строением сорбируемых молекулы. Так, чем больше у молекулы углеводородный радикал, тем менее эффективна сорбция данных соединений на рассматриваемых покрытиях. Также на фазе ДЮ-94 фиксируется максимальная сорбция для всех рассматриваемых соединений, а для такой же комбинированной фазы на основе КТ наблюдается обратный эффект.

В идентичных условиях получены «визуальные отпечатки» (ВО) максимальных откликов пьезосенсоров в РГФ над аналитами (рис.1), форма которых несет информацию о качественном составе смеси.

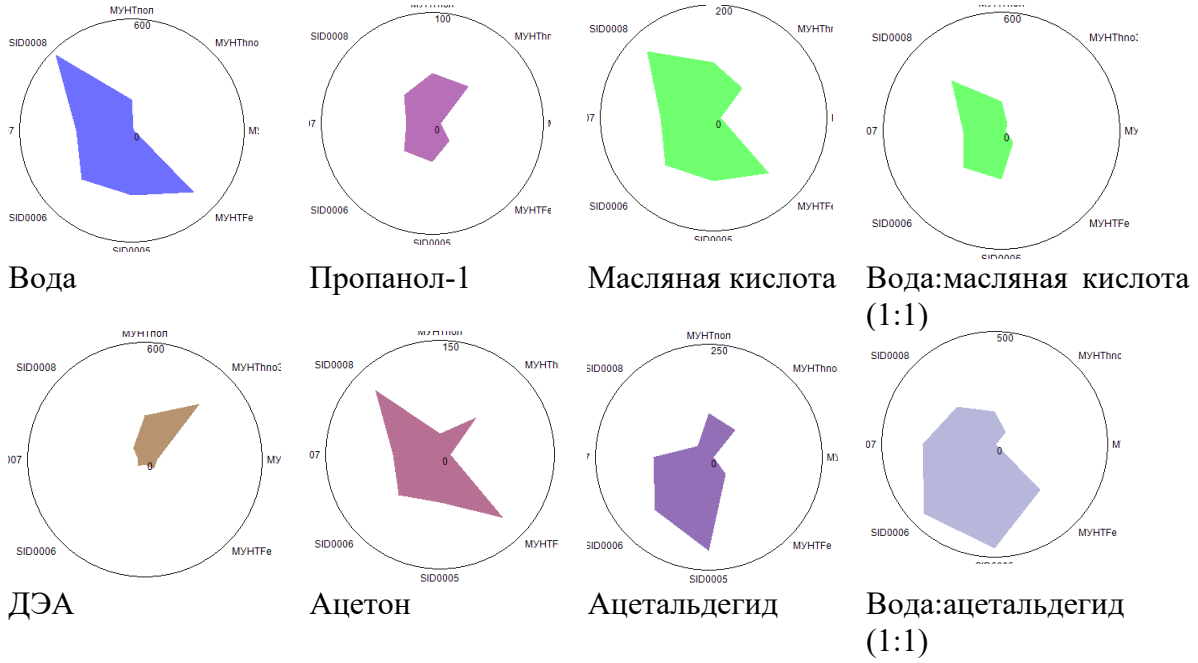


Рис.1. «Визуальные отпечатки» максимальных откликов сенсоров в парах некоторых аналитов

Как видно из рис. 1, по форме ВО возможна идентификация практически всех индивидуальных аналитов, однако для смесей паров особенности их формы не сохраняются, но при этом геометрия имеет свои отличительные особенности, что позволит в первом приближении судить об изменении качественного состава смеси. По совокупности первичной аналитической информации массива сенсоров, установлено, что индивидуальные азолотриазины АЮ-20, ДЮ-94, ДЮ-2 характеризуются различной избирательностью к парам тест-веществ, при этом проявляют гидрофобность (АЮ-20 и ДЮ-95, ДЮ-94), которая максимально выражена у фазы ДЮ-95. При этом эта фаза специфично сорбирует алкиламин.

Введение этих фаз в хитозановую оболочку КТ сульфида кадмия приводит к существенному повышению гидрофильности, чувствительности, но потере специфичности. Для демонстрации этого применим алгоритм сжатия многомерных данных в цветовую точку и разместим точки для тест-веществ на RGB-поле (рис. 2).

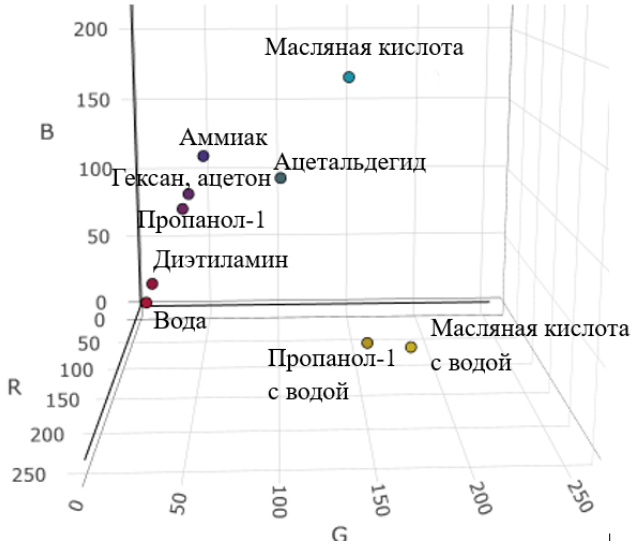


Рис.2. Проекции интегральных меток для тест-веществ, полученных по сигналам всех сенсоров

Применение азолотриазинов в качестве микрофаз газовых сенсоров и в комбинации с квантовыми точками CdS в хитозане, позволяет обнаружить пары изученных аналитов уже по первичной аналитической информации массива сенсоров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-16-00191, https://rscf.ru/project/25-16-00191/

Литература

1. Золотов Ю.А., Залетина М.М. Применение тест-методов для анализа пищевых продуктов [Электронный ресурс]/ Контроль качества продукции**:** Международное сотрудничество – URL: https://ria-stk.ru/mos/adetail.php?ID=8237 – Дата публикации: 01.05.2000.

2. Пат. 2838782 C1 Рос. Федерация, МПК C09K 11/54, C09K 11/56, B82B 3/00, B82Y 30/00, B82Y 40/00 Способ синтеза модифицированных квантовых точек сульфида кадмия [Текст] / Кучменко Т.А. и др. № 2024111731 заявл. 27.04.2024; опубл. 22.04.2025, Бюл. 12.

УДК 543.573

Пьезокварцевые сенсоры для оценки миграции летучих соединений из полимерной упаковки

Дубачева А. В.[1], Кочетова Ж. Ю.[1,2], д-р геогр. наук, доц.

[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

[2]ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, Россия

E-mail: arsvdub@gmail.com

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является основным материалом для производства упаковки питьевой воды. В процессе хранения, особенно при повышенных температурах, происходит термическая и гидролитическая деструкция полимера. сопровождающаяся миграцией летучих органических соединений (ЛОС), преимущественно ацетальдегида, формальдегида, а также следовых количеств стирола [1].

Существующие методы контроля (газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия) требуют сложной пробоподготовки, дорогостоящего оборудования и высокой квалификации персонала, что затрудняет их применение для оперативного скрининга [2]. Альтернативным подходом является использование пьезокварцевых резонаторов, позволяющих проводить прямой масс-чувствительный анализ летучих соединений [3].

В работе предложен способ анализа ЛОС над водой с использованием пьезокварцевых резонаторов, покрытых полимерными пленками с различной полярностью. При этом для интегральной оценки мигрирующих из упаковки в процессе хранения соединений реализуется принцип «электронного носа».

На первом этапе работы готовили модельные растворы ацетальдегида (х.ч.) в дистиллированной воде с концентрациями C=0.5; 1.0; 2.0; 5.0 мг/дм^3. Ацетальдегид выбран как основной продукт деструкции ПЭТ и маркер миграции [4]. В качестве контрольных образцов использовали дистиллированную воду в стеклянной таре (для оценки вклада водяного пара в интегральный аналитический сигнал) и пустые ПЭТ-бутылки объем 1.5 дм^3 одной партии производства (для оценки вклада ЛОС, присутствующих в упаковке). Для исключения влияния технологического процесса и времени розлива на аналитический сигнал исследовали образцы дистиллированной воды, разлитой в лабораторных условиях в ПЭТ-бутылки той же партии. Все образцы перед началом эксперимента выдерживали при 25 °С в течение суток.

Для модификации поверхности пьезокварцевых резонаторов применяли полимеры с различной полярностью: поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС) и полиэтиленгликоль (ПЭГ-400). Растворы полимеров

готовили с концентрацией 2 мг/мл в соответствующих растворителях [3, 5]. Нанесение осуществляли методом капли с последующим удалением несвязанного растворителя путем высушивания в эксикаторе. Толщину пленки контролировали по сдвигу частоты после нанесения: $\Delta F_{пл}$=3000–5000 Гц. Использовали резонаторы АТ-среза с базовой частотой 10 МГц. Измерения проводили в статическом режиме в герметичной ячейке объемом 3 см³. Внутренняя поверхность ячейки покрыта фторопластом для минимизации сорбции аналитов на стенках.

Перед каждым измерением ячейку вакуумировали для удаления атмосферного воздуха, что позволяет вводить пробу без разбавления. Отбор пробы газовой фазы из бутылки проводили однократно в объеме 2.5 см³ с помощью газоплотного шприца. Пробу вводили в вакуумированную ячейку, заполняя ее полностью. Измеряли изменение частоты резонаторов $\Delta F=F_{пл}-F_{равн}$ до установления равновесия. Выход на равновесный сигнал $F_{равн}$ контролировали по прекращению дрейфа частоты. Регенерацию сенсора проводили продувкой ячейки сухим воздухом в течение 10 мин до возврата к исходной частоте $F_{пл}$.

Все измерения выполняли при 25 °C. Для каждого типа образца использовали не менее пяти параллельных определений из отдельных бутылок. Результаты обрабатывали с использованием критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0.95.

Для разделения вкладов различных компонентов в интегральный сигнал каждого пьезокварцевого резонатора проведены следующие контрольные измерения: 1) над чистой водой в стекле $\Delta F_{вода}$ (вклад водяного пара); над пустой ПЭТ-бутылкой $\Delta F_{упаковка}$ (вклад ЛОС от упаковки); над модельными растворами $\Delta F_{модель}$ (градуировка по ацетальдегиду).

Сигнал, соответствующий миграции ЛОС из упаковки в воду, рассчитывали как $\Delta F_{миграция}=\Delta F_{образец}-\Delta F_{вода}-\Delta F_{упаковка}$, где $\Delta F_{образец}$ – сигнал для воды, хранившейся в ПЭТ-бутылке.

В таблице 1 представлены значения сигналов для контрольных измерений при 25 °C.

Таблица 1. Сигналы пьезокварцевых резонаторов (n=5, P=0.95)

Полимерное покрытие	$\Delta F_{вода}$, Гц	$\Delta F_{упаковка}$, Гц
ПВХ	28 ± 3	12 ± 2
ПС	5 ± 1	8 ± 2
ПЭГ-400	42 ± 4	10 ± 2

Из таблицы следует, что наибольший вклад водяного пара наблюдается для гидрофильного ПЭГ-400, что закономерно. ПС минимально чувствителен к воде, что делает его предпочтительным для детекции неполярных ЛОС на фоне высокой влажности. Сигнал от пустой ПЭТ-

бутылки (остаточный ацетальдегид из преформы) сопоставим для всех покрытий и составляет 8–12 Гц.

На рисунке 1 представлена градуировочная зависимость для пьезокварцевого резонатора с покрытием ПВХ, который проявляет наибольшую чувствительность к ацетальдегиду.

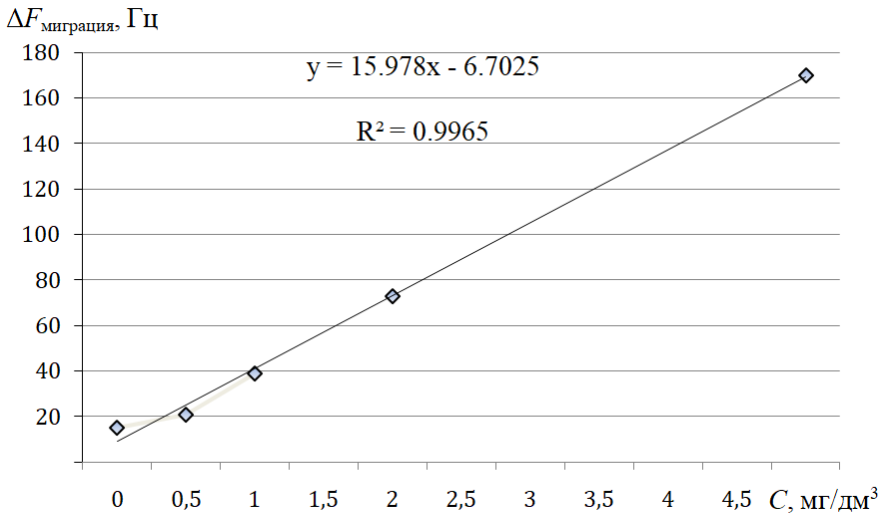


Рис. 1. Градуировочная зависимость $\Delta F_{\text{миграция}}$ от концентрации ацетальдегида в воде для пьезокварцевого резонатора с покрытием ПВХ

Предел обнаружения (3σ) составил 0.1 мг/дм^3 для ацетальдегида. Чувствительность сенсоров с покрытиями ПС и ПЭГ-400 к ацетальдегиду в 3–5 раз ниже, что соответствует их меньшему сродству к карбонильным соединениям.

На рисунке 2 представлена кинетическая кривая сорбции ацетальдегида на сенсоре с покрытием ПВХ для модельного раствора с концентрацией 2.0 мг/ дм^3.

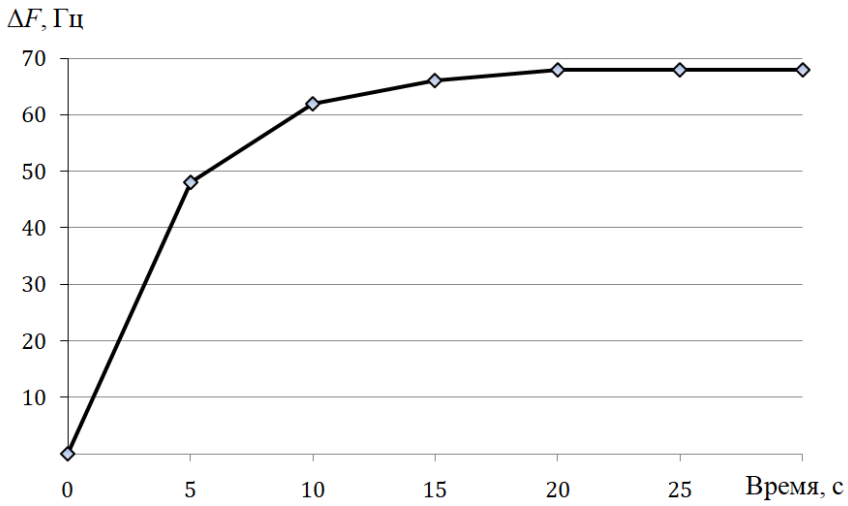


Рис. 2. Кинетика сорбции ацетальдегида на пьезокварцевом резонаторе с покрытием ПВХ

Выход на равновесный сигнал происходит в течение 15–20 с после ввода пробы, полная стабилизация фиксируется через 30 с. Полученное время отклика на порядок меньше, чем в статических системах с большим объемом ячейки [6].

Исследование влияния температуры хранения проводили на образцах дистиллированной воды в ПЭТ-бутылках, выдержанных при 25, 40 и 60 °С в течение 14 суток. После выдерживания образцы охлаждали до 25 °С и выдерживали 4 ч для установления равновесия перед отбором пробы. Это позволило исключить влияние температуры на парциальное давление аналитов в момент измерения и оценить накопленную миграцию.

При 25 °С сигнал пьезокварцевого резонатора с ПВХ (5 Гц) находится на уровне предела обнаружения, что соответствует минимальной деструкции ПЭТ в нормальных условиях. При 40 °С (имитация хранения в летний период) миграция становится значимой, а при 60 °С (стрессовые условия) сигнал возрастает более, чем в 10 раз по сравнению с контролем.

Предложенный подход может быть использован для скрининговой оценки качества ПЭТ-упаковки и контроля условий хранения питьевой воды в лабораториях санитарно-эпидемиологического надзора.

Литература

1. Иванов А. В. Анализ современных представлений о миграции полимерных веществ из упаковки в питьевую воду при хранении и влиянии их на живые организмы / А. В. Иванов, Н. Х. Давлетова, Е. А. Тафеева // Гигиена и санитария. – 2013. – №. 2. – С. 25–29.

2. Москвин, А. Л. Вода и водные среды: химический анализ «on line», проблемы и решения / А. Л. Москвин, Л. Н. Москвин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 2. – С. 155–163.

3. Маслова, Н. В. Комплексный экспресс-анализ загрязнения вод / Н. В. Маслова, Ж. Ю. Кочетова // Региональные геосистемы. – 2021. – Т. 45, № 3. – С. 382–392.

4. Шабаев, А. С. Новый метод исследования остаточного ацетальдегида в композициях на основе полиэтилентерефталата / А. С. Шабаев, С. Ю. Хаширова, А. К. Микитаев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 18 (14). С. 33– 35.

5. Кочетова, Ж. Ю. Определение влажности воздуха в широком диапазоне температур и концентраций / Ж. Ю. Кочетова, О. В. Базарский, Т. А. Кучменко [и др.] // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 1. – С. 53–60.

6. Кучменко, Т. А. Определение микроконцентраций сероводорода в потоке газа с применением пьезодетектора / Т. А. Кучменко, Ж. Ю. Кочетова, Ю. Е. Силина [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62, № 8. – С. 866–873.

УДК 543.054:543.422.7:546.98

Выбор функции для определения палладия (II) в фазе сорбента с использованием колориметрии цифрового изображения

Евсеева Т. С., Кузнецова К. Я., Петрова Ю. С., канд. хим. наук
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия
E-mail: tanzan1984@gmail.com

Химический анализ благородных металлов, в число которых входит палладий, является важной частью аналитической химии. Высокий спрос на палладий в промышленности обуславливает важность его определения в готовых продуктах, а также вторичном сырье. При этом, одной из главных проблем при определении палладия на сегодняшний день остается его низкое содержание и неравномерное распределение в анализируемых объектах [1]. В связи с этим при анализе реальных объектов прибегают к предварительному концентрированию палладия. Наиболее широкое распространение в химии получили сорбционные методы разделения и концентрирования благодаря своей простоте и эффективности.

При этом актуальной является также разработка экспрессных и чувствительных методов определения палладия после его сорбционного выделения, в том числе непосредственно в фазе сорбента [2]. Для этих целей подходит метод химической цветометрии, при условии, что сорбент не имеет собственной интенсивной окраски, а также меняет свой цвет при взаимодействии с анализируемым веществом.

Целью данной работы является установление цветовых функций и параметров, позволяющих с наибольшей чувствительностью экспрессно определять палладий (II) колориметрическим методом после предварительного концентрирования на поливинилимидазоле, сшитом тетраметилендибромидом (ПВИ). Сорбент синтезирован в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. Пестова А. В. Схема синтеза и некоторые сорбционные свойства полученного материала представлены в работе [3].

Для получения образцов ПВИ с содержанием палладия от 0.0 до 6000 мкг/0.05 г сорбента навеску ПВИ массой 0.0500 г приводили в контакт с 10.0 $см^3$ раствора с pH 1.0–3.0 с различной концентрацией палладия (II) в течении 10 минут. После фильтрования получали цифровые изображения влажного сорбента с помощью камеры смартфона со следующими настройками камеры: ISO 80, выдержка 1/100, цветовая температура 4000 К. Аналогично получали изображения сорбента после его высушивания в течении суток.

После обработки цифровых изображений влажного и сухого ПВИ в приложении Color Picker получены зависимости с использованием цветовых функций *CIELAB*, *CMY*, *CMYK, RGB, XYZ.* Также получены

зависимости параметров цветового различия, желтизны, насыщенности, цветового тона и белизны (ΔE, $G_{ж}$, S, T, W, соответственно) от содержания палладия (II) в фазе сорбента (рис. 1).

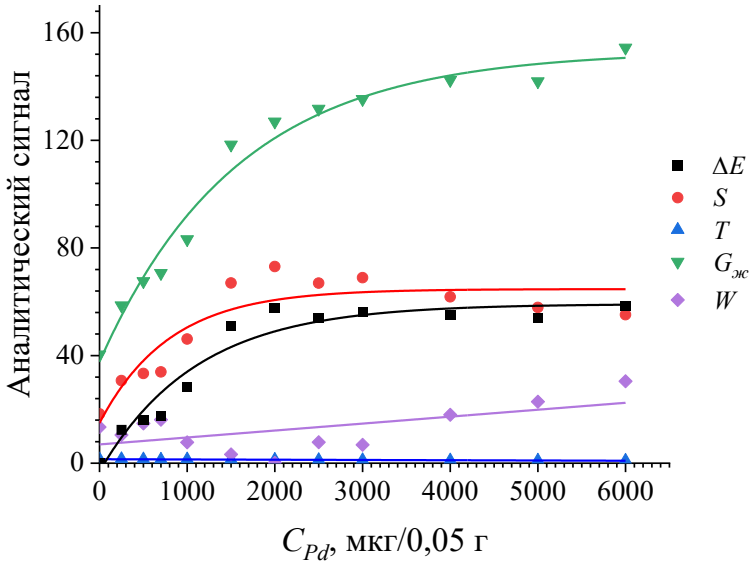


Рис. 1. Зависимость значений цветовых параметров от содержания палладия (II) в твердой фазе сухого ПВИ при pH 1,0

Среди всех полученных зависимостей наиболее подходящими для цветометрического определения палладия (II) были координаты RGB, а также параметр желтизны ввиду наибольшей чувствительности градуировочных графиков этих величин, а также наибольшего значения коэффициентов детерминации. Стоит отметить, что для описания зависимостей с использованием синего канала (B) координат RGB и параметра желтизны (Gж) можно использовать как линейные уравнения в диапазоне концентраций в среднем до 1500 мкг/0.05 г сорбента, так и экспоненциальные уравнения первого порядка во всем концентрационном диапазоне (рис. 2).

Полученные зависимости были использованы для определения палладия (II) в растворах, полученных после кислотного вскрытия отработанных автомобильных катализаторов на керамической основе (см. табл. 1). При этом использовалась линейная зависимость с использованием синего канала (B) координат RGB и экспоненциальная зависимость параметра желтизны (Gж). В качестве референтного метода использовался метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

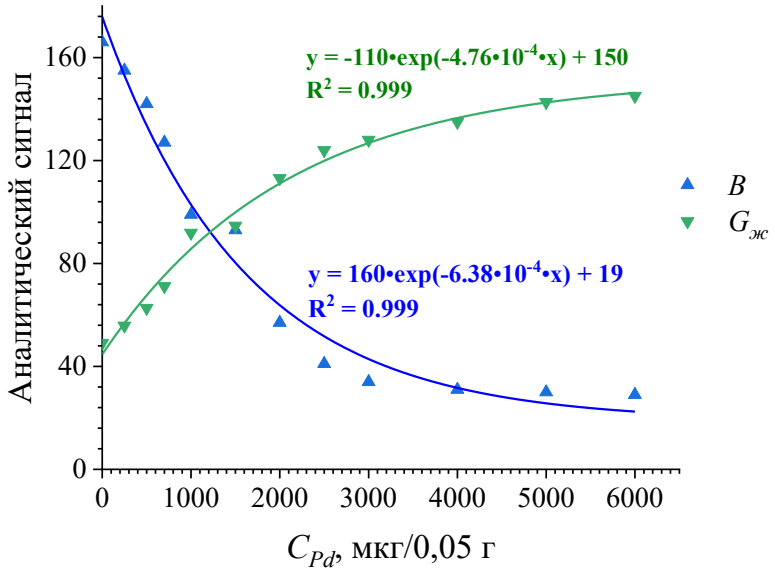


Рис. 2. Зависимость синего канала (*B*) координат *RGB* и параметра желтизны ($G_{ж}$) от содержания палладия (II) в твердой фазе с предварительной сушкой ПВИ (pH 2.0)

Таблица 1. Результаты определения массовой доли палладия (%) в автомобильных катализаторах, полученные различными методами (сухой сорбент, pH 1.0)

Катализатор	Метод определения			
	ААС	Цветометрия		
		G	*B*	$G_{ж}$
№ 1	1.1 ± 0.15	1.80 ± 0.09	0.89 ± 0.03	1.78 ± 0.07
№ 2	0.13 ± 0.04	0.33 ± 0.44	0.35 ± 0.15	0.35 ± 0.17

Таким образом, определены цветовые функции и параметры, которые позволяют экспрессно определять палладий (II) методом цветометрии после предварительного концентрирования на ПВИ.

Литература

1. Карпов Ю. А., Барановская В. Б., Житенко Л. П. Аналитический контроль благородных металлов. – Москва : ТЕХНОСФЕРА, 2019. – 400 с.

2. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Моросанова Е. И. и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 41–66.

3. Kuznetsova K. Ya., Efimova V. Ya., Yakurnova O. D et. al Selectivity of cross-linked poly(N-vinylimidazoles) toward gold (III), palladium (II), platinum (IV): synthesis, mechanism, and recovery // Separation Science and Technology – 2026. – V.61, № 1. – P. 160–171.

УДК 543.42.062

Аминокислотный состав и оценка качества белка макроводорослей с побережья японского моря

Епифанцева В.Э., студент 2 курса магистратуры,
Альфа К., Соколова Л.И., канд. хим. наук, доц.
[1]ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»,
Владивосток, Россия
E-mail: lera.epifantseva@mail.ru

Растущий спрос на экологически чистые источники белка стимулирует изучение морских макроводорослей. Особый интерес представляют малоисследованные виды Российского побережья Японского моря, которые могут обладать уникальным аминокислотным составом. Цель работы – комплексная оценка качества белка девяти видов зелёных, бурых и красных водорослей, собранных в бухте Ахлестышева (о. Русский, г. Владивосток, Приморский край). Методом ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией ортофталевым альдегидом определён состав связанных и свободных аминокислот. Качество белка оценивали по аминокислотному скору (AAS) и индексу незаменимых аминокислот (EAAI) [1].

Установлена значительная межвидовая вариабельность. Наибольшее суммарное содержание аминокислот (ТАА) отмечено у красных водорослей *Campylaephora hypnaeoides* (408,32 мг/г сухого вещества) и *Chondrus pinnulatus* (325,45 мг/г), что превышает значения для известного вида *Porphyra*. Для бурых водорослей (*Sargassum pallidum, S. miticum*) характерно низкое содержание белка (ТАА 115–140 мг/г). Доля незаменимых аминокислот (ЕАА) варьировалась от 30,8 % (*S. miticum*) до 47,8 % (*C. hypnaeoides*). Лимитирующей аминокислотой для семи из девяти видов (AAS 47–68 %) является валин. Несмотря на это, индекс EAAI для *C. Hypnaeoides* (157,1 %), *Bryopsis plumosa* (156,9 %) и *Neorhodomela aculeata* (154,2 %) превысил 150 %, что свидетельствует о сбалансированном составе незаменимых аминокислот, превосходящем эталон ФАО/ВОЗ/УООН. Высокое содержание свободных аминокислот (глутаминовой и аспарагиновой) (до 54,96 и 48,46 мг/г соответственно) обеспечивает высокие пищевые качества потенциальных видов продукции.

Таким образом, макроводоросли, особенно красные виды *C. Hypnaeoides* и *C. pinnulatus*, являются перспективным источником высококачественного белка для пищевой и нутрицевтической промышленности в рамках «голубой» экономики.

1. Acid Profile and Protein Quality Assessment of Macroalgae Produced in an Integrated Multi-Trophic Aquaculture System / M. Machado, S. Machado, F. Azevedo [et al.] // Foods. – 2020. – Vol. 9, no. 10. – P. 1382.

УДК 546.23:577.19:543

Количественное определение селена в биологически активных добавках методом спектрофотометрии

Жукова Л.Д., Толкачева Л.Н., канд. хим. наук
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия
E-mail: yoonji.min19@yandex.ru

Селен (Se) относится к числу важнейших для жизнедеятельности человека и животных микроэлементов. Он входит в состав более 30 белков, участвует в работе различных ферментов и гормонов, проявляет антиоксидантую активность. Однако его биологическая роль характеризуется двойственностью: диапазон между физиологически необходимой и токсичной концентрациями крайне узок. Длительный дефицит селена приводит развитию различных хронических заболеваний, в то время как превышение верхнего суточного предела потребления в 400 мкг вызывает интоксикацию организма — селеноз. В связи с этим, контроль содержания селена в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, биологических добавках является важной задачей аналитической химии.

Сложность восполнения уровня селена за счет только традиционных продуктов питания (ввиду низкого содержания элемента в почвах многих регионов) привела к значительному росту рынка биологически активных добавок (БАД). Однако оборот БАД на фармацевтическом рынке сопряжен с рисками: недостаточный контроль качества, несоответствие заявленного содержания действующего вещества реальному, а также потенциальная токсичность селена при передозировке (терапевтическое окно селена очень узкое). В связи с этим возникает острая необходимость в разработке и валидации доступных, точных и воспроизводимых методик контроля качества БАД.

Для количественного анализа селена в настоящее время применяется широкий арсенал инструментальных методов, включая атомно-эмиссионную и атомно-абсорбционную спектрометрию, масс-спектрометрию, флуориметрию и электрохимические методы, однако, на фоне высокотехнологичных и дорогостоящих методов, спектрофотометрия сохраняет прочные позиции благодаря своей простоте, доступности оборудования, экспрессности и достаточной чувствительности для решения многих практических задач. Особенно это актуально для рутинных лабораторных анализов, где не требуется предельно низких пределов обнаружения [1].

Для количественного определения микроколичеств селена в БАД нами предложено использовать метод спектрофотометрического анализа, основанный на окислительно-восстановительных свойствах этого элемента.

Химизм процесса основан на окислительной способности Se (IV) и базируется на двух последовательных реакциях:

1. В кислой среде селенит-ион (SeO_3^{2-}) окисляет иодид-ионы (I^-) до свободного молекулярного иода (I_2). Сам селен при этом восстанавливается до элементарного состояния. Суммарное уравнение реакции выглядит следующим образом:

$$H_2SeO_3 + 4KI + 4HCl \rightarrow Se\downarrow + 2I_2 + 4KCl + 3H_2O$$

2. Выделившийся иод взаимодействует с крахмалом, который присутствует в реакционной смеси. Образуется комплекс, который имеет интенсивную синюю окраску.

$$I_2 + (C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow [I_2 \cdot (C_6H_{10}O_5)_n]$$

Таким образом, интенсивность синей окраски конечного раствора пропорциональна количеству выделившегося йода и, следовательно, количеству селена в исходной пробе.

Из реакции 1 видно, что большую роль на ход анализа оказывает pH среды. Экспериментально определили, что при pH выше 1,5 изменение оптической плотности и появление окраски раствора не наблюдается. В то время как при приближении значения pH к 1, замечается характерное окрашивание и происходит постепенное увеличение оптической плотности. Следовательно, при проведении анализа важно точно дозировать не только стандартные растворы, но и кислоту, т.е. чётко контролировать pH.

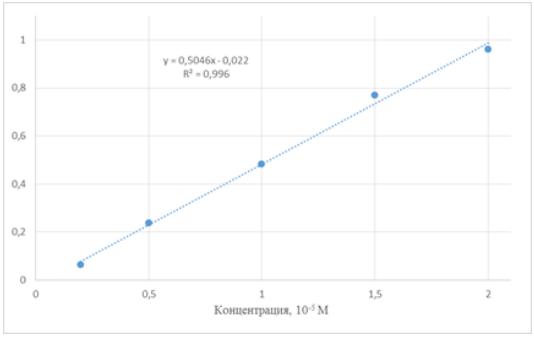


Рисунок. 1. – Градуировочный график зависимости интенсивности поглощения растворов от концентрации Se (IV)

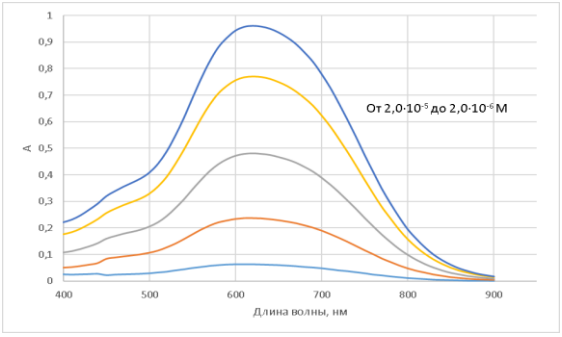


Рисунок. 2. – УФ спектры поглощения растворов в зависимости от концентрации Se (IV)

Для построения калибровочного графика подготавливали пять стандартных растворов Se (IV) в диапазоне концентраций от 2 до 20 мкМ. К 10 мл полученных растворов добавляли 1 мл 1 М соляной кислоты, 30 мл дистиллированной воды и 10 мл 1 % иодида калия, оставляли пробы в темноте на 10 минут и приливали 3 мл 1 % раствора крахмала. Доводили растворы дистиллированной водой до метки и измеряли их поглощение на спектрофотометре.

Экспериментально определили, что максимум длины волны поглощения комплекса крахмала с йодом наблюдался при $\lambda = 620$ нм. Было установлено, что оптическая плотность стандартных растворов линейно зависит от

концентрации Se, что позволяет использовать данную методику для определения содержания этого элемента в пробах в заданном концентрационном диапазоне.

По результатам опыта построили градуировочный график зависимости интенсивности поглощения растворов от концентрации Se.

Для проверки методики использовали метод «введено-найдено». Для этого образец пробы Se с точно известной концентрацией в диапазоне от 5 до 10 мкМ подготавливали согласно описанной выше методике и проводили измерение на спектрофотометре. В результате получили значение оптической плотности, соответствующее данному концентрационному диапазону, подтверждающее достоверность метода.

Опробировали разработанную методику анализируя образцы БАД VitaMeal «Selenomethionine» и «Селен 100 мкг Витамир». Провели пробоподготовку данных препаратов по методу кислотной минерализации [2], для этого помещали БАД в фарфоровые чашки и тщательно измельчали. Далее препараты помещали в муфельные стаканы и приливали к образцам по 5 $см^3$ дистиллированной воды и 15 $см^3$ смеси концентрированной азотной и хлорной кислот, выпаривали при 100-120 °С до 1-2 см, добавляли по 10 $см^3$ смеси азотной кислоты и 37 % перекиси водорода и нагревали в течение 2 часов. Далее приливали в образцы по 5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и кипятили 30 минут. Охлаждали, переносили в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, разбавляли дистиллированной водой до метки и приступали к спектрофотометрическому анализу растворов. Из образцов отбирали по 10 $см^3$ и помещали в мерную колбу на 100 мл, добавляли 10 $см^3$ 1 % раствора иодида калия, 1 $см^3$ 1 М раствора соляной кислоты и оставляли в темноте на 10 минут. Затем добавляли 3 мл 1 % раствора крахмала, доводили дистиллированной водой до метки и измеряли поглощение данных растворов. По калибровочному графику определяли концентрации селена в исследуемых образцах.

Представленная методика позволяет установить содержание Se при помощи распространенных реактивов, с использованием доступного оборудования без значительных трудозатрат.

Литература

1. Иванцов Е.Н., Торопов Л.И., Дёгнев М.И. Селен и окружающая среда, методы его выделения и определения // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». – 2017. – Т. 7, вып. 3. – С. 343–355.

2. Prokeš L. Analysis of Means (ANOM) as a Tool for Comparison of Sample Treatment Methods: Testing Various Mineralization Procedures for Selenium Determination in Biological Materials / L. Prokeš, J. Hegrová, V. Kanický // Journal of AOAC International. — 2017. — Vol. 100, № 1. — P. 236–240.

УДК 612.792.1

Возможность применения односенсорного газоанализатора для измерения летучего профиля пота

Король Е.А., Кучменко Т.А., д-р хим. наук, проф. РАН
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», факультет экологии и химической технологии, Воронеж, Россия
E-mail: zhenya200627@mail.ru

Современное общество можно смело отнести к категории потерявшем идентичность, самоопределение и относящемуся к дезодорированному. А между тем качество запаха тела связано с ритмом жизни, питанием и уровнем здоровья, в том числе психического, уровня стресса и его периодичности. Поэтому пот можно отнести к информативной биопробе, не требующей инвазивного вмешательства и сложного отбора.

Цель работы – оценка возможности применения односенсорного газоанализатора для измерения летучих соединений пота человека.

В ходе работы применен односенсорный анализатор газов «BioScan», основанный на методе пьезокварцевого микровзвешивания паров органических соединений биопроб [1].

Архитектура исследования заключалась:

1. Измерение фона подложек для отбора биопроб (ватные диски).
2. Изучение и выбор анатомических участков левой руки для сбора пробы, опираясь на максимальные для тела человека плотности расположения эккриновых и аппокриновых потовых желёз.
3. Оптимизация методики отбора и анализа пота человека.

На пионерском этапе исследования приняла участие одна испытуемая (женщина, 19 лет). Были отобраны пробы пота с двух анатомических участков: ладонь и подмышечная впадина левой руки. В течение 20 минут испытуемая выдерживала подложку с пробой пота по 5 подходов. Далее подложки с пробами пота анализировали на одноканальном сенсорном анализаторе «BioScan» [1]. Продолжительность регистрации сигнала сенсора составляла 60 с. Измерения проводили в центральной точке ватного диска. Перед проведением статистической обработки данных, по Q-критерию проведен расчет грубых промахов, рассчитаны средние значения по 8 кинетическим параметрам, обработанные данные представлены в табл. 1, 2.

Сравнение значений кинетического параметра a(i/j) для проб пота, отобранных с ладони и подмышечной впадины, показало, что наибольшая сходимость результатов наблюдается для параметров 30/60 и 40/60 в пробе № 4; для параметров 20/60 и 25/45 в пробе № 5. По остальным параметрам

и номерам проб значения *a*(i/j) для двух участков статистически значимо различаются.

Таблица 1. Значения параметрических дескрипторов *a*(i/j) в пробах пота, отобранных с различных анатомических участков

Ладонь					
Номер пробы / A(i/j)	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5
10 / 20	0,15	0,19	0,16	0,17	0,15
15 / 20	0,49	0,51	0,49	0,53	0,52
15 / 30	0,21	0,25	0,28	0,27	0,27
20 / 30	0,43	0,48	0,48	0,52	0,52
20 / 60	0,23	0,24	0,29	0,30	0,32
25 / 45	0,45	0,46	0,48	0,52	0,53
30 / 60	0,49	0,50	0,51	0,57	0,59
40 / 60	0,65	0,72	0,71	0,77	0,81
Подмышечная впадина					
Номер пробы / A(i/j)	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5
10 / 20	0,26	0,20	0,24	0,23	0,20
15 / 20	0,64	0,59	0,63	0,61	0,59
15 / 30	0,41	0,36	0,42	0,37	0,33
20 / 30	0,64	0,61	0,66	0,60	0,56
20 / 60	0,42	0,40	0,47	0,36	0,32
25 / 45	0,62	0,60	0,66	0,57	0,53
30 / 60	0,65	0,65	0,72	0,59	0,56
40 / 60	0,83	0,82	0,87	0,77	0,75

Таблица 2. Максимальный аналитический сигнал (ΔF_{max}) сенсора для проб пота, отобранных с ладони и подмышечной впадины

Место отбора пробы	Номер пробы	ΔF_{max}, Гц
Ладонь	проба 1	445±111
	проба 2	429±38
	проба 3	374±131
	проба 4	252±141
	проба 5	156±27
Подмышечная впадина	проба 1	108±12
	проба 2	89±19
	проба 3	122±81
	проба 4	119±7
	проба 5	296±77

Установлено, что максимальные значения сигналов регистрируются для проб пота, полученных с ладонной поверхности кисти, там потоотделение максимально.

В табл. 3 представлены нормированные значения аналитических сигналов и площади под хроночастотограммой сенсора. Средним значениям всех характеристик присвоены цветовые признаки с учетом их величины.

Таблица 3. Нормированные значения кинетических параметров *a*(i/j) для проб пота

Место отбора пробы	A (i/j) / № пробы	10/ 20	15/ 20	15/ 30	20/ 30	20/ 60	25/ 45	30/ 60	40/ 60	Сиг. норм	S норм
Ладонь	Пр. 1	0,15	0,49	0,21	0,43	0,23	0,45	0,49	0,65	0,86	0,80
	Пр. 2	0,19	0,51	0,25	0,48	0,24	0,46	0,50	0,72	0,82	0,32
	Пр. 3	0,16	0,49	0,28	0,48	0,29	0,48	0,51	0,71	0,70	0,55
	Пр. 4	0,17	0,53	0,27	0,52	0,30	0,52	0,57	0,77	0,43	0,19
	Пр. 5	0,15	0,52	0,27	0,52	0,32	0,53	0,59	0,81	0,21	0,08
Подмышечная впадина	Пр. 1	0,26	0,64	0,41	0,64	0,42	0,62	0,65	0,83	0,11	0,01
	Пр. 2	0,20	0,59	0,36	0,61	0,40	0,60	0,65	0,82	0,06	0,00
	Пр. 3	0,24	0,63	0,42	0,66	0,47	0,66	0,72	0,87	0,14	0,02
	Пр. 4	0,23	0,61	0,37	0,60	0,36	0,57	0,59	0,77	0,13	0,01
	Пр. 5	0,20	0,59	0,33	0,56	0,32	0,53	0,56	0,75	0,52	0,12

Каждая цветовая метка, уходящая в фиолетовую/красную зону, имеет разный характер отклонения от нормы. Метка зеленого цвета означает, что значение находится в области «нормы». Далее при суммировании всех цветовых меток каждой пробы для пота ладони и подмышки, полученные данные внесли в специализированную программу «Chroma-Q» (табл. 4).

Таблица 4. RGB-коды проб пота, полученные методом цветового кодирования

Место отбора пробы	Цветовая метка HEX	RGB	RGB %
Ладонь	#6A9355	rgb(106, 147, 85)	rgb(42%, 58%, 33%)
	#558940	rgb(85, 137, 64)	rgb(33%, 54%, 25%)
	#46912F	rgb(70, 145, 47)	rgb(27%, 57%, 18%)
	#407739	rgb(64, 119, 57)	rgb(25%, 47%, 22%)
	#407640	rgb(64, 118, 64)	rgb(25%, 46%, 25%)
Подмышечная впадина	#959647	rgb(149, 150, 71)	rgb(58%, 59%, 28%)
	#808C39	rgb(128, 140, 57)	rgb(50%, 55%, 22%)
	#959132	rgb(149, 145, 50)	rgb(58%, 57%, 20%)
	#5D9A4D	rgb(93, 154, 77)	rgb(36%, 60%, 30%)
	#409347	rgb(64, 147, 71)	rgb(25%, 58%, 28%)

Полученные в результате суммирования цветовые коды были нанесены на 3D-график в программе «RGB-cube».Цветовые метки образовали 2 группы в пространстве (рис. 1). Первая группа имеет цветовые метки

коричнево-зеленого цвета, и она соответствует пробе пота с области подмышечной впадины. Соответствующая группа пота с ладони сгруппировала 2-ю группу, и их метки имеют более насыщенный зеленый цвет. Таким образом, при помощи графика, мы можем отделить группы с разных участков места сбора проб пота.

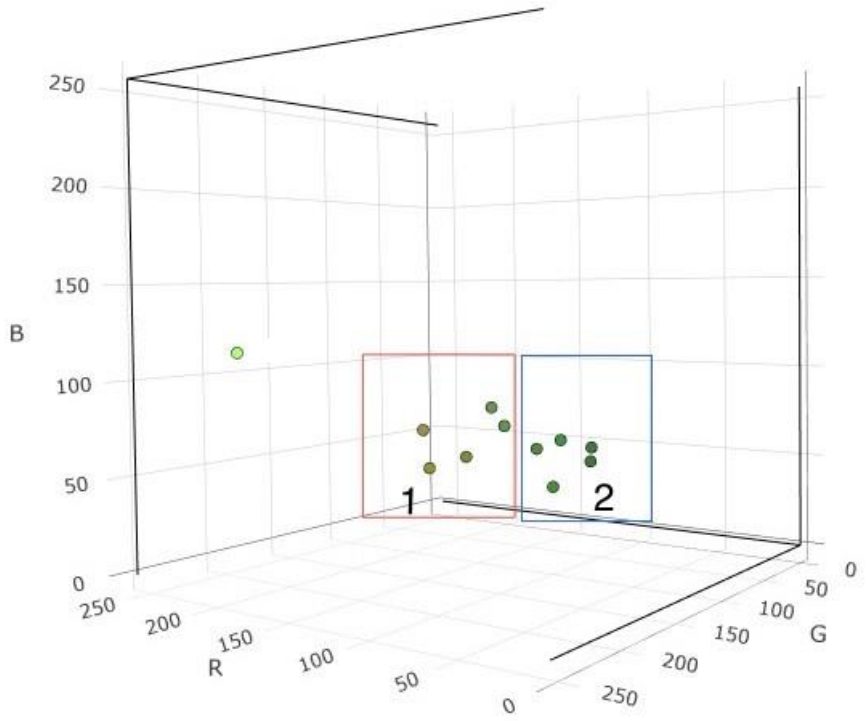


Рис. 1. RGB-куб с выделенными группами цветовых меток для измерения летучих соединений пота, отобранных в подмышечной впадине (1) и на ладони (2).

Проведенный анализ позволяет предположить, что при сравнительной оценке биологических проб пота наиболее информативным является отбор образцов с поверхности ладони. Данный участок характеризуется не только высокой активностью эккриновых потовых желез и, как следствие, большим объемом секрета, но и является оптимальным с точки зрения неинвазивности процедуры сбора проб для последующего анализа. Способ оценки постоянства состава летучих соединений пота с применением односенсорного газоанализатора также перспективен для дальнейших исследований.

1. Электронный сайт ООО «Сенсорика - Новые Технологии» – URL: http://e-nose.ru/product/bioscan/(дата обращения: 13.02.2026).

УДК 543:543.544.3

Определение летучих карбонильных соединений методом ВЭЖХ в отходах рыбной продукции

Крюк Д. Р. студент 2 курса магистратуры, Соколова Л. И., канд. хим. наук, проф.

ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия

E-mail: kryuk.dr@dvfu.ru

Летучие карбонильные соединения, к которым относятся альдегиды и кетоны, являются ключевыми маркерами процессов деградации липидов и белков в рыбном сырье. Их накопление не только приводит к формированию токсичных компонентов, что непосредственно влияет на безопасность пищевых продуктов [1,2]. Особое внимание в работе уделяется специфике видового состава гидробионтов, характерных для дальневосточного бассейна, таких как минтай, тихоокеанские лососи и сельдь. Различия в жирнокислотном составе этих видов обусловливают уникальный профиль образующихся карбонильных соединений, что требует индивидуализации подходов к их идентификации. Применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии позволяет детектировать даже следовые концентрации соединений на ранних стадиях автолиза, что недоступно для традиционных методов химического анализа [3]. Для исследования выбран объект – бульон, полученный из сельди Тихоокеанской, размороженной до комнатной температуры. Для анализа рыба была измельчена на небольшие равные куски, перекручена через мясорубку, залита водой, нагрета до 100 °С, имитируя сточные воды (схема 1).

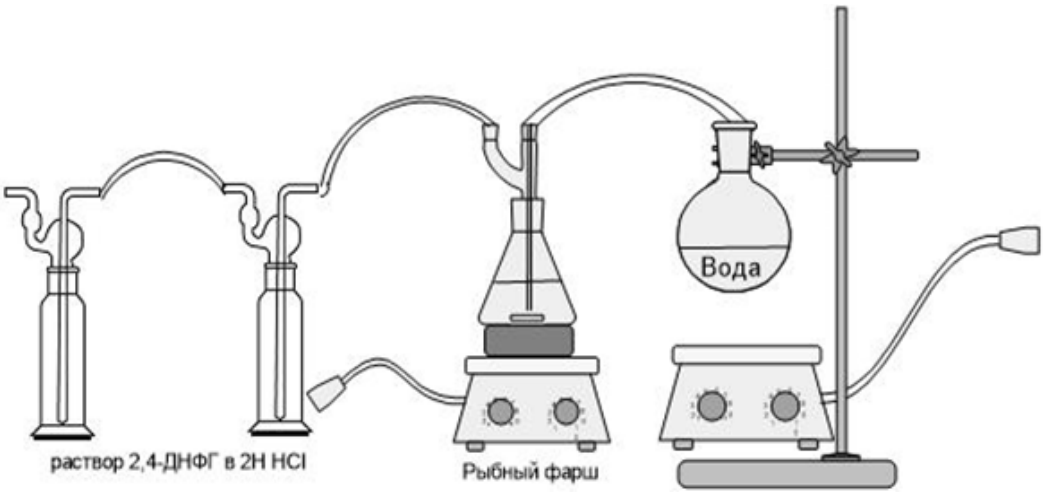


Схема 1. Лабораторная установка

Из рыбного сырья методом паровой дистилляции при нормальном давлении выделены карбонильные соединения в виде их производных с 2,4-Динитрофенилгидразином. 2,4-Динитрофенилгидразин является избирательным реагентом на карбонильные соединения [4]. Он легко вступает в реакцию с альдегидами и кетонами, образуя соответствующие гидразоны (схема 2).

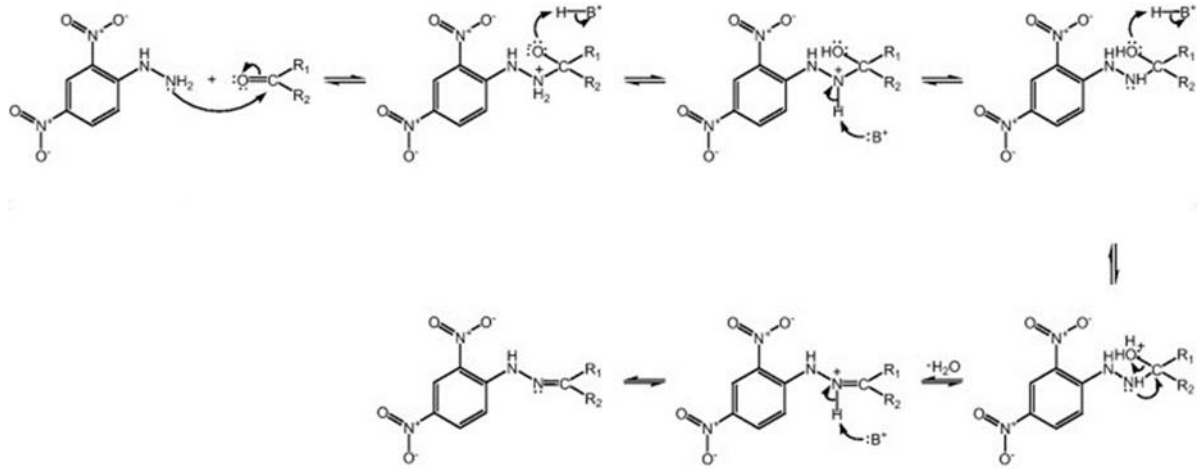


Схема 2. Механизм образования 2,4-Динитрофенилгидразонов карбонильных соединений

Методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии проведено разделение смеси 2,4-динитрофенилгидразонов карбонильных соединений на высокоскоростном жидкостном хроматографе: «Shimadzu» LC-20 ADvp (Япония), детектор – ультрафиолетовый SPD-20A. Колонка – Waters PAH C18 (25 см х 0,46 см, 5 мкм), с УФ- детектором, рабочая длина волны 254 нм. Использовался различный состав подвижной фазы (рис 1,2.).

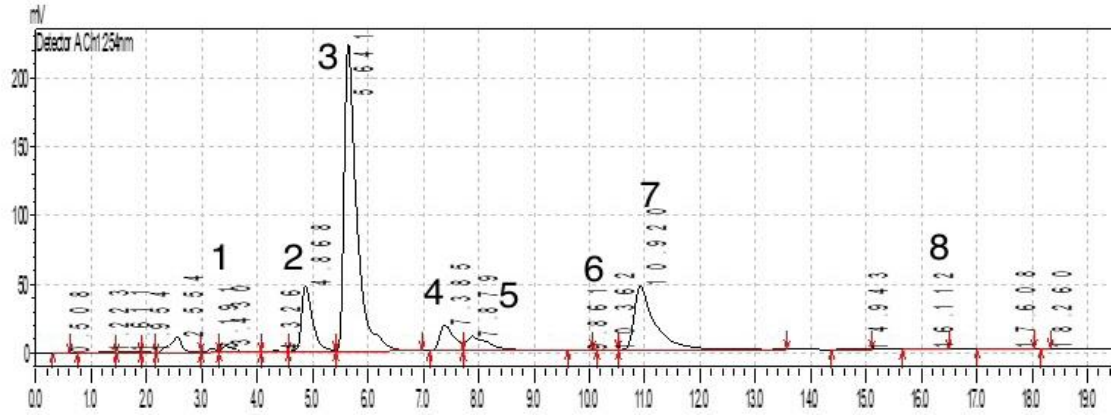


Рис. 1. Хроматограмма анализируемой смеси 2,4-динитрофенилгидразонов карбонильных соединений (ПФ – изопропанол:вода в соотношении 65:35

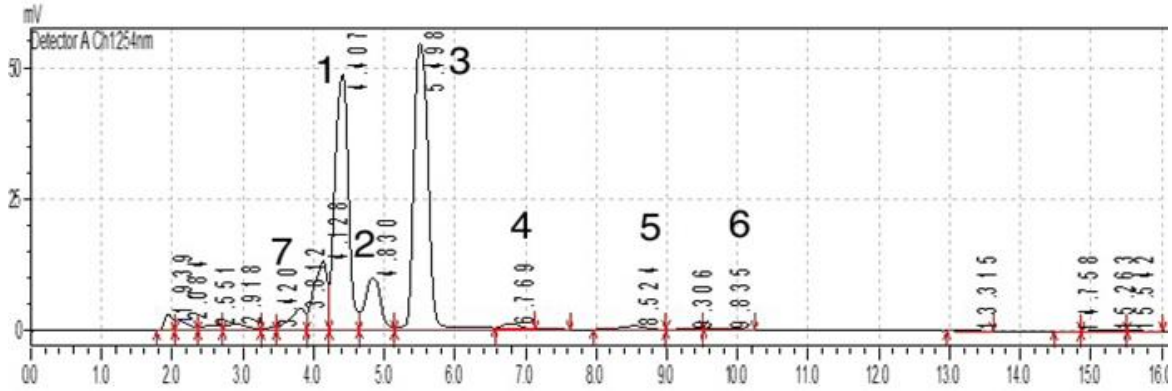


Рис. 2. Хроматограмма анализируемой смеси 2,4-Динитрофенилгидразонов карбонильных соединений (ПФ – ацетонитрил:вода в соотношении 70:30)

В результате исследования обнаружено 9 карбонильных соединений (формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, бутаналь, пентаналь, гексаналь, гептаналь, ацетон, метил-этил-кетон, бензофенон) (таблица 1, 2).

Таблица 1. Параметры удерживания анализируемой смеси рыбного сырья (подвижная фаза - изопропанол:вода, в объемном соотношении 65:35)

№ пика	t_R, мин	t'_R, мин	lgt'_R	k’	lgk’	Карбонильное соединение
1	3.43	0.87	0.05	0.46	0.33	Бензофенон
2	4.85	2.89	0.46	1.49	0.16	Формальдегид
3	5.64	3.69	0.57	1.89	0.28	Ацетальдегид
4	7.39	5.44	0.74	2.79	0.44	Бутаналь
5	7.88	5.93	0.77	3.04	0.48	Пентаналь
6	9.86	7.91	0.89	4.06	0.61	Гептаналь
7	10.92	8.97	0.85	4.60	0.66	Ацетон
8	16.11	14.16	1.15	7.26	0.86	Метил-этил-кетон

Таблица 2. Параметры удерживания анализируемой смеси рыбного сырья (подвижная фаза - ацетонитрил:вода, в объемном соотношении 70:30)

№ пика	t_R, мин	t'_R, мин	lgt'_R	k’	lgk’	Карбонильное соединение
1	4.41	2.45	0.39	1.26	0.09	2,4-ДНФГ
2	4.83	2.87	0.46	1.47	0.17	Формальдегид
3	5.49	3.54	0.55	1.82	0.26	Ацетальдегид
4	6.77	4.81	0.68	2.46	0.39	Пропаналь
5	8.52	6.57	0.82	3.36	0.53	Гексаналь
6	9.84	7.87	0.89	4.03	0.61	Гептаналь
7	3.42	1.46	0.15	0.75	0.13	Бензофенон

Показано, что при различном составе подвижной фазы фактор емкости не меняется. Он является более объективным показателем для идентификации соединений, в сравнении с временами удерживания, так как не зависит от длины колонки и скорости потока подвижной фазы. Позволяет использовать теоретически рассчитанные значения логарифма факторов емкости разделяемых пиков для идентификации соединений в смеси соединений.

Литература

1. Григорьева Л. М., Сидоренко М. Ю. Влияние окислительной порчи липидов на безопасность рыбной продукции: роль вторичных продуктов окисления // Вопросы питания. 2023. Т. 92, № 1. С. 60–68.

2. Смирнов В. Г., Фёдорова О. И., Ким Л. П. Динамика образования карбонильных соединений при автолизе мышц минтая // Рыбное хозяйство. 2022. № 5. С. 78–84.

3. Иванов А. А., Петрова Б. С. Летучие карбонильные соединения в гидробионтах дальневосточного бассейна: методы идентификации и количественного определения // Известия вузов. Пищевая технология. 2021. № 2–3. С. 45–51.

4. Козлова Т. Н., Лебедев А. Т. Современные методы хроматографического анализа летучих веществ пищевых продуктов. СПб.: Профессия, 2020. 320 с.

УДК 543.6:543.544:543.068.8

Оценка применимости хроматографических констант Рошнайдера и Мак-Рейнольдса для метода пьезокварцевого микровзвешивания

Куксова А.И., Кучменко Т.А., д-р хим. наук, проф. РАН
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия
E-mail: annakuksova2201@mail.ru

Системы искусственного обоняния востребованы для экспресс-анализа многокомпонентных сред. Эффективность анализа определяется подбором сорбционных покрытий, выбор которых часто основывается на экспериментальных данных, что требует значительных временных и материальных затрат. В газовой хроматографии для систематизации неподвижных жидких фаз (НЖФ) используется система констант Роршнайдера-Мак-Рейнольдса, количественно характеризующая полярность фаз и их селективность к различным типам межмолекулярных взаимодействий [1, 2]. Применение этой системы для задач пьезокварцевого микровзвешивания позволяет заранее прогнозировать сорбционные свойства фаз и сократить объём экспериментального поиска.

Система констант Роршнайдера-Мак-Рейнольдса позволяет количественно описать селективность неподвижных фаз с помощью пяти тест-веществ: бензола (X'), 1-бутанола (Y'), 2-пентанона (Z'), 1-нитропропана (U') и пиридина (S'). Каждое из них является зондом для оценки специфических межмолекулярных взаимодействий. Значения ΔI, рассчитываемые как разность индексов удерживания Ковача тестовых веществ на исследуемой фазе и эталонном неполярном сквалане, количественно характеризуют вклад каждого типа взаимодействий. Использование этих данных при разработке пьезосенсорных систем позволяет ориентироваться на целевые компоненты смеси при обоснованном выборе сорбционных покрытий.

Цель работы – оценка применимости системы констант Роршнайдера-Мак-Рейнольдса для целенаправленного выбора сорбционных покрытий пьезосенсоров в задачах анализа многокомпонентных систем.

Объектами исследования являлись восемь хроматографических фаз, нанесённых на электроды пьезокварцевых резонаторов с базовой частотой 16 МГц: полярные (ПЭГСук, ПЭГ 20М), слабополярные (OV-17, ПМС-100) и неполярные (Апиезон-N, Апиезон-L, Вазелиновое масло). Для оценки их сорбционных свойств методом пьезокварцевого микровзвешивания зарегистрированы отклики (ΔFmax, Гц) сенсоров на равновесную газовую фазу (РГФ) тест-веществ, используемых в хроматографии в качестве зондов для определения констант Мак-Рейнольдса. Экспериментально определённые значения откликов сопоставлялись с теоретическими

значениями констант (ΔI) для соответствующих фаз (таблица 1). Для нивелирования влияния массы плёнки на величину отклика был рассчитан удельный максимальный отклик (ΔF).

Таблица 1 – Сравнение теоретических (ΔI) и экспериментальных (ΔF, Гц) параметров селективности сорбционных фаз

	X		Y		Z		U		S	
НЖФ	ΔF, Гц	ΔI	ΔF, Гц	ΔI	ΔF, Гц	ΔI	ΔF, Гц	ΔI	ΔF, Гц	ΔI
ПЭГСук	0,36 ± 0,05	537	0,28 ± 0,11	787	0,77 ± 0,05	643	1,26 ± 0,30	903	1,46 ± 0,18	889
ПЭГ 20М	0,69 ± 0,15	322	0,17 ± 0,08	536	0,40 ± 0,02	368	0,31 ± 0,02	572	0,50 ± 0,10	510
OV-17	3,11 ± 0,91	119	1,00 ± 0,24	158	1,27 ± 0,07	162	1,95 ± 0,41	243	2,22 ± 0,36	202
ПМС-100	5,26 ± 1,08	17	0,77 ± 0,12	54	2,36 ± 0,50	45	0,81 ± 0,15	67	2,05 ± 0,31	42
Апиезон-N	4,23 ± 0,73	38	0,40 ± 0,08	40	1,93 ± 0,36	28	0,44 ± 0,08	52	1,49 ± 0,24	58
Апиезон-L	1,59 ± 0,76	32	0,24 ± 0,00	22	1,29 ± 0,18	15	0,24 ± 0,06	32	0,88 ± 0,18	42
Вазелин	2,23 ± 0,81	0	0,34 ± 0,07	0	1,28 ± 0,20	0	0,47 ± 0,07	0	3,65 ± 0,54	0

Оценка общей сорбционной активности для концентрированных веществ по суммарным значениям ΔFmax показывает распределение: OV-17 (9,55) > ПМС-100 (11,25) > Апиезон-N (8,49) > Вазелин (7,97) > ПЭГСук (4,13) > Апиезон-L (4,24) > ПЭГ 20М (2,07). Сравнение с теоретическим рядом полярности (ПЭГСук > ПЭГ 20М > OV-17 > ПМС-100 > Апиезон-L > Апиезон-N > Вазелин) подтверждает общую закономерность, но выявляет расхождения, связанные с различием механизмов сорбции в статических условиях пьезосенсорного анализа и динамических условиях газовой хроматографии, что влияет на вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий.

Установлено, что полярные фазы (ПЭГСук, ПЭГ 20М) с высокими ΔI проявляют повышенную чувствительность к полярным аналитам, тогда как неполярные фазы (Апиезон-N, Апиезон-L, вазелиновое масло) с минимальными ΔI демонстрируют низкие отклики на полярные соединения, но более высокие на слабополярные. Экспериментальные данные позволили уточнить селективные свойства отдельных фаз. ПЭГСук, обладающая максимальными значениями ΔI для 1-нитропропана (U') и пиридина (S'), показала наибольшие отклики именно на эти зонды, что указывает на её преимущественную селективность к донорно-акцепторным и ориентационным взаимодействиям. OV-17, классифицируемая как слабополярная, продемонстрировала высокие отклики на большинство тест-веществ, что свидетельствует о её высокой универсальной сорбционной способности в условиях пьезокварцевого микровзвешивания.

Для оценки применимости выбранных сорбционных покрытий при анализе реального многокомпонентного объекта в качестве модельных соединений использованы вещества, характерные для метаболического профиля мёда: органические кислоты (уксусная, янтарная, масляная,

щавелевая, муравьиная, лимонная, винная), а также ацетальдегид и этиловый эфир уксусной кислоты.

Таблица 2 – Средние значения максимальных откликов (ΔF, Гц) по тест-веществам

Фаза	ПЭГСук	ПЭГ 20М	OV-17	ПМС-100	Ап-N	Ап-L	Вазелин
ΔF, Гц	2,46 ± 0,22	1,24 ± 0,14	6,67 ± 1,11	0,58 ± 0,06	0,35 ± 0,04	0,48 ± 0,06	0,73 ± 0,08

Экспериментальный ряд сорбционной активности при малых концентрациях аналитов для исследуемых фаз: OV-17 > ПЭГСук > ПЭГ 20М > ПМС-100 > Апиезон-L ≈ Апиезон-N ≈ Вазелин.

В отличие от классических хроматографических исследований, проводимых при высоких концентрациях для расчёта констант Мак-Рейнольдса, эксперимент в условиях малых концентраций закономерно отражает поведение сорбционных покрытий при анализе реальных многокомпонентных сред, что делает полученные результаты практически значимыми.

Наивысшие значения откликов для большинства тест-веществ зафиксированы для OV-17, что обусловлено его двойственной природой: наличие фенильных групп обеспечивает π-π взаимодействия, метильных – дисперсионные. Полярная фаза ПЭГСук заняла ожидаемо высокое положение, подтвердив эффективность в сорбции полярных соединений, что согласуется с её высокими константами Мак-Рейнольдса по донорно-акцепторным взаимодействиям. Фазы Апиезон и вазелин показали прогнозируемо низкие отклики на полярные аналиты, что соответствует их неполярной природе. При этом вазелин, как аналог сквалана, используется в качестве инертной референсной фазы для контроля фоновых процессов благодаря химической пассивности, гидрофобности и стабильности.

Полученные данные свидетельствуют о том, что система констант Рошнайдера и Мак-Рейнольдса является полезным теоретическим инструментом для предварительного отбора сорбционных покрытий. Количественные расхождения указывают на необходимость экспериментального подтверждения при формировании сенсорных массивов.

Литература

1. Новикова, Л. Б. Аналитические возможности систем искусственного обоняния и вкуса. Часть 1. "Электронные носы" / Л. Б. Новикова, Т. А. Кучменко // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2019. – Т. 81, № 3(81). – С. 236-241. – DOI 10.20914/2310-1202-2019-3-236-241. – EDN XHBHXS.

2. Лоик, Н. Д. Применение констант Мак-Рейнольдса для характеристики жидкокристаллических неподвижных фаз / Н. Д. Лоик, И. Г. Зенкевич // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. – 2008. – № 2. – С. 97-103. – EDN IUCWOD.

УДК 543.635:543.57

Оценка влияния полиморфизма соединений чувствительного слоя пьезосенсоров на их сорбционные свойства

Левченко В. А., Шуба А. А., канд. хим. наук
ФГБОУ ВО «Воронежский Государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия
E-mail: vi180604@yandex.ru

Каликсарены представляют собой весьма многообещающую группу молекулярных рецепторов, которые обладают способностью избирательно формировать соединения включения (клатратные комплексы) с нейтральными частицами органических и неорганических веществ, а также с ионами. Помимо структурных особенностей каликсаренов на протекание процесса образования клатратов существенное воздействие может оказывать склонность каликсаренов к полиморфным и/или псевдополиморфным фазовым переходам, которые могут влияют на их способность распознавать вещество, в том числе летучие соединения. Следовательно, характеристики чувствительности и селективности определения летучих соединений с помощью сенсоров с покрытиями из каликсаренов могут зависеть от свойств их полиморфных превращений.

Целью работы было определение термодинамических характеристик полиморфных модификаций тиакаликс[4]аренов различного строения и оценка взаимосвязи с сорбционными свойствами покрытий пьезосенсоров на их основе.

В качестве чувствительных покрытий пьезосенсоров применяли тиакаликс[4]арены в конфигурациях «частичный конус», «конус» и «1,3-альтернат», синтезированные в Казанском федеральном университете (группа профессора Стоикова И.И.). Тиакаликс[4]арены растворяли в ацетоне, далее раствор с концентрацией 5 мг/мл наносили на электроды пьезокварцевых резонаторов методом статического испарения капли до формирования покрытий массой 10-15 мкг. Исследование сорбционных свойств покрытий проводили с помощью многоканального анализатора газов «МАГ-8» (ООО «СНТ») в статическом режиме сорбции в течение 80 с. В качестве анализируемых веществ выбраны летучие органические соединения различных классов (кетоны, кислоты, спирты).

Исследования теплофизических свойств каликсаренов проводились совмещенным методом термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью термоанализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch). Навески исследуемых веществ массой 2-3 мг помещали в алюминиевые тигли с проколотыми крышками. В качестве эталона сравнения использовали пустой идентичный тигель. Образцы нагревали от комнатной температуры до 300 °C со скоростью 10 К/мин. Измерения

выполняли в динамической атмосфере азота высокой чистоты (99,998 %) для предотвращения окислительной деструкции образца. Обработку термоаналитических кривых проводили с использованием программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Методом ТГ/ДСК анализа было установлено, что для тиакаликс[4]аренов конфигураций «частичный конус», «конус» наблюдаются формирование метастабильной полиморфной разновидности, сопровождающиеся эндотермическими эффектами при температурах 75-78 °С и экзотермическими эффектами при температурах 81-83 °С. Для тиакаликс[4]арена с конфигурацией «1,3-альтернат» аналогичные тепловые эффекты наблюдаются при более высоких температурах (рис. 1).

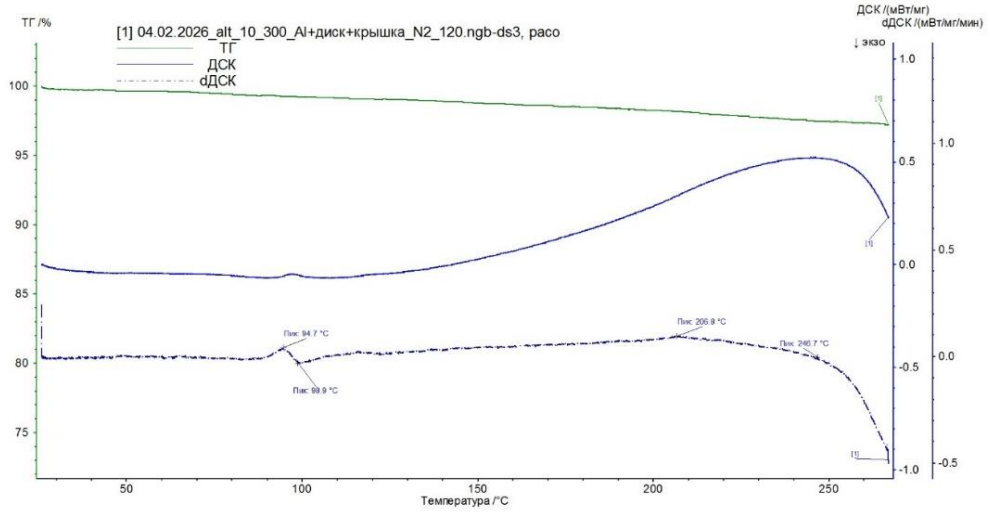


Рис. 1. Результаты термоанализа тиакаликс[4]арена с конфигурацией «1,3-альтернат».

Тепловой эффект полиморфных превращений уменьшается в ряду конфигураций тиакаликс[4]арена «частичный конус», «конус», и «1,3-альтернат». При сравнении величины теплового эффекта с удельной массовой чувствительностью микровзвешивания паров веществ (таблица 1) покрытиями из тиакаликс[4]аренов установлена аналогичная закономерность.

Таблица 1. Удельная массовая чувствительность микровзвешивания паров летучих соединений покрытиями на основе тиакаликс[4]аренов.

Конфигурация	Ацетон	Бутанон-2	Этанол	Гексанол	Уксусная кислота	Валериановая кислота
«частичный конус»	0,08	2,34	0,06	2,07	2,82	7,41
«конус»	0,15	4,46	0,11	5,03	5,50	18,7
«1,3-альтернат»	0,21	7,08	0,20	8,01	7,98	37,9

Следовательно, чем больше тепловой эффект полиморфного превращения тиакаликс[4]арена, тем меньше чувствительность микровзвешивания паров веществ пьезосенсором с этим покрытием.

УДК 613.86

Химический состав энергетических напитков и их влияние на организм человека

Майборода В. О., студентка 4 курса, Попова Н. К.
ГОУ «Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко»
E-mail: *maiborodavitalia@gmail.com*

В бешеном ритме современной жизни многим людям приходится искать дополнительные источники энергии. Особенно популярными в этом отношении стали энергетические напитки, которые пользуются спросом у молодёжи, студентов, водителей и даже школьников. Энергетические напитки не обязательно алкогольные, бывают и безалкогольные, и поэтому продаются без ограничения людям всех возрастов. Так как эти продукты появились на нашем рынке не так давно, масштабных исследований об их химическом составе и влиянии на здоровье человека пока нет, поэтому проведенное нами исследование актуально и имеет большую значимость.

Целью проведённой работы стало качественное определение химического состава наиболее популярных безалкогольных энергетических напитков, представленных на рынке Приднестровья, а также изучение их влияния на организм человека.

Объекты и методы исследования. Объектом данного исследования являются безалкогольные энергетические напитки, наиболее популярные среди молодёжи Приднестровья — Monster, Non Stop и Genesis, которые можно купить в нашем регионе. Исследование проводилось на базе аналитической лаборатории кафедры химии и техносферной безопасности ПГУ им. Т.Г. Шевченко. Методы исследования: анкетирование, качественные реакции на основные компоненты, содержащиеся в составе исследуемых энергетических напитков.

Результаты исследования и их обсуждение. Каждый человек стремится поддерживать высокий уровень энергии в течение дня, особенно в условиях напряжённого графика. Чтобы понять, насколько популярны энергетические напитки среди молодёжи Приднестровья мы провели анкетирование. В опросе приняли участие 119 человек. Среди них учащиеся 8–11 классов Бендерского теоретического лицея, студенты 1 курса ФСПО ФТИ и 3 курса ЕГФ. Среди респондентов 47,1 % - девушки, а 54,6% юноши, около 43% — в возрасте от 15 до 18 лет и приблизительно 38% — от 18 до 25 лет. Оказалось, что регулярно употребляют энергетики лишь 10 % респондентов, 34% не употребляют вовсе. Около половины респондентов - 44,5% уверены, что энергетики оказывают вредное действие на организм человека и только 8,4 % полагают, что вреда энергетические напитки не оказывают. Большинство респондентов - 79% считают, что энергетические

напитки могут вызывать зависимость, однако на себе они это не ощутили, лишь 6% участников опроса ощутили на себе такую зависимость.

Около 50% опрошенных ощущают прилив энергии после употребления энергетиков, 37% не ощущают никакого эффекта. Перед употреблением, изучают состав энергетика только 20 % из числа опрошенных, а 58% респондентов обращают внимание лишь только на производителя. В результате опроса были выявлены наиболее популярные марки энергетиков на территории Приднестровья: 35,3% респондентов отдают предпочтение марки «Monster», 16,8% выбирают «Нон стоп», 8,9 % - «Genesis».

Однако, несмотря на их популярность, такие напитки содержат ряд активных веществ, способных вызывать не только кратковременный прилив бодрости, но и негативное влияние на организм при частом употреблении [1]. Для определения химического состава самых популярных энергетических напитков мы провели качественный анализ [2].

Для идентификации компонентов энергетических напитков были использованы стандартные аналитические методики:

Определение водородного показателя (pH): измерение проводилось с использованием индикаторных систем.

Идентификация углекислого газа: образцы подвергались нагреванию, выделяющийся газ пропускали через баритовую или известковую воду. Наличие газа подтверждалось по помутнению раствора вследствие образования нерастворимого карбоната.

Анализ содержания красителей: метод адсорбции на твердой фазе. К пробе добавлялся адсорбент (активированный или белый уголь) с последующим нагреванием для оценки степени обесцвечивания раствора.

Обнаружение кофеина: проводилась мурексидная проба. При окислении кофеина концентрированной азотной кислотой с последующим добавлением аммиака наблюдалось образование пурпурата аммония характерного красного цвета [3].

Определение водорастворимых витаминов:

Витамин С (аскорбиновая кислота): метод йодометрического окисления. В присутствии крахмального клейстера появление устойчивого синего окрашивания свидетельствовало о завершении реакции окисления.

Витамин B_6: качественная реакция с разбавленным раствором хлорида железа (III), сопровождающаяся появлением кирпично-красного окрашивания.

Идентификация углеводов (глюкозы): проба с гидроксидом меди (II). При нагревании смеси образца со свежеприготовленным осадком наблюдалось образование кирпично-красного осадка оксида меди (I).

Обнаружение подсластителей (аспартама): идентификация проводилась с помощью биуретовой реакции (на пептидную связь) и реакции Милона (на наличие ароматического кольца) [4].

Определение таурина: реакция с концентрированной азотной кислотой при нагревании. Положительным результатом считалось появление фиолетового окрашивания на границе разделения фаз.

Результаты качественного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты качественного анализа образцов энергетических напитков

№ обр	Название энерг. напитка	pH	Углекислый газ	Красители	Кофеин	Витамин С	Витамин B_6	Глюкоза	Аспартам	Таурин
1	Нон стоп	+	+	+	+	+	+	+	-	+
2	Monster	+	+	+	+	+	+	-	+	-
3	Genesis	+	+	+	+	+	+	+	-	-

В следующем эксперименте мы изучили влияние энергетиков на куриный белок, который может служить аналогом белка человеческого [5]. Отделили белок от желтка, пронумеровали чаши и положили в каждую белок, залили энергетиками и наблюдали в течении трех суток. Получили следующие результаты:

Через 5 минут белок начал сворачиваться;

Спустя 1 сутки - процесс сворачивания белка продолжался;

Через 3 суток - белок сильно свернулся, и появилась плесень.

Очевидно, что вещества, которые входят в состав энергетиков, способны вызвать денатурацию куриного белка, следовательно, и на организм человек они могут оказывать вредное действие [6].

Выводы

1. Изучение химического состава энергетиков позволило сделать вывод о том, что их употребление действительно вызывает резкий прилив энергии, однако не приносит дополнительные силы извне, а всего лишь заставляет организм использовать внутренние резервы. Поэтому через несколько часов после приема напитка может возникнуть еще большая усталость.

2. Вещества, входящие в состав энергетиков, пагубно влияют на ткани животного происхождения, следовательно, и на состояние организма человека могут оказать негативное воздействие.

Литература

1. Плотникова И. В. Кофеин и энергетические напитки: влияние на организм человека // Вестник РУДН. Серия: Медицина. - 2019. — Т. 23, №2. — С. 210-217.

2. Орлова Т. Н., Сидоров В. И. Безалкогольные энергетические напитки: состав и влияние на здоровье // Гигиена и санитария. — 2020. — № 6. — С. 45-50.

3. Иванова Е. А., Петров С. М. Исследование влияния кофеина на сердечно-сосудистую систему // Медицинский журнал России. — 2018. — № 4. — С. 33- 38.

4. ГОСТ 31985-2013. Напитки безалкогольные. Общие технические условия. — М.: Стандартинформ, 2014.-12с.

5. ГОСТ 28188-2014. Напитки безалкогольные. Методы анализа. — М.: Стандартинформ, 2015. — 20с.

6. Баранов А. А., Кучма В. Р. Здоровье детей и подростков в условиях современных нагрузок. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016 – 256с.

УДК 543.27.-8

Оценка влияния условий и времени эксплуатации на сорбционные свойства покрытий пьезосенсоров на основе глубоких эвтектических растворителей холина

Мащенко К.Ю., Шуба А.А.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия

E-mail: ksysha22060622@gmail.com

В настоящее время очень востребован анализ газообразной среды с помощью различных датчиков и систем сенсоров. Сенсоры на основе пьезокварцевых резонаторов широко распространены из-за их низкой стоимости и высокой чувствительности. Важным элементом сенсора является чувствительное покрытие, которое обеспечивает селективность и чувствительность анализа и со временем может менять свои свойства из-за влияния внешних факторов, что необходимо учитывать разработке методик анализа и своевременной замены сенсоров.

Цель исследования – оценить влияние условий и времени эксплуатации на чувствительность пьезокварцевого микровзвешивания паров карбоновых кислот тонкими покрытиями на основе гидрофильных глубоких эвтектических растворителей холина хлорида.

Покрытия пьезокварцевых резонаторов формировали из глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) [1]. ГЭР – смесь двух веществ, температура плавления которой значительно ниже температуры плавления исходных веществ за счет образования сети водородных связей. В качестве акцептора электронов применяли холина хлорид, в качестве донора – органические кислоты, многоатомные спирты, содержащие различное количество ОН групп: винная кислота – HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH; яблочная кислота – HOOC–CH_2–CHOH–COOH; янтарная кислота – HOOC-CH_2-CH_2-COOH; адипиновая кислота – HOOC$(CH_2)_4$COOH; сорбит – CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH_2(OH). Хлорид холина и кислоту или сорбит смешивали в мольном соотношении 1:1 до образования вязкой жидкой смеси. К 10 г смеси добавляли 90 г этанола, перемешивали и затем наносили на электроды пьезокварцевых резонаторов методом напыления.

Полученные пленки высушивали до постоянной массы при температуре 50°С, определяли массу покрытия по уравнению Зауэрбрэя и проводили измерение сорбции летучих веществ на многоканальном газовом анализаторе «МАГ-8». В качестве тест-веществ выбраны летучие карбоновые кислоты (муравьиная и уксусная) и вода. Карбоновые кислоты являются летучими метаболитами живых организмов и их определение в сложных смесях позволяет получить дополнительные сведения об энергетическом статусе клеток и микроорганизмов. Исследование сорбции

как насыщенных паров веществ, так и газовой фазы их водных растворов, на полученных покрытиях проводили в течение 1 года.

В качестве меры оценки сорбционных свойств рассчитывали удельную массовую чувствительность микровзвешивания ($S_{уд}$, Гц·дм^3/мг^2) паров веществ [2]. Установлено, что удельная массовая чувствительность микровзвешивания паров веществ не зависит от строения донора электронов и определяется, предположительно, степенью самоассоциации в покрытии. За 1 год эксплуатации сенсоров удельная массовая чувствительность микровзвешивания паров веществ покрытиями для разных концентраций веществ изменилась по-разному (рис.1).

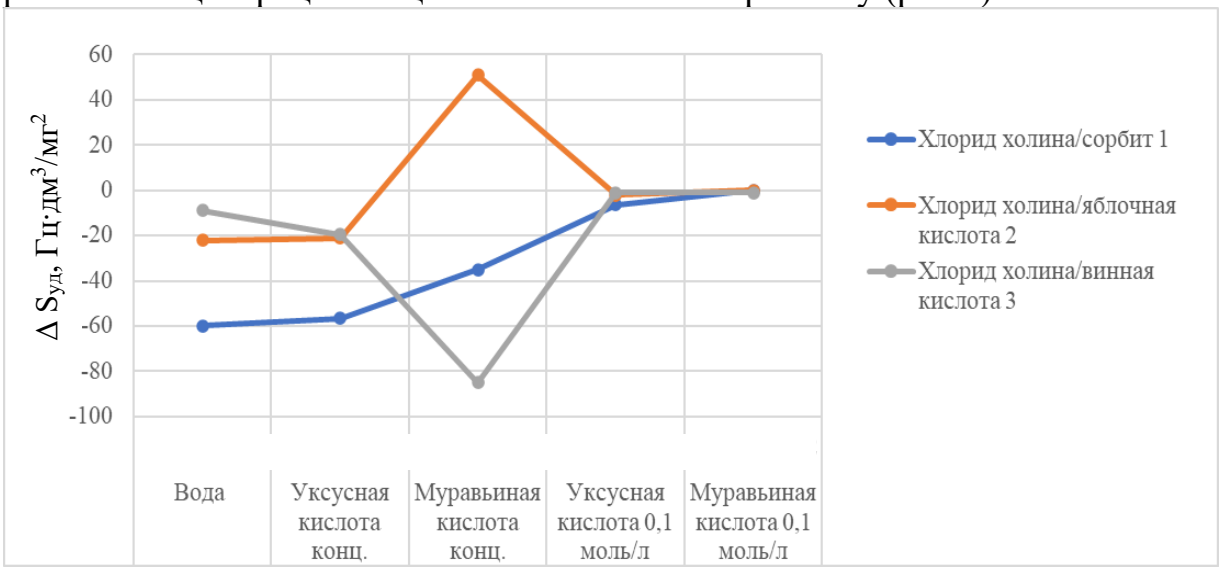


Рисунок 1 – Изменение удельной массовой чувствительности микровзвешивания (Δ $S_{уд}$, Гц·дм^3/мг^2) паров веществ на различных покрытиях

При измерении равновесной газовой фазы насыщенных паров веществ изменения удельной массовой чувствительности микровзвешивания значительнее для всех покрытий, чем при измерении газовой фазы водных растворов карбоновых кислот. Это связано с абсолютными значениями удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров веществ. Ранее показано высокое сродство покрытий на основе холина и кислот к парам муравьиной кислоты, в связи с этим наблюдается аномальное изменение $S_{уд}$ для покрытий за год. Для селективного определения паров муравьиной кислоты при длительной эксплуатации возможно применение сенсора с покрытием на основе холина и яблочной кислоты.

Литература

1. Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии / О.В. Морозова [и др.] // Успехи биологической химии. – 2023. – Т. 63. – С. 301–348.

2. Шуба А. А., Кучменко Т. А., Умарханов Р. У. Оценка возможности прогноза и регуляции сорбционных свойств композитных покрытий пьезокварцевых сенсоров //Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. – №. 4. – С. 630-641.

УДК 543.27:616.31-074

Применение химических сенсоров для решения задач саливадиагностики

Недикова Д.О., студент 2 курса, Кучменко Т.А., д-р хим.наук, проф.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Россия
E-mail: darya.nedikova@mail.ru

В современной медицинской диагностике наибольший интерес представляет исследование профиля летучих соединений (ЛС) – биомаркеров различных биопроб, которые могут быть взяты неинвазивным способом [1].

Таблица 1. Количество изученных ЛОС биопроб

Биопробы	Количество изученных биомаркёров
Выдыхаемый воздух (выдох)	872
Слюна	359
Кровь	154
Грудное молоко	256
Кожные выделения	532
Моча	279
Кал	381

Стандартом среди неинвазивных и полуинвазивных методов диагностики остаётся исследование крови и мочи. Кровь и моча содержат широкий спектр различных биомаркёров, отражающих состояние человека. Заметим, что содержание ЛОС в слюне и моче аналогично содержанию этих же веществ в крови человека [2], данные биопробы также являются надёжными диагностическими жидкостями.

Современная медицина стремится к сокращению времени и упрощению процедуры анализа, что вынуждает обращаться к различным тест-системам. Основой для разработки экспрессных методов диагностики часто являются биологические жидкости, которые могут быть взяты неинвазивным или полуинвазивным способом. Например, на основе анализа профиля ЛС слюны человека возможно создание экспрессного тестирования, позволяющего оценить наличие различных патологий и опасных биохимических процессов в организме. Слюна как биопроба также имеет ряд преимуществ: простота сбора, хранения и транспортировки. Тест-систему по слюне возможно использовать в фельдшерских пунктах для быстрой оценки состояния пациентов, на дому, также в области превентивной медицины.

Современная медицина подразделяет слюну на два вида: собственно слюна и ротовая жидкость (смешанная слюна). В области саливадиагностики применяется смешанная слюна. По своему составу

ротовая жидкость неоднородна, она содержит несколько компонентов [3]. Согласно некоторым источникам, наиболее общими метаболитами слюны у здоровых добровольцев являются: этанол, 2-пропанол, индол, фенол, стирол, додеканол, ацетон, 2-гептанон и лимонен [4].

Таблица 2. Состав ротовой жидкости

Компонент слюны	Составляющая компонента
Протеом	Набор белков
Транскриптом	Совокупность всех молекул РНК
Метаболом	Совокупность низкомолекулярных метаболитов
Микробиом	Сообщество микроорганизмов

Сообщество микроорганизмов, живущих в ротовой жидкости, также подразделяется на несколько видов: резидентная, транзиторная и факультативная микробиота. Наибольшую опасность для здоровья человека представляет именно факультативная микробиота, которая может содержать патогенные или условно-патогенные бактерии. Наибольшую опасность среди бактерий, которые могут входить в состав факультативной микробиоты, представляет уреазопродуцирующая бактерия *Helicobacter pylori*. Данный микроорганизм признан канцерогеном первой группы [5].

Существуют исследования, утверждающие возможность обнаружения *Helicobacter pylori* в слюне и зубном налёте. На основе этих данных ранее был предложен способ диагностики на основе метода пьезокварцевого микровзвешивания и прибора «МАГ-Мед». Тестирование проводили путём измерения равновесной газовой фазы (РГФ) над ротовой жидкостью до и после нагрузки карбамидом. Добровольцев разделяли на группы согласно изменению интегрального критерия максимальных сигналов сенсоров до и после нагрузки. Такой подход не отличался надёжностью из-за низкой чувствительности массива газовых сенсоров к продуктам метаболизма бактерии. Для повышения достоверности принятия решений о разделении добровольцев на группы «норма» и «патология» был применён новый способ обработки многомерных данных «CHROMA-Q». С учётом данных обучающей выборки тест-веществ (кинетические параметры сорбции, площади «визуальных отпечатков» РГФ над ключевыми аналитами по разным маскам, нормированные сигналы сенсоров) были установлены границы принятия решений или же цветовые диапазоны (см. рис. 1). На этапе установления цветовых диапазонов был заложен характер отклонения в биопробах: смещение цветовых меток в красную или фиолетовую зону будет свидетельствовать о различных патологиях, выделении разных ЛС ротовой жидкостью добровольцев.

Измерения РГФ над тест-веществами, выбранными согласно продуктам жизнедеятельности, *Helicobacter pylori,* обработали с применением выбранного способа и нанесли на RGB cube.

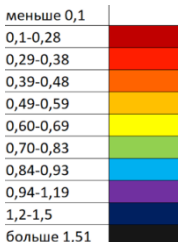


Рис. 1. Границы принятия решений и соответствующие им цветовые метки

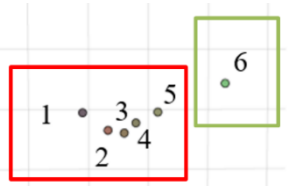


Рис. 2. Цветовые метки тест-веществ в пространстве RGB cube: 1 – карбамид 2 г/дм^3, 2 – аммиак 0,75 г/дм^3, 3 – аммиак 0,15 г/дм^3, 4 – диэтиламин 3,5 г/дм^3, 5 – аммиак 0,30 г/дм^3, 6 – дистиллированная вода

Заметим, что суммарная цветовая метка, соответствующая дистиллированной воде, обособлена от остальных тест-веществ и окрашена в зелёный цвет (см. рис.2). Цветовые метки, соответствующие растворам диэтиламина и аммиака, сгруппировались в одной области цвета. Соответственно, с применением уже существующего массива сенсоров и нового способа обработки многомерных данных, возможно зафиксировать отклонения от нормы у добровольцев. Достоверно дифференцировать воспаление и повышенную активность уреазородуцирующих микроорганизмов на данном этапе невозможно. Такой подход к обработке данных был применён для исследования биопроб добровольцев (рис.3)



а) *б)*

Рис. 3. Цветовые метки ротовой жидкости добровольцев до нагрузки карбамидом (а) и после нагрузки карбамидом (б): 1 – группа «патология», 2 – группа «норма»

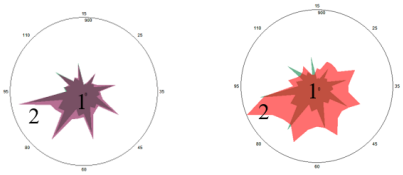
Цветовые метки на рис.3. в пространстве RGB куба имеют явную дифференциацию. Отметим, что на рис.3 (а) две цветовые метки, соответствующие ротовой жидкости добровольцев, имевших жалобы на ЖКТ, смещены в фиолетовую область цвета. После добавления раствора карбамида цветовые метки ротовой жидкости этих добровольцев сильнее смещаются в фиолетовую зону. Полученные результаты свидетельствуют о возможном воспалении в области ЖКТ и повышенной активности уреазолитиков, что совпадает с анамнезом. Соответственно, способ CHROMA-Q и подобная методика анализа применима для решения задач саливадиагностики в области заболеваний ЖКТ.

Профиль ЛС ротовой жидкости отражает состояние организма человека. Согласно некоторым источникам, изучено большое количество ЛС, выделяемых ротовой жидкостью, которые могут стать потенциальными маркёрами различных заболеваний, не связанных с ЖКТ. Пиридин, бутилацетат, фенол – некоторые летучие соединения, преобладающие в смешанной слюне при различных патологиях.



Рис. 4. Цветовые метки, соответствующие РГФ над тест-веществам: 1 – фенол, 2 – бутилацетат, 3 – дистиллированная вода, 4 – пиридин

На рис.4 наблюдается дифференциация цветовых меток в пространстве куба, что позволяет сделать вывод о возможности применения метода саливадиагностики на основе технологии «электронного носа» для мониторинга различных заболеваний, в том числе и не связанных с ЖКТ.



а) *б)*

Рис. 5. Сравнение «визуальных отпечатков» РГФ над ротовой жидкостью добровольцев с онкологией (а) и язвенным колитом (б): 1 – группа норма, 2 – группа патология

На рис.5 отметим явное различие «визуальных отпечатков» между группой «норма» и «патология». Полученные результаты свидетельствуют о положительной перспективе применения химических сенсоров для решения задач саливадиагностики в различных областях.

Литература

1. A review of the volatiles from the healthy human body / B. De Lacy Costello, A. Amann, H. Al-Kateb, C. Flynn, W. Filipiak, T. Khalid, D. Osborne, N. M. Ratcliffe. – DOI 10.1088/1752-7155/8/1/014001 // Journal of Breath Research. – 2014. – Vol. 8, № 1. – Art. 014001. – URL: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24421258/ (дата обращения: 05.02.2026).

2. Гематосаливарный барьер: строение, функции, методы (обзор литературы) / И. А. Селезнёва, Ю. В. Мякишева, А. В. Колсанов. – DOI 10.51620/0869-2084-2022-67-6-334-339 // Клиническая лабораторная диагностика. – 2022. – Т. 67, № 6. – С. 334–339. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/gematosalivarnyy-barrier-stroenie-funktsii-metody-obzor-literatury (дата обращения: 10.02.2026). – Текст : электронный.

3. Селезнёва, И. А. Саливадиагностика при молекулярно-деструктивных поражениях организма : специальность 03.01.04 «Биохимия» : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Селезнёва Ирина Александровна ; Самарский государственный медицинский университет. – Самара, 2020. – 264 с.

4. Lubes, G. GC-MS based metabolomics used for the identification of cancer volatile organic compounds as biomarkers / G. Lubes, M. Goodarzi. – DOI 10.1016/j.jpba.2017.07.013 // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2018. – Vol. 147. – P. 313–322. – URL: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28750734/ (дата обращения: 05.02.2026).

5. Helicobacter pylori, клиническое значение и принципы диагностики / Д. С. Бородин, И. Н. Войнова, П. А. Белый, А. С. Тертычный, А. В. Макаров, Т. Л. Лапина, В. Т. Ивашкин. – DOI 10.33029/2305-3496-2022-11-1-119-129 // Инфекционные болезни: новости, мнения, обучение. – 2022. – Т. 11, № 1 (40). – С. 119–129.

УДК 54.062

Количественное определение индометацина в лекарственных препаратах

Никитин С.А.
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия
E-mail: srgnktn@yandex.ru

В данной работе проведен титриметрический анализ индометацина с целью определения количественного содержания активного вещества в препарате индометацин (Софарма, Болгария).

Для алкалиметрического определения индометацина точную навеску 0,1 г растертых таблеток индометацина, растворяли в 10 мл этанола, предварительно нейтрализованного по фенолфталеину. Полученный раствор титровали 0,1 М раствором NaOH при постоянном перемешивании до появления устойчивой бледно-розовой окраски. Аналогично проводили титрование из ацетона. Реакция протекала по уравнению:

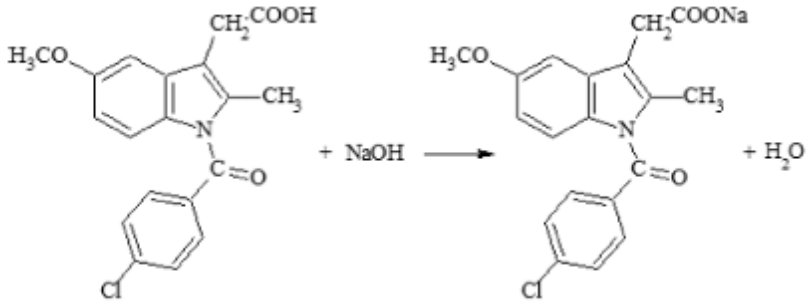


Рисунок 1. Реакция алкалиметрического титрования индометацина

Результаты количественного содержания индометацина в исследуемом лекарственном препарате представлены в таблице 1. Данные значения получены из расчёта, что на 1 мл М раствора NaOH приходится 0,0342 г индометацина.

Таблица 1. Результаты алкалиметрического определения индометацина

Растворитель	Масса теоретическая индометацина, г	Масса практическая индометацина, г
Этиловый спирт	0,0250	0,02486
Ацетон	0,0250	0,02494

Из результатов можно сделать вывод о подлинности препарата.

УДК 556

Синхронное исследование качества воды в тверских реках и озерах

Павлов И.Е.[1], Ковалев М.В.[2], Липкина Е.А.[2], Крюков Т.В.[2], Никольский В.М.[1], д-р хим. наук, проф.

[1]ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия

[2]ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет», Тверь, Россия

E-mail: p000797@mail.ru

Вода – это обитаемая сфера и природные питьевые ресурсы. Изменение экологического состояния водной среды непосредственно сказывается на здоровье людей, на существовании животного и растительного мира. В вопросах соблюдения экологического равновесия особое значение имеет мониторинг техногенного воздействия на водоёмы, чтобы отследить изменение состава и качества воды во времени. Анализ публикаций по исследованию состава и качества воды подтверждает возможность использования метода ретроспективного анализа для оценки изменений, происходящих в природе. Такой анализ состава воды в водоёмах позволяет установить закономерности изменения анализируемых характеристик и определить факторы, влияющие на эти изменения [1].

Главными ионами, определяющими не только качество пресной воды, но и качество жизни, являются катионы щелочных металлов (Na^+, K^+) и катионы щёлочноземельных элементов, определяющих жёсткость воды (Ca^{2+}, Mg^{2+}). Для человека, потребляющего воду, необходимо, чтобы содержание кальция в организме было сбалансировано с содержанием магния на уровне 2 : 1 . Избыток магния влияет на развитие атеросклероза и других патологических состояний, тогда как его недостаток может привести к дефициту калия и стать причиной дисфункции миокарда и развития аритмий.

Химический состав воды является определяющим фактором элементного гомеостаза человека, поэтому необходимо нормировать в питьевой воде не только показатели безопасности, но и рекомендовать параметры их физиологической полноценности.

При экологической оценке качества питьевой воды следует учитывать не столько содержание калия, сколько соотношение натрий : калий. В естественных условиях оно приближается к 10. Снижение в воде этого соотношения в источниках, расположенных вблизи мест скопления животных или человека из-за высокой сорбируемости животного калия и поглощения его бактериями, увеличивает риск сердечно-сосудистых заболеваний.

В нашей статье представлены результаты регионального ретроспективного анализа качества воды в тверских реках Волга и Тверца,

а также в местных озерах Селигер и Удомля на основе исследований начала XXI века в сочетании с данными, полученными авторами этой статьи.

Озеро Селигер принадлежит бассейну реки Волги. Площадь озера Селигер 260 кв. км, наибольшая глубина 24 метра, средняя — 5,8 метра. Озеро лежит на высоте 205 метров над уровнем моря и имеет ледниковое происхождение. Озеро Удомля принадлежит бассейну Балтийского моря. Площадь озера 10 кв. км, длину 7,4 км, максимальную ширину 3,2 км. Средняя глубина озера 10 м, наибольшая - 30 м. Объем 100 млн. куб. м.

Осуществлён химический анализ основных показателей качества воды в пробах из различных водоёмов на содержание катионов щелочных металлов (Na^+, K^+) и катионов щёлочноземельных элементов, определяющих жёсткость воды (Ca^{2+}, Mg^{2+}). Пробы воды брались из рек Волга и Тверца в пределах г. Твери и из озер Тверской области Селигер и Удомля. Отбор и подготовку проб проводили по стандартным методикам. Жёсткость выражается в градусах жёсткости (°Ж), причём один градус жёсткости соответствует концентрации щёлочноземельного элемента, численно равной 1/2 его миллимоля на литр (1 °Ж = 1 мг-экв/л). Пробы воды отбирались объёмом не менее 400 мл в ёмкость, изготовленную из полимерных материалов или стекла. Методы определения содержания щёлочноземельных элементов и общей жёсткости основан на образовании комплексных соединений Трилона Б с ионами металлов. Определение проводили титрованием пробы раствором Трилона Б при pH = 10 в присутствии индикатора. Анализ содержания щелочных металлов осуществляли методом фотометрии пламени. Результаты представлены в таблице.

Таблица 1. Сводная таблица макрокомпонентного состава проб воды, мг/л

Водоём	Na^+	K^+	Na^+/K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}/Mg^{2+}	°Ж
Волга, Тверь, 2022 [1]	2.67	1.21	2.21	37.00	11.00	3.36	2.40
Волга, Тверь, 2025*	2.73	1.32	2.07	40.21	12.08	3.33	2.61
Тверца, Тверь, 2016 [2]	2.90	1.37	2.12	35.30	21.00	1.68	2.80
Тверца, Тверь, 2025*	2.97	1.41	2.11	34.00	21.20	1.60	2.76
Озеро Селигер [3]	2.48	1.15	2.16	16.00	2.40	6.67	0.92
Озеро Удомля, 1984 [4]	4.00	1.80	2.22	36.00	8.50	4.24	2.20
Озеро Удомля, 2025*	9.62	7.28	1.32	40.90	12.10	3.38	2.60

* Результаты собственных исследований.

Если в воде неурбанизированных регионов соотношение Na: K приближается к 10, то в освоенных местах, таких как городская черта Твери и промышленно развитые окрестности, этот параметр чуть превышает величину 2 (Таблица 1). Другой параметр качества воды - жёсткость в реке Тверца с 2016 года (2.80 ^{0}Ж) до настоящего времени (2.76 ^{0}Ж) за 10 лет практически не изменился, тогда как в реке Волга наблюдается тенденция к

росту этого показателя (рост почти на 9 % к нашим дням, по сравнению с 2019 годом) при практически сохранном соотношении кальция к магнию).

Локальные исследования изменения состава воды в Волге вблизи промышленной зоны позволили оценить техногенное воздействие на содержание растворённых веществ в воде этой реки таких промышленных предприятий как Тверской вагоностроительный завод (ТВЗ), расположенный в городской черте на берегу Волги.

В реке, выше ТВЗ по течению, жёсткость воды составляла 2.20 ^{0}Ж, а ниже ТВЗ этот параметр вырос до 3.66 ^{0}Ж. Такой всплеск содержания растворённых веществ в речной воде нивелируется далее притоком менее загрязненных малых рек. Так в пределах Твери в Волгу впадают реки Тьмака и Тверца, воды которых увеличивают объём Волги на 1/3 (расход воды растёт с 182 м^3/сек до 240 м^3/сек [5], что приводит к снижению общей жёсткости воды в Волге до 2.61 ^{0}Ж).

В тверских озерах ситуация складывается следующим образом. Озеро Селигер ледникового происхождения и до настоящего времени охраняется как заповедная зона, поэтому в нём общая жёсткость воды минимальна (0.92 ^{0}Ж). Озеро Удомля 40 лет назад, с 1984 года, стало водоёмом-охладителем запущенной в эксплуатацию Калининской атомной электростанции (КАЭС). За истекшее время работы КАЭС температура воды в озере повысилась относительно естественного фона на 6-10 градусов. Повышенное испарение воды этого озера увеличило содержание растворённых соединений и общая жёсткость воды выросла более чем на 18 % с 2.20 ^{0}Ж до 2.60 ^{0}Ж. Пока это не критично, т.к. нормативными документами содержание кальция допускается до 180 мг/л, а содержание магния ограничивается до 40 мг/л, но со временем потребуется корректировка процесса охлаждения реакторов АЭС с тем, чтобы защитить природу и население от чрезвычайных ситуаций, связанных с работой КАЭС.

Литература

1. Тихомиров, О.А. Региональный ретроспективный анализ воды и донных отложений Верхней Волги / О.А. Тихомиров, А.В. Бочаров, В.М. Никольский [и др] // Водные ресурсы. – 2022. – Т. 49, № 3. – С. 325–332. DOI: 10.31857/S0321059622030178

2. Мейсурова, А.Ф. Содержание металлов в пробах воды из реки Тверца (Тверская обл.) / А.Ф. Мейсурова // Вестн. ТвГУ. Серия«Биол.и экол.». – 2016. – № 4. – С. 329–339.

3. Григорьева, И.Л. Сравнительная гидрохимическая характеристика различных типов озер Тверской области / И.Л. Григорьева, А.Б. Комиссаров, В.В. Кузовлев [и др] // Вестн. ТвГУ. Серия «Геогр. и геоэкол. – 2024. – № 1 (45). – С. 13–22. DOI: 10.26456/2226-7719-2024-1-13-22

4. Григорьева, И.Л. Сравнительная гидрохимическая характеристика озер-охладителей Калининской АЭС / И.Л. Григорьева, А.Б. Комиссаров, И.В. Ланцов [и др] // Промышленное и гражданское строительство. – 2014. – № 2. – С. 66–69.

5. Сазонов, А.А. Синхронные исследования качества воды реки Волги / А.А. Сазонов, А.А. Лисина, О.Н. Ерина [и др] // Водное хозяйство России: пробл., технол., управление. – 2024. – № 5. – С. 98–114. DOI:10.35567/19994508-2024-5-98-114

УДК 543.067.5

Тест-определение свинца в сточных водах

Ревенко И.Е. студент 2 курса магистратуры,
Щепина Н.Д., канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, ДНР, Россия
E-mail: irochka2002revenko@mail.ru

Согласно СанПиН 2.1.3684-21свинец относится ко 1-му классу опасности (вещества чрезвычайно высокой опасности). Его широкое применение привело к масштабному загрязнению окружающей среды и негативному воздействию на организм человека во многих регионах мира.

Поэтому разработка простых, чувствительных тест-методов определения свинца в объектах окружающей среды является актуальной задачей.

В настоящее время имеется большое количество тест-средств для определения свинца. Каждые из них имеют свои преимущества и недостатки, такие как низкая избирательность, недостаточная контрастность и однородность цветовых переходов и др.

Цель работы – исследование возможностей реагентных индикаторных бумаг (РИБ) на основе органических реагентов: ксиленолового оранжевого, сульфарсазена, 4-(2-пиридилазо)резорцина, бромпирогаллолового красного для экспрессного определения ионов свинца (II) в сточных водах в полевых условиях.

Определение свинца с использованием предложенных реагентных бумаг включает следующие стадии 1) изготовление тест-полос РИБ с использованием органических реагентов, образующих со свинцом окрашенные соединения; 2) создание оптимальных условий определения свинца; 3) оценка содержания свинца в исследуемом растворе методом бумажной хроматографии по длине окрашенной зоны.

Установлены оптимальные условия импрегнирования органических реагентов на хроматографическую бумагу; средообразующие и маскирующие агенты, повышающие специфичность условий и возможность применения в водах различного происхождения; размеры полос и вид хроматографической бумаги. Показано, что линейная зависимость длины окрашенной зоны от концентрации свинца (II) наблюдается в диапазоне концентраций 1-20 мг/л.

Разработана тест-методика определения содержания ионов свинца (II) в сточных и технологических водах методом бумажной хроматографии по длине окрашенной зоны. Диапазон определяемых содержаний 1 – 20 мг/л. $S_r = 0,15$.

УДК 543.4

Оценка эффективности извлечения антибиотиков из крови

Соколова Л. И., Шека Е. А.
ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»,
Владивосток, Россия
E-mail: elena-sh-04@mail.ru

Анализ антибиотиков в биологических системах представляет собой важную аналитическую задачу из-за присутствия белковой матрицы, которая взаимодействует с молекулами лекарственных препаратов и искажает результаты количественного определения вещества. Одним из ключевых этапов анализа является пробоподготовка, направленная на удаление белковой матрицы и перевод антибиотиков в исследуемый раствор.

Целью работы являлся поиск оптимального способа и реагента для коагуляции крови и определение степени извлечения антибиотиков из образцов крови.

Объектами исследования являлись антибиотики: амоксициллин, хлорамфеникол, тиамфеникол и флорфеникол, а модельной системой служили образцы свиной крови. Для коагуляции белков применяли изопропиловый спирт, этиловый спирт и ацетат свинца (II). После отделения коагулированных белков провели количественное определение антибиотиков методом УФ-спектроскопии. [1]

Определены максимумы поглощения для исследуемых антибиотиков: амоксициллина, хлорамфеникола, тиамфеникола и флорфеникола, равные 228 нм, 277 нм, 224 нм и 224 нм, соответственно, и подобраны условия пробоподготовки модельной системы. Показано, что изопропиловый спирт обладает наиболее выраженными коагулирующими способностями по сравнению с этиловым спиртом и ацетатом свинца (II).

Рассчитаны степени извлечения антибиотиков из модельной системы крови. Для амоксициллина степень извлечения составила 76,10%, для хлорамфеникола – 81,89%, для тиамфеникола – 70,15%, для флорфеникола – 72,77%. Полученные результаты, свидетельствуют о том, что применение органических коагулянтов позволяет обеспечивает степень извлечения антибиотиков, позволяющую проводить исследования методом УФ спектроскопии. [2]

1. Asan A., Seddiq N. A simple spectrophotometric determination of amoxicillin in drug samples // Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry. 2022. Vol. 9, No. 2. P. 423–432. DOI:10.18596/jotcsa.978686.

2. Castañeda L., Carrillo E., García M. Spectrophotometric determination of florfenicol in polymeric nanocapsule systems // Journal of Pharmaceutical Analysis. 2018. Vol. 8, No. 4. P. 250–256.

УДК 543.48: 543.421/.424

Определение гуминовых кислот в присутствии катионов натрия, кальция и меди

Суряднова А. С. студент 3 курса, Бондарева Л. П., канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия
E-*mail:* annsuryadnova@yandex.ru.

Количественное определение гуминовых кислот (ГК) в водных средах довольно часто проводят спектрофотометрическим методом в УФ-, видимой и ИК- областях, для определения ГК в почве используют также термический анализ (дериватографию), гельхроматографию и гравиметрический анализ. Как известно, характеристическая длина волны зависит от ионной формы детектируемого вещества, а она в свою очередь определяется возможным образованием солей или комплексных соединений с катионами.

В чернозёмных почвах Воронежской области содержится достаточное количество катионов кальция и натрия, а качестве фунгицида может быть внесён сульфат меди (II). Гуминовые кислоты обладают способностью связываться с катионами металлов благодаря наличию атомов кислорода и азота в ионообменной составляющей ГК. Таким образом при разработке спектрофотометрического способа определения концентрации ГК в водных растворах необходимо установить возможное влияние катионов на характеристическую длину волны и в целом на точность определения ГК актуальной для мониторинга плодородия почвы.

В работе гравиметрическим методом установили массовую долю водорастворимых гуминовых кислот и спектрофотометрическим методом определили максимум поглощения водного раствора ГК при длине волны 254 нм. С использованием товарного продукта получили линейную зависимость оптической плотности от концентрации с коэффициентом детерминации 0,995, что соответствует закону Бугера-Ламберта-Бера и позволяет использовать градуировочный график для определения концентрации ГК.

Целью работы стало установление влияния катионов натрия, кальция и меди (II) на спектральные характеристики водных растворов гуминовых кислот и изучение равновесия комплексообразования в системе ГК с катионами меди (II). Изучение равновесий наиболее часто проводят совестно потенциометрическим и спектрофотометрическим методами, позволяющими определять состав раствора без смещения химического равновесия и рассчитывать константы равновесия реакций. Спектрофотометрическим методом определяли состав комплексных

соединений, потенциометрическим методом устойчивость гуминовых комплексов с катионами меди.

На спектрофотометре Shimadzu получали спектры поглощения растворов ГК в присутствии различных концентраций катионов кальция и натрия. Обнаружили, что присутствие этих ионов не приводит к смещению полос поглощения. Катионы натрия и кальция обладают низкой комплексообразующей способностью по отношению к функциональным группам ГК. Однако происходит увеличение оптической плотности раствора при длине волны 254 нм, что, вероятно, объясняется изменением ионной формы и переход ГК в гумат. Согласно литературным данным, присутствие в большом количестве катионов кальция в почве приводит к значительному увеличению оптической плотности без существенного смещения характеристической длинны волны.

Присутствующие в почве катионы тяжёлых металлов, в отличие от катионов щелочных и щёлочноземельных, приводят к смещению спектра поглощения из-за образования комплексных соединений. В литературе есть данные об использовании ГК в качестве ионообменников для удаления катионов тяжёлых металлов.

Для определения состава соединений гумата с катионами меди (II) получили спектры поглощения растворов при различных соотношениях ГК : Cu^{2+}.

Для определения состава комплексных соединений строили кривые насыщения комплексного соединения: зависимость оптической плотности растворов ГК с различным мольным соотношением катионов при характеристической длине волны. По пересечению прямых линий установили, что ГК с медью (II) образует комплексные соединения в соотношении 1:5.

Константу устойчивости комплексных соединений установленного состава определили, используя метод Я. Бъеррума, в основе которого лежит титрование щёлочью дважды, сначала раствор ГК, а затем раствор ГК в присутствии катионов металла. Построили интегральные и дифференциальные кривые титрование для определения объёма титранта в точке эквивалентности, расчета концентрации свободного лиганда и функции образования Бъеррума (ṅ). Получили кривую образования в координатах pH = f (ṅ) и определили константу устойчивости комплексного соединения при ṅ = 4,5. Она оказалась равна pK_y = 4,7.

Таким образом установлено, что для количественного определения спектрофотометрическим методом гуминовых кислот в водных средах необходимо контролировать содержание комплексообразующих катионов, в частности катионов меди (II), поскольку их присутствие приводит не только к изменению оптической плотности раствора, но и смещению характеристической длины волны.

УДК 544.723; 544.723.3; 543.05

Выбор оптимального элюента для разделения благородных металлов после сорбции на поливинилимидазоле, сшитом тетраметилендибромидом, в динамическом режиме

Торрес Д.Ф.[1], Кузнецова К.Я.[1], Петрова Ю.С.[1], Пестов А.В.[2]

[1]Уральский федеральный университет, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды, Екатеринбург, Россия

[2]Истиутут органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: *danieltorreskd@gmail.com*

При их определении благородных металлов в составе различных объектов во многих случаях на этапе пробоподготовки используются сорбционные методы разделения и концентрирования. Сложный состав матриц, в составе которых необходимо контролировать содержание данных металлов, обуславливает потребность в новых высокоселективных материалах для их концентрирования. Поэтому исследование свойств новых сорбентов для разделения и концентрирования ионов благородных металлов является важным направлением современной аналитической химии. При этом достаточно часто разделение благородных металлов в процессе сорбции не достигается, однако в ряде случаев селективно элюировать сорбированные компоненты позволяет использование подходящих десорбирующих растворов.

Целью данной работы являлся выбор оптимального элюента для разделения серебра (I), золота (III) и палладия (II) после их сорбции на поливинилимидазоле (ПВИ), сшитом тетраметилендибромидом, в динамических условиях. Сорбент синтезирован и идентифицирован в Институте органического синтеза УрО РАН под руководством к. х. н. А. В. Пестова [1].

Сорбцию благородных металлов ПВИ, сшитым тетраметилендибромидом, проводили из модельных солянокислых растворов различного состава с концентрацией HCl 1 моль/дм^3 в динамических условиях. При этом исходная концентрация ионов благородных металлов в растворе составляла $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3. Определенное количество исследуемого раствора пропускали через концентрирующий патрон, заполненный сорбентом массой 0.1000 г со скоростью 2 см^3/мин. После сорбции проводили элюирование ионов благородных металлов со скоростью 1-2 см^3/мин с использованием в качестве регенеранта 50.0 см^3 0.5 или 1 %-го раствора тиомочевины в 2 моль/дм^3 хлороводородной кислоте или 70.0 см^3 0.1 или 0.5 моль/дм^3 KSCN, или 50.0 см^3 1 моль/дм^3 KI или 1 % водный/щелочной раствор тиосульфата натрия.

После установления оптимального регенеранта проводили апробацию поливинилимидазола, сшитого тетраметилендибромидом для разделения

серебра (I) и золота (III) при их совместном присутствии на ПВИ с использованием различных элюентов. Для этого пропускали последовательно 70.0 см^3 0.5 моль/дм^3 раствора KSCN или 50.0 см^3 1 %-м раствором тиомочевины в 2 моль/дм^3 хлороводородной кислоте. Концентрацию ионов металлов определяли с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре (Solaar M6).

Показано, что скорость пропускания раствора регенеранта не влияет на степень десорбции ионов металлов с поливинилимидазола. Также, установлено, что количественная десорбция серебра (I) достигается при использовании 30.0 см^3 0.5 %-го раствора тиомочевины в 2 моль/дм^3 хлороводородной кислоте, а золота (III) и палладия (II) при использовании 5.0–10.0 см^3 данного регенеранта. Установлено, что использование в качестве регенеранта 0.1 моль/дм^3 горячего раствора KSCN и 1 %-го раствора тиомочевины в 2 моль/дм^3 хлороводородной кислоте создает предпосылки для разделения золота (III) и серебра (I) в динамических условиях после их сорбции на ПВИ (рис.1).

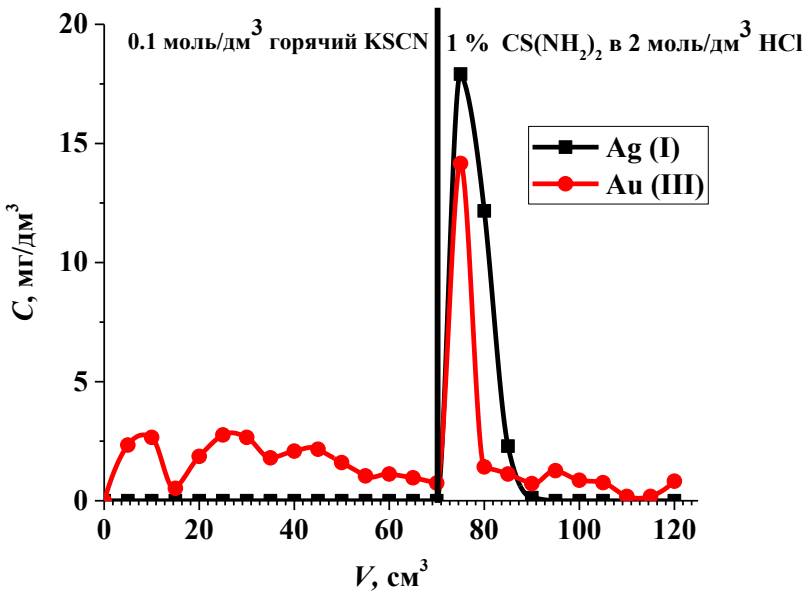


Рис. 1. Кривые элюирования серебра (I) и золота (III) с ПВИ, сшитого тетраметилендибромидом, последовательно 70 см^3 0.1 моль/дм^3 горячим раствором KSCN и раствором тиомочевины в 2 моль/дм^3 HCl, $m_{ПВИ}$– 0.1000 г.

Данное обстоятельство в целом может позволить селективно определять исследуемые ионы металлов в сложных по составу объектах с использованием инструментальных методов анализа.

Литература

1. Selectivity of cross-linked poly(N-vinylimidazoles) toward gold (III), palladium (II), platinum (IV): synthesis, mechanism, and recovery / K. Ya. Kuznetsova, V. Ya. Efimova, O. D. Yakurnova [et al] // Sep. Sci. Technol. – 2026. – Vol. 61, № 1. – P. 160–171.

УДК 543.08

Оценка стабильности сенсорных систем на основе квантовых точек для неинвазивной диагностики по летучему метаболому

Хмелевская Т.Н. [1]***, канд. хим. наук, доц.,***
Кучменко Т.А. [2,3]***, д-р хим. наук, проф., Серегин Е.С.*** [1]
[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко», г. Воронеж, Россия
[2]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, Россия
[3]Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва
e-mail: tatiana_ilinova@mail.ru

Развитие современной системы здравоохранения обусловливает необходимость внедрения высокоэффективных неинвазивных методов диагностики, обеспечивающих оперативное получение достоверной информации о состоянии пациента. Особую актуальность данная задача приобретает в контексте раннего выявления онкологических заболеваний, характеризующихся длительным бессимптомным течением, а также мониторинга состояния пациентов с диагнозом «рак» для оценки эффективности подбора терапии, и после выписки удаленно. В этой связи значительный интерес представляют подходы, основанные на анализе летучих органических соединений (ЛОС), образуемых в результате метаболических процессов и выделяемых организмом с выдохом, а также через кожный покров. Традиционно применяемые методы газовой хроматографии (ГХ) высоконадежны и информативны. Однако требуют пробоподготовку, квалифицированных специалистов непосредственно для проведения анализа, результаты не всегда высоковоспроизводимы, что связано со спецификой выдоха, как отбираемой биопробы [1]. По этой причине в качестве альтернативы нами рассмотрены газоаналитические системы типа «электронный нос» (ЭН). Применение ЭН позволяет регистрировать интегральный отклик сенсорного массива на смесь ЛОС без ее разделения, формируя специфический паттерн, как аналог отпечатков пальцев. Такой паттерн отражает изменения метаболического статуса, что позволяет рассматривать его характеристики, как диагностически значимые параметры [2].

В настоящем исследовании проведена оценка возможности дифференциации состояний «норма» и «рак» на основе анализа летучего метаболома с применением сенсорных систем, модифицированных квантовыми точками (КТ) сульфида кадмия, стабилизированными в полимерной оболочке хитозана различного состава. В качестве аналитических параметров использованы отношения откликов сенсоров

(параметры парной чувствительности), позволяющие нивелировать влияние абсолютной концентрации летучих соединений и учитывать селективность различных сорбционных фаз. По результатам пилотного этапа установлено, что предложенный подход обеспечивает высокие значения чувствительности и точности, а также позволяет выделить устойчивые диапазоны диагностических параметров для ранжирования добровольцев на группы «рак», «норма» и «ситуативная не норма», отражающую транзиторные физиологические отклонения, не связанные с развитием клинически значимых патологий [3]. Однако сканирование добровольцев через два года эксплуатации ЭН без замены сенсорных покрытий демонстрирует потерю диагностической значимости параметров (табл. 1).

Табл.1. Информативные параметры $A_{i/j}$ для добровольцев по результатам сканирования левого предплечья с применением ЭН на КТ

Добровольцы	**1/4**	**2/7**	**4/5**	Прогнозируемая классификационная группа	Соответствие результата верифицированному клиническому диагнозу (да/нет)
В1	0,57	-0,04	1,3	Рак	Нет
В2	0,46	0,05	1,6	Рак	Нет
В3	0,57	0,03	1,3	Рак	Нет
В4	0,49	0,08	1,4	Рак	Нет
В5	0,35	0,08	1,4	Рак	Нет
В6	0,36	0,08	1,4	Рак	Нет
В7	0,40	0,08	1,3	Рак	Нет

Выявленная ложность может быть обусловлена деградацией поверхности чувствительных покрытий сенсоров в процессе длительной эксплуатации и влиянием внешних факторов, в частности влажности, на их характеристики. Последнее также подтверждено дрейфом базовой линии сенсоров.

Для повышения надежности методики предложен подход, основанный на использовании кинетических параметров сорбции (a), характеризующих скорость взаимодействия летучих соединений с поверхностью сенсорного слоя в различные временные интервалы. Анализ динамики параметров a для паров воды без замены сорбентов в течение двух лет показал системное снижение их значений, не зависящее от природы используемых модификаторов. Данная закономерность свидетельствует о наличии общих механизмов структурной перестройки сенсорных слоев, приводящих к снижению их сорбционной активности. В этой связи корректировка аналитической информации, получаемой при сканировании ЛОС кожных покровов, может быть реализована путем введения поправочных коэффициентов, рассчитываемых как отношение значений кинетических

параметров *a*, определённых на различных этапах эксплуатации прибора. Применение данного подхода позволяет повысить достоверность интерпретации результатов сканирования ЛОС. Это подтверждается результатами слепого ранжирования условно здоровых добровольцев и онкобольных на группы «рак», «норма» и «ситуативная не норма»: введение поправочного коэффициента обеспечивает корреляцию верифицированного диагноза врача-онколога с диагностической группой, соответствующей реальному клиническому статусу добровольца.

Заключение. Длительная эксплуатация ЭН на КТ сульфида кадмия различного состава без обновления сорбционных покрытий приводит к деградации их структурно-функциональных свойств и снижению сорбционной активности. Это в том числе отражается и в утрате диагностической достоверности интерпретации результатов сканирования летучего метаболома, выделяемого кожными покровами, с применением таких газоаналитических систем. Методический подход, основанный на использовании кинетических параметров сорбции и введении корректирующих коэффициентов, обеспечивает повышение надежности принятия решений при неинвазивной диагностике паталогий в перспективе долгосрочного применения прибора.

Литература

1. Гашимова Э. М., Темердашева А. З., Порханов В. А., Поляков И. С., Перунов Д. В. Летучие органические соединения в выдыхаемом воздухе как биомаркеры рака легких. Достижения и возможные проблемы // Журнал аналитической химии. — 2022. — Т. 77, № 3. — С. 585–615.

2. Кучменко Т. А., Доровская Е. С., Менжулина Д. А., Чубаров Т. В., Мураховский И. А. Оценка возможности применения «электронного носа» для мониторинга отклонений при функциональном ожирении детей в условиях стационара. Наблюдения за изменением состояния при лечении // Журнал аналитической химии. — 2023. — Т. 78, № 3. — С. 274–287.

3. Кучменко Т. А., Хмелевская Т. Н., Узбеков Э. З., Климович А. А. Установление особенностей газового профиля кожи онкологических больных с применением «электронного носа» на квантовых точках: пилотное исследование // Журнал аналитической химии. — 2026. — Т. 81, № 1. — С. 105–119.

УДК 546.05

Синтез и исследование свойств нового магнитного сорбента на основе ценосфер и магнетита

Шаповалов П.А., Суханов П.Т., проф., Губин А.С., доц.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия
E-mail: shapovalovpa2005@mail.ru

Применение магнитных сорбентов обусловлено необходимостью экспрессного концентрирования следовых количеств веществ из больших объёмов проб. В отличие от классической экстракции метод не требует фильтрования или центрифугирования — частицы собираются внешним магнитом, что ускоряет проб подготовку. Наноразмер магнитных частиц обеспечивает полноту отделения от сложной матрицы, а модификация поверхности — селективность. Метод экологичен за счёт исключения токсичных растворителей и применим в полевых условиях. Таким образом, применение магнитных сорбентов сочетает скорость, эффективность и характеристики «зелёной» химии, отвечая современным требованиям аналитической практики. Цель работы – синтезировать новый сорбент на основе ценосфер и наночастиц магнетита и исследовать его свойства.

В основе синтеза находится метод щелочного соосаждения магнетита в системе с ценосферами. Для синтеза использовалась реакторная система от компании Millab Synthesis: в колбу при интенсивном перемешивании и 75 °C добавлялись сульфат железа (II) и хлорид железа (III), создавалась щелочная среда, после этого добавляли ценосферы.

Размер полученных частиц магнетита составляет 300-700 нм. Важным свойством является намагниченность насыщения, чем больше это значение, тем легче извлечь сорбент после проведения процедуры концентрирования. Намагниченность насыщения устанавливали с помощью вибрационного магнитометра Lake Shore 7410, и она составила для наноразмерного магнетита 60 э.м.е./г, сорбента на основе ценосфер и магнетита – 34 э.м.е./г. Характеристики композита, полученные при помощи вибрационного магнитометра, подтверждают, что намагниченность насыщения обеспечивает контролируемое осаждение и отделение. Размер частиц магнетита соответствует наноразмерный характер материала, что способствует развитой удельной поверхности и хорошей кинетике сорбции. Эффективность концентрирования исследовано на примере сорбции диэтилфталата из водных растворов. Сорбент способен извлекать около 97 % процентов аналита. Сорбционная система с использованием композита применена для концентрирования эфиров фталевой кислоты из водных сред.

Секция «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

УДК 546.62; 546.221; 548.3; 535.37

Sb^{3+}-Induced Self-Trapped Excitons and Symmetry-Driven Emission in Indium Halide Perovskites

Shuilong Kang, Qingqing He, Yueqi Shen, Prof. Dr. Weihua Ning*, Prof. Dr. Yuan Fang*

Soochow University, Institute of Functional Nano & Soft Materials, Suzhou, China,

E-mail: 20244014037@stu.suda.edu.cn

Achieving efficient and controllable light emission in lead-free metal halide perovskites remains a fundamental challenge due to the intrinsically low photoluminescence quantum yield (PLQY) of many environmentally benign compositions. Here, we present a unified strategy to activate and engineer excitonic emission in zero-dimensional indium-based hybrid perovskites through the combined use of ns^2-ion doping and structural symmetry control. In pristine indium chloride frameworks, radiative recombination is strongly suppressed due to parity-forbidden transitions and weak emissive channels. We demonstrate that targeted incorporation of Sb^{3+} ions introduces localized electronic states and enhances lattice distortion, enabling the formation of strongly bound self-trapped excitons (STEs) that dominate the emission process.

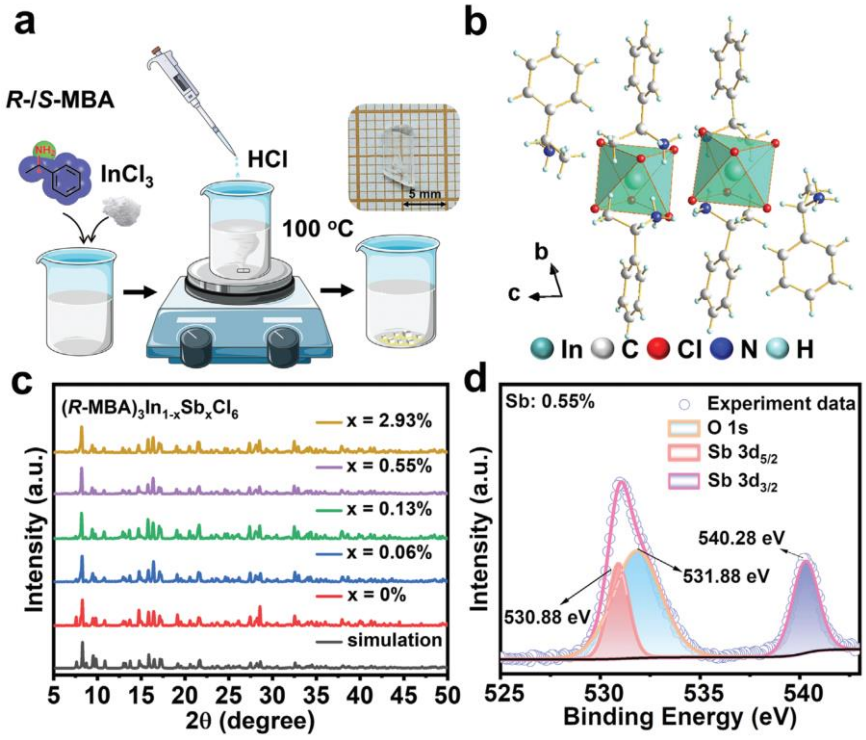


Figure 1. Preparation (a), structure (b), and PXRD(c) and XPS(d) characterization of chiral lead-free perovskites [1].

In centrosymmetric systems, optimized Sb^{3+} doping yields broadband red emission centered at ≈690 nm with PLQY up to ~30%, accompanied by large Stokes shifts and microsecond lifetimes, characteristic of STE recombination [2]. In parallel, introducing chirality into the lattice further extends this concept by breaking inversion symmetry and coupling excitonic emission to spin-selective optical processes. In chiral (R-/S-MBA)$_3$In$_{1-x}$Sb$_x$Cl$_6$ crystals, low-level Sb^{3+} substitution (~0.55%) enables near-unity PLQY (~97%) and strong circularly polarized luminescence with dissymmetry factors up to $|g_{lum}| \approx 6.3 \times 10^{-3}$ [1]. This dramatic enhancement arises from the interplay between STE localization and asymmetric lattice distortion induced by chiral organic cations.

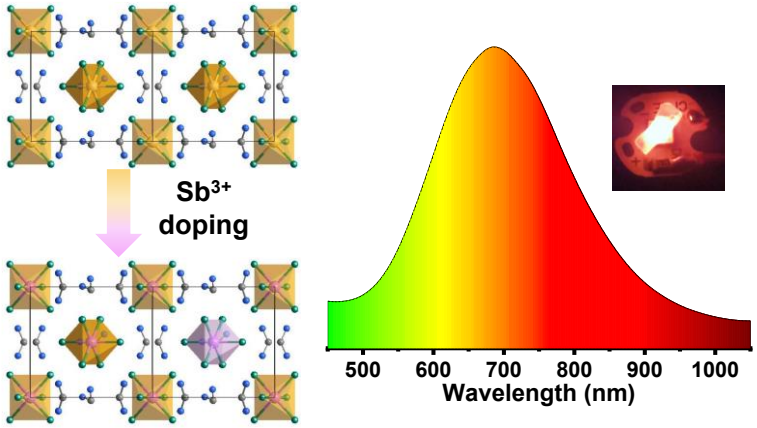


Figure 2. Schematic illustration of efficient far-red emission from (FA)$_3$InCl$_6$ achieved *via* Sb^{3+} doping [2]. Left: single-crystal structure of the doped perovskite. Right: photoluminescence (PL) spectrum and device schematic of a far-red phosphor-converted light-emitting diode (pc-LED).

Together, these results establish a general design principle in which dopant-induced exciton localization and symmetry-controlled exciton utilization can be synergistically combined to overcome intrinsic emission limitations in lead-free perovskites. This approach provides a versatile pathway toward high-performance materials for broadband emitters, circularly polarized light sources, and optoelectronic devices, bridging fundamental exciton physics with practical functionality.

We acknowledge financial support from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22372110, 22372111, 22350610244, U24A20496, and 22161132026), the Suzhou Key Laboratory of Surface and Interface Intelligent Matter (Grant No. SZS2022011), the Center for Innovation in the Molecular Science of Surface and Interface (CIMSSI), the Suzhou Key Laboratory of Functional Nano & Soft Materials.

References

1. Highly Emissive Chiral Indium-Based Perovskite Single Crystals for Efficient Optoelectronic Applications / Q. He, J. Feng, L. Du, Y. Shen [et al] // Adv. Opt. Mater. – 2024 – Vol. 12. – P. 2400682.

2. Organic-Inorganic Hybrid Perovskite-Like Indium Chloride with Strong Red Emission / S. Kang, Q. He, Y. Shen [et al] // Inorg. Chem. – 2025 – Vol. 64. – P. 4035-4042.

УДК 544.344

Сравнительный термогравиметрический анализ растительного сырья и обоснование оптимальных температур пиролиза для получения адсорбционных материалов

Авакян П.Э., Медведева Е. С., канд. техн. наук, доц.
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: polinaavakan@gmail.com

Ресурсы биологического происхождения, в том числе продукты переработки орехоплодных культур— грецкий орех, фисташка, а также косточки плодовых деревьев — абрикос, являются ценным возобновляемым сырьём. Они широко распространены в различных климатических зонах нашей страны, и каждый из этих объектов обладает уникальным химическим составом, определяющим специфику его термической переработки. В связи с этим, поиск эффективных путей энергетического и химического использования таких биомасс является актуальной научно-технической задачей.

Интенсификация термохимического разложения растительной биомассы и разработка новых технологий её переработки (например, для получения синтез-газа, бионефти или сорбентов) требует детального выявления физико-химических закономерностей процесса [3].

Целью данной работы является сравнительный анализ термического поведения скорлупы грецкого ореха, фисташки и абрикосовой косточки.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- определить температурные интервалы разложения;
- оценить потерю массы на каждой стадии, выявить тепловые эффекты (экзо- и эндотермические пики);
- установить влияние компонентного состава на термическую стабильность исследуемых образцов;
- выявить наиболее перспективный сорбционный материала.

Растительная биомасса в основном состоит из трёх структурных полимеров – целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, а также экстрактивных веществ (липидов, белков, смол) и минеральных компонентов. Гемицеллюлоза является аморфным полисахаридом и разлагается в наиболее низкотемпературной области (200–300 °C), давая основную массу летучих продуктов. Целлюлоза – кристаллический полимер, разлагается в интервале 300–400 °C, процесс сопровождается интенсивным образованием ангидросахаров и других продуктов пиролиза. Лигнин представляет собой ароматический полимер с высокой термической стабильностью, он разлагается постепенно в широком диапазоне температур (200–600 °C) и даёт наибольший выход углеродистого остатка (кокса). Липиды и белки,

характерные для орехоплодных культур, окисляются в интервале 200–400 °C с большим экзотермическим эффектом [1,5]. При термическом воздействии разложение биомассы протекает в определённых интервалах температур, что обусловлено формированием на поверхности активных центров, инициирующих цепной процесс газификации. Особенности этого процесса напрямую зависят от соотношения основных компонентов – лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы, а также экстрактивных веществ и минерального остатка. На начальном этапе (200–400 °C) доминируют окислительно-деструктивные реакции с выделением тепла (экзотермика), тогда как последующая высокотемпературная стадия (>400 °C) характеризуется реакциями газификации углеродистого остатка [2]. Для анализа термического поведения биомасс наиболее информативным является синхронный термический анализ (ТГ/ДСК), позволяющий одновременно регистрировать потерю массы, скорость её изменения и тепловые эффекты, что даёт возможность идентифицировать температурные интервалы разложения компонентов, количественно оценить выход твёрдого остатка и определить энергетику процесса [4].

Для установки температурных режимов пиролиза были проведены ДТА и ТГА для отходов сельскохозяйственной промышленности: абрикосовые косточки, скорлупы грецкого ореха и фисташки.

По данным термического анализа (рисунок 1) установлено, что разложение происходит в диапазоне 200-580°C, наблюдается основная потеря массы, после 600°C остается углеродный остаток (карбонизированная структура). При температуре выше 900°C остаётся преимущественно минеральный остаток (зола).

Анализ тепловых эффектов показал, что первый пик 20-200°C с эндотермическим эффектом это удаление влаги и летучих веществ. Второй выраженный пик при 300-400 °C с экзо-эффектом – это разложение целлюлозы. Третий пик при 400-600 °C с экзотермическим эффектом соответствует разложению лигнина и экстрактивных веществ. Грецкий орех демонстрирует менее выраженный пик целлюлозы и слабый вклад высокотемпературной области, что может указывать на меньший вклад лигнина и экстрактивных веществ в формирование углеродного остатка. В отличие от него, фисташковая скорлупа характеризуется как высоким содержанием целлюлозы, так и значительным вкладом термостабильных компонентов. Более выраженный вклад высокотемпературной области у фисташковой скорлупы свидетельствует о повышенной способности к карбонизации, что является важным фактором при получении углеродных сорбентов. Абрикосовая скорлупа не проявляет чётко выраженных пиков, что указывает на наложение процессов разложения и менее выраженную структурную дифференциацию компонентов.

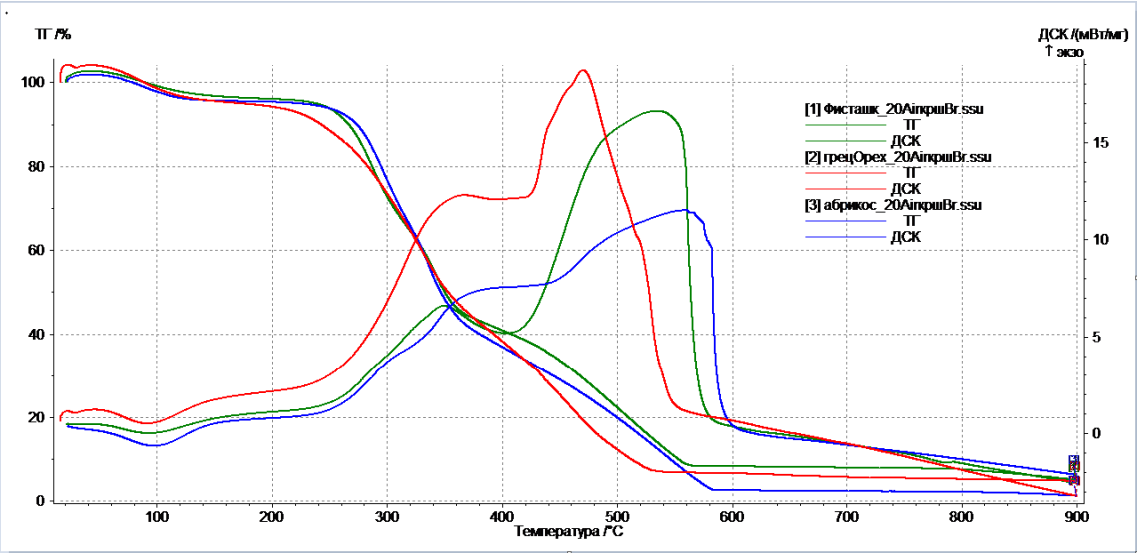


Рисунок 1. – ДТА: [1] -фисташки; [2] –скорлупа грецкого ореха; [3]- абрикосовые косточки.

Таким образом, анализ термогравиметрических и дифференциально-термических кривых показал, что температурный режим пиролиза существенно влияет на структуру и свойства получаемых углеродных материалов. Установлено, что основная потеря массы происходит в интервале 200–580 °C, при этом область 300–400 °C соответствует разложению целлюлозы, а диапазон 400–600 °C — разложению лигнина и экстрактивных веществ.

Это согласуется с данными термического анализа, согласно которым в области около 270 °C сохраняются функциональные группы и формируется развитая структура, обеспечивающая высокую сорбционную способность. При повышении температуры до 650 °C происходит глубокая карбонизация и формирование термостабильного углеродного остатка, однако снижается количество поверхностных функциональных групп.

Среди исследованных образцов наибольший потенциал в качестве сорбционного материала демонстрирует фисташковая скорлупа, что обусловлено сочетанием выраженной целлюлозной структуры и значительного вклада термостабильных компонентов.

Литература

1. Крылова, А. Ю. Гидротермальная карбонизация биомассы (обзор) / А. Ю. Крылова, В. М. Зайченко // Химия твердого топлива. – 2018. – № 2. – С. 36–50.

2. Laurendeau, N. M. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion / N. M. Laurendeau // Prog. Energy Combust. Sci. 1978. – Vol. 4, - No. 4. – P. 221–270.

3. Томина, Е. В. Влияние прекурсоров на структурно-морфологические и адсорбционные свойства биоугля / Е. В. Томина, Л. А. Новикова, Н. А. Ходосова [и др] // Современные материалы и технологии. 2025. № 2 (66).

4. Дерябина Г. И., Юхнов А. Д., Штырлин В. Г. Термический анализ гетерогенных систем: Учебное пособие. Казань: КФУ, 2012. 136 с.

5. García-Pérez M. Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass: Comparison between product yields and bio-oil properties / M. García-Pérez, A. Chaala, H. Pakdel et al // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2007. Vol. 78, No. 1. P. 104–116.

УДК 546.656

Синтез, фазообразование и электрофизические свойства твердых растворов со структурой флюорита на основе молибдата празеодима $Pr_8MoO_{16+\delta}$

Борисовский М.Е., Щеглов Н.Е., Кабанов Р.В., Бережная Т.С., канд. хим. наук, Чебышев К.А., канд. хим. наук

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

E-mail: maximborisovskii@gmail.com

Молибдаты празеодима проявляют широкий спектр функциональных свойств и могут применяться в качестве электронно-ионных проводников для твердооксидных топливных элементов, катализаторов некоторых органических реакций, газовых, электрохимических сенсоров и других устройств [1,2]. Оксидные материалы со структурой флюорита обеспечивают высокую ионную проводимость, однако для анодных материалов твердооксидных топливных элементов необходимы материалы с заметной электронной составляющей проводимости [3]. Возможными перспективными веществами могут являться флюоритоподобные молибдаты празеодима с составом подобным $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ [4]. Значения электропроводности для данного соединения достигают приблизительно 10^{-2} См/см в температурном диапазоне 873-1173 К. Особые преимущества молибдатов празеодима связаны с энергетической близостью 4f-орбиталей празеодима и 2p-орбиталей кислорода, что способствует формированию широких зон проводимости и повышению значений электропроводности по сравнению с аналогами других лантаноидов. Однако данных по изоморфным замещениям других флюоритоподобных молибдатов празеодима в литературе не было обнаружено. Кроме $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ в системе Pr_6O_{11} – MoO_3 обнаружен широкий ряд флюоритоподобных твердых растворов на основе Pr_6O_{11}, дальнейшее модифицирование которых представляет научный и практический интерес.

В данной работе исследованы молибдаты состава $Pr_{8-x}Ca_xMoO_{15+\delta}$, где x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1; 1.2; 1.4; 1.6; 1.8; 2. Синтез образцов системы проводили твердофазным методом из стехиометрических смесей предварительно прокаленных исходных компонентов (Pr_6O_{11}, $CaCO_3$, MoO_3). Смеси исходных веществ гомогенизировали в агатовой ступке с добавлением спирта, после чего прокаливали при 500 °С для связывания оксида молибдена. Дальнейшая температура синтеза составила 800 °С и 1000 °С с промежуточными гомогенизациями. Перед дальнейшим прокаливанием образцы прессовали в компакты, температура синтеза составила 1200 °С. Спекание керамики проводили при температуре 1400 °С

в течение 6 часов. Для керамических образцов была изучена температурная зависимость электропроводимости.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при 1200 °С образуется ряд твердых растворов с кубической флюоритоподобной структурой до x=1. При дальнейшем увеличении содержания кальция в системе появляются рефлексы, принадлежащие примесной фазе оксида кальция (Рис. 1).

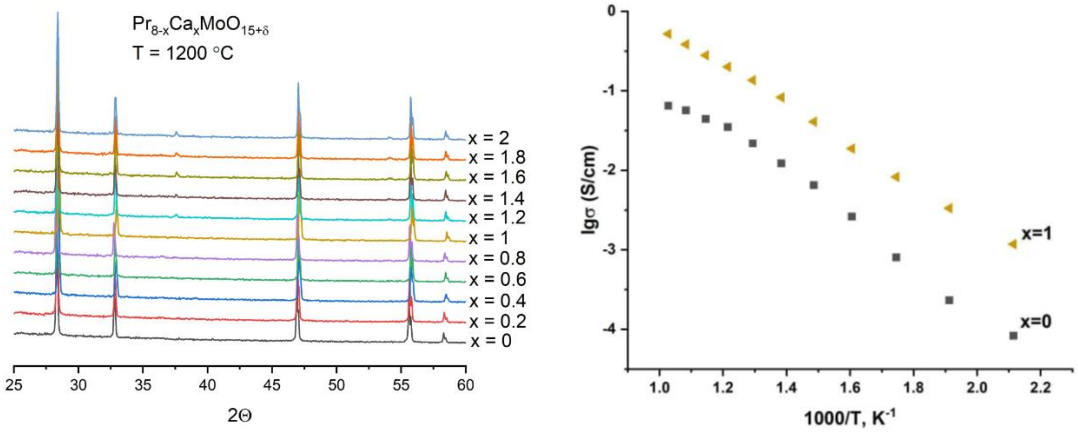


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $Pr_{8-x}Ca_xMoO_{15+\delta}$ после прокаливания при 1200 °С (слева). Температурная зависимость электропроводности $Pr_{8-x}Ca_xMoO_{15+\delta}$ (справа).

Температурная зависимость проводимости носит термоактивационный характер и описывается прямой в координатах Аррениуса для всего температурного интервала. Введение кальция приводит к увеличению электропроводности состава примерно на порядок в температурном интервале 200-700 °С (Рис. 1).

Литература

1. De Smet F. et al. Evaluation of the role played by praseodymium molybdates in Pr6O11–MoO3 catalysts for the selective oxidation of isobutene to methacrolein //Applied Catalysis A: General. – 1998. – Т. 172. – №. 2. – С. 333-349. Kagan, H. B. Kinetic resolution / H. B. Kagan, J. C. Fiaud // Topics in stereochemistry. – 1988. – Vol. 18. – P. 249-330.

2. De Smet F. et al. Rationalization of the catalytic behavior of lanthanide oxides and praseodymium molybdates in total and selective oxidation of isobutene //The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Т. 105. – №. 49. – С. 12355-12363. Национальный институт стандартов и технологий (США).

3. Садыков В. А. и др. Подвижность кислорода материалов твердооксидных топливных элементов и каталитических мембран (обзор) //Электрохимия. – 2019. – Т. 55. – №. 8. – С. 899-918.

4. Voronkova V. I. et al. Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates Nd5Mo3O16 and Pr5Mo3O16 //Journal of alloys and compounds. – 2014. – Т. 615. – С. 395-400.

УДК 546.65/544.344.3/548.3

Особенности фазообразования в ниобатовольфраматах редкоземельных элементов Ln_3NbWO_{10}

Вакуленко Д.Е., Мусорина М.А., Чебышев К.А., канд. хим. наук
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» г. Ставрополь, Россия
E-mail:d.vakulenko.chemistry@mail.ru

Целенаправленное варьирование катионного состава в соединениях, обладающих флюоритовой или шеелитовой структурой, даёт возможность контролируемо изменять их кристаллохимические параметры и функциональные характеристики. В частности, в литературе описан ниобатовольфрамат лантана La_3NbWO_{10}, кристаллическая структура которого является производной от структурного типа флюорита [1]. Ранее проведённые исследования изоморфного замещения ионов La^{3+} на Eu^{3+} в системе $La_{3-x}Eu_xNbWO_{10}$ показали образование ряда твёрдых растворов, причём увеличение степени замещения приводит к переходу от флюоритоподобной модификации (пространственная группа $P4_2/nmc$) к шеелитоподобной структуре ($I4_1/a$) [2]. Для сходных систем общего состава Me_3NbWO_{10}, где Me представляет собой редкоземельный элемент с ионным радиусом, близким к Eu^{3+}, характерно формирование именно шеелитоподобных структур.

С целью детального изучения фазообразования в системах типа Me_3NbWO_{10} был синтезирован ряд твёрдых растворов состава $Y_{3-x}NbWO_{10}$. Синтез осуществляли методом твердофазного взаимодействия оксидов металлов при температуре отжига до 1400 °C. Полученные образцы, аналогично описанным выше, кристаллизуются в пространственной группе $I4_1/a$. В качестве примесной фазы идентифицирован ниобат иттрия $YNbO_4$ (картотека ICDD № 00-023-1486). Повышение содержания иттрия в системе сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки в пределах области замещения.

Для уточнения границ области гомогенности дополнительно исследована система $Y_3Nb_{1-x}W_{1+x}O_{10}$. Однофазные образцы образуются в интервале значений $0{,}15 \leq x \leq 0{,}35$.

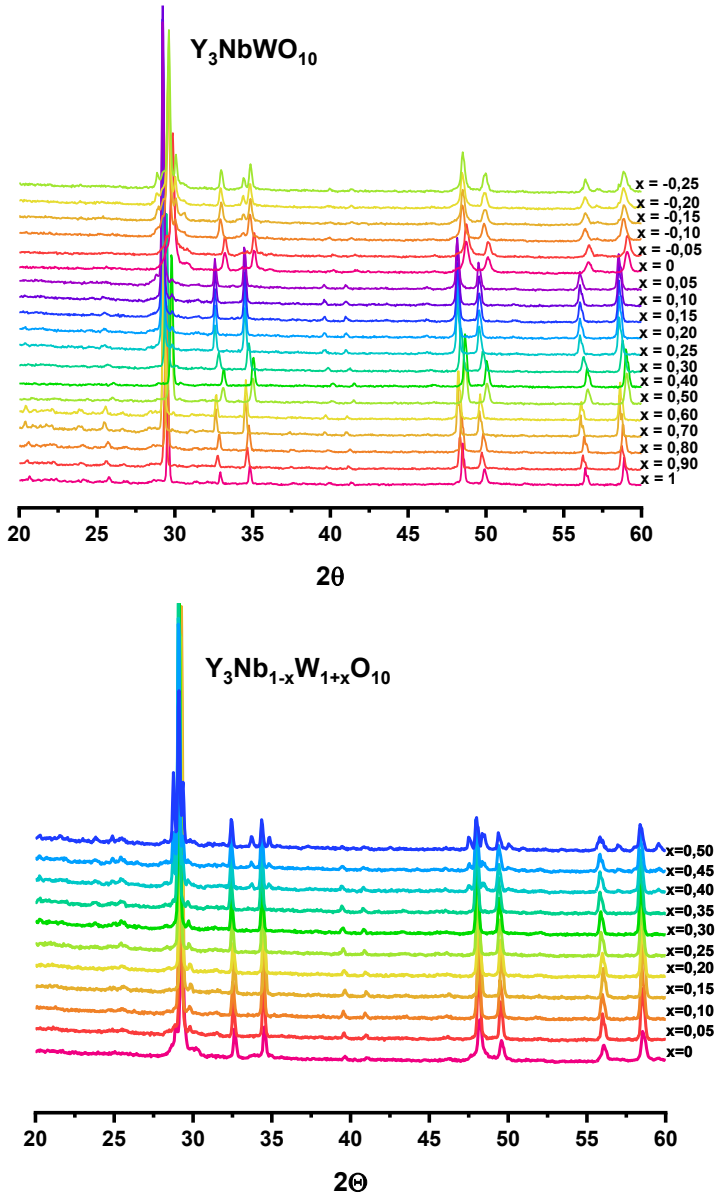


Рис 1. Дифрактограммы образцов систем $Y_{3-x}NbWO_{10}$ и $Y_3Nb_{1-x}W_{1+x}O_{10}$, прокаленных при 1400°C.

Литература

1. Vu, T.D. Investigation of the La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 ternary phase diagram: Isolation and crystal structure determination of the original La_3NbWO_{10} material / T.D. Vu, M. Barre, K. Adil, A. Jouanneaux, E. Suard, F. Goutenoire // J. Solid State Chem. – 2015. – V. 229. – P. 129-134.

2. Мусорина, М. В. Изучение замещений лантана на европий в ниобатовольфрамате La_3NbWO_{10} и люминесцентные свойства образующихся фаз / М. В. Мусорина, Т. С. Бережная, К. А. Чебышев // Международный симпозиум "Актуальные проблемы функциональных материалов": Ставрополь, 16–20 июня 2025 года. – Ставрополь: Северо-Кавказский федеральный университет, 2025. – С. 64.

УДК 544.228:661.865.6

Изоморфные замещения молибдена в структуре флюоритоподобного молибдата $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$

Вермияш В. П., Сидоренко А. О.[1], Чебышев К. А.[2], канд. хим. наук,
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
Ставрополь, РФ
v-vermiyash@bk.ru

Молибдаты редкоземельных элементов с флюоритоподобной структурой уже довольно продолжительное время исследуются как перспективные многофункциональные материалы. В частности, они находят применения как сегнетоэлектрики [1,2], ионные проводники [3], люминофоры [4] и т.д.

В частности, к таким соединениям можно отнести молибдаты редкоземельных элементов состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$.

В окислительных условиях возможно синтезировать только молибдаты празеодима и неодима состава $Ln_5Mo_3O_{16}$. Их получают твердофазным методом синтеза из исходных оксидов в атмосфере воздухе [5, 6]. Получение устойчивых твердых растворов, в состав которых входят остальные лантаноиды, возможно только в восстановительной атмосфере. Кроме того, при хранении они сильно подвержены окислению, что приводит к самопроизвольному изменению исходного состава [7].

Благодаря установленной в работе [8] высокой проводимости, составляющей при 800 °С порядка 10^{-2} $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, возможности синтеза в окислительных условиях, а также стабильности в атмосфере воздуха при хранении, $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ может рассматриваться в качестве анодного материала в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Следует отметить, что основной вклад, порядка 90%, вносит ионная составляющая проводимости. Она обусловлена сверхстехиометрическим кислородом (δ = 0 ÷ 0,5), находящимся в междоузлиях, также еще и снижающим поляризационные потери на электродах.

Однако, важно уточнить, что электронная составляющая проводимости данного молибдата недостаточна для практического применения. Достичь повышения электронной проводимости теоретически возможно за счет модификации исходного соединения пятивалентными элементами по схеме:

$$Mo^{+6} + Pr^{+3} \rightarrow Me^{+5} + Pr^{+4}.$$

Вследствие компенсации заряда повышается степень окисления празеодима, что повлечет за собой рост общей проводимости. Однако, возможен механизм изоморфного замещения с удалением ионов кислорода, являющимися носителями заряда, из структуры:

$$Mo^{+6} + 1/2O^{-2} = Me^{+5} + 1/2V_o.$$

Целью данной работы является исследование изоморфного замещения молибдена на ванадий в молибдате празеодима $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$.

К числу основных задач исследования относятся установление возможности перевода части ионов празеодима из $Pr^{+3} \rightarrow Pr^{+4}$, за счет замещения молибдена, то есть механизма гетеровалентного замещения, а также изучение электрофизических свойств и исследование структуры полученных твердых растворов.

Систему состава $Pr_5Mo_{3-x}V_xO_{16+\delta}$ синтезировали твердофазным методом из стехиометрических количеств ундекооксида гексапразеодима, оксида молибдена (VI) и метаванадата аммония качества «ч.д.а». Величина x, обозначающая количество вводимой добавки, принимала следующие значения: x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 1.2; 1,4; 1,6 и 1,8.

На основании результатов, полученных в ходе проведения экспериментальных исследований установлен предел изоморфного гетеровалентного замещения молибдена на ванадий, а также введение пятивалентного элемента приводит к линейному уменьшению параметра элементарной ячейки. Введение ванадия в структуру приводит к снижению общей проводимости на рабочих температурах.

Литература

1. Cross, L. E. Gadolinium Molybdate, a New Type of Ferroelectric Crystal / L. E. Cross, A. Fouskova, and S. E. Cummins // Physical Review Letters. – 1968. – Vol. 21. – P. 812–814.

2. Keve, E.T. Ferroelectric ferroelastic paramagnetic terbium molybdate β-$Tb_2(MoO_4)_3$ / E.T. Keve, S.C. Abrahams, K.A. Nassau at al. // Solid State Communications. – 1970. – Vol. 8. – P. 1517–1520.

3. Lacorre, P. Designing fast oxide-ion conductors based on $La_2Mo_2O_9$ / P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke at al. // Nature. – 2000. – Vol. 104. – P. 856–858.

4. Jing Li. Photoluminescence properties of a novel red-emitting phosphor Eu^{3+} activated scandium molybdate for white light emitting diodes / Jing Li, Li Chen, Jihua Zhang at al. // Materials Research Bulletin. – 2016. – V. 83. – P. 290–293.

5. Мохосоев М. Молибдаты неодима. / М. Мохосоев, Е. Гетьман // Известия АН СССР. Сер. Неорган. Матер. – 1969 – Т. 5. – С. 908–913.

6. Martıinez-Lope M.J. Preparation and structural study from neutron diffraction data of $Pr_5Mo_3O_{16}$ / M.J. Martıinez-Lope, J.A. Alonso, D. Sheptyakov at al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – V. 183. – P. 2974–2978.

7. Tsai, M. Oxide Ion Conductivity in $Ln_5Mo_3O_{16+x}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; x ~ 0.5) with a Fluorite-Related Structure / M. Tsai, M. Greenblatt, W. McCarroll // Chem. Matter. – 1989. – V. 1. – P. 253–259.

8. Istomin S.Ya. $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$: A new anode material for solid oxide fuel cells / S.Ya. Istomin, A.I. Kotova, N.V. Lyskov at al. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2018. – V. 63 – P. 1291–1296.

УДК 546.786

О синтезе изополивольфраматов трехзарядных катионов d- и f-элементов в водной и водно-диметилформамидной средах

Галимулина И.О., магистрант, Важинская Д.А., магистрант, Белоусова Е.Е., канд.хим.наук, доц.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
inorg.chem@yandex.ru

К настоящему времени решение вопроса о влиянии определяющих факторов на состав изополивольфрамат-анионов, образующихся при подкислении ортовольфрамат-аниона WO_4^{2-} в водной и водно-органической средах, и на их взаимодействие с катионами различной природы остается дискуссионным. Это связано с тем, что влияние растворителя из-за разного рода межмолекулярных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом, по нашему мнению, является определяющим при синтезе полиоксометаллатов и дискуссионным в вопросе о существовании не только декавольфрамат-аниона $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ в водной среде, но и недавно заявившем о себе протонированном ундекавольфрамат-анионе $[H_2W_{11}O_{37}]^{6-}$. Ундекавольфрамат-ион был обнаружен в солях, кристаллизация которых происходила в области кислотности (pH), где доминирующим по теоретическим расчетам был декавольфрамат-анион, соседствующий с метавольфрамат-анионом $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$. Поэтому его обнаружение в составе солей, образующихся в системе Me^{3+} – WO_4^{2-} – H^+ – H_2O, где Me^{3+} – редкоземельный элемент, заставило обратить внимание на этот факт, т.к. в работах по исследованию состояния полиоксовольфрамат-ионов в подкисленных водных растворах Na_2WO_4, этот состав не был приведен.

Анализ имеющихся сведений по синтезу солей с изополивольфрамат-анионами, с учетом результатов наших исследований, показал зависимость состава твердых солей, выделенных в результате взаимодействия некоторых двухзарядных катионов d-элементов и трехзарядных катионов f-элементов с подкисленным до одинакового значения кислотности раствором вольфрамата натрия, от природы растворителя и катиона.

Можно вывести общую закономерность, что декавольфраматы образуют двухзарядные катионы d-элементов при $Z=\frac{[H^+]}{[WO_4^{2-}]}=1{,}60$, где Z-кислотность раствора, только в водно-органической среде, а для некоторых редкоземельных элементов при этой же кислотности, но только в водной среде, получены ундекавольфраматы. Чтобы расширить эту информацию с дальнейшим выяснением закономерностей в химизме синтеза, были выбраны катионы, принадлежащие разным семействам: Sc^{3+} (d-элемент) и Gd^{3+} (f-элемент), и исследовано их взаимодействие с изополивольфрамат-

анионами при кислотностях их доминирования в водной и водно-диметилформамидной средах, сведения по которым отсутствуют (табл.1)

Таблица 1. Реакции образования изополивольфраматов гадолиния и скандия, взятые в основу синтеза

Z=1,14	$2Me^{3+} + 7WO_4^{2-} + 8H^+ = Me_2W_7O_{24} + 4H_2O$
Z=1,17	$10Me^{3+} + 36WO_4^{2-} + 42\ H^+ = Me_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 + 18H_2O$
Z=1,29	$5Me^{3+} + 21WO_4^{2-} + 27H^+ = Me_5(HW_7O_{24})_3 + 12H_2O$
Z=1,50	$2Me^{3+} + 12WO_4^{2-} + 18H^+ = Me_2[W_{12}O_{38}(OH)_2] + 8H_2O$
Z=1,45	$2Me^{3+} + 11WO_4^{2-} + 16H^+ = Me_2(H_2W_{11}O_{37}) + 7H_2O$
Z=1,60	$4Me^{3+} + 30WO_4^{2-} + 48H^+ = Me_4(W_{10}O_{32})_3 + 24H_2O$

Составы солей для двух катионов, установленные по данным химического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, совпали с ожидаемыми результатами до кислотности 1,29 включительно. Нужно отметить, что паравольфраматы состава $Me_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]_3 \cdot nH_2O$ и $(Me_2OH)_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot nH_2O$ при Z=1,14 и 1,17 являются доминирующими, как и гидрогептавольфрамат скандия состава $Me_5(HW_7O_{24})_3 \cdot nH_2O$ при Z=1,29; 1.45; 1,50 и 1,60. Для гадолиния в водной среде также образуются устойчивые фазы пара- и гидрогепта-вольфрамата. Однако, при кислотности 1,60 наблюдается через 7-10 дней образование крупнокристаллического ундекавольфрамата состава $Gd_2[H_2W_{11}O_{37}] \cdot 18\ H_2O$, а интервале кислотностей 1,45 -1,50 осаждается смесь ундека- и гидрогепта. Проведенное для этой соли рентгеноструктурное исследование показало, что в данной структуре наблюдается кластер из кислородных октаэдров, являющихся окружением двух атомов гадолиния и 22 атомов вольфрама. Этот кластер является основным элементом структуры.

В водно-диметилформамидной среде для гадолиния практически при всех кислотностях образуется кристаллическая фаза среднего гептавольфрамата состава $Gd_2W_7O_{24} \cdot nH_2O \cdot mC_3H_7NO$, стабилизируемая полярными молекулами C_3H_7NO, как основание Льюиса. В серии со скандием при Z=1,60 и различном соотношении исходных реагентов образуются, после отделения первой фазы рентгеноаморфного среднего гептавольфрамата, крупнокристаллические декавольфраматы двух составов: $Sc_4(W_{10}O_{32})_3 \cdot 6C_3H_7NO \cdot 25H_2O$; $(ScOH)_2W_{10}O_{32} \cdot 4C_3H_7NO \cdot 23H_2O$.

Таким образом, можно подтвердить, что для Me^{3+} d-элементов, также как для катионов Me^{2+}, характерно образование устойчивой фазы в водно-диметилформамидной среде декавольфрамата. Для Me^{3+} f-элементов в этой среде устойчива фаза среднего гептавольфрамата, а в водной среде характерно образование соли нового состава – ундекавольфрамата.

УДК 548.32

Изучение изоморфного замещения бария на лантан в структуре $Ba_7Nb_4MoO_{20}$

Гаркуша Д.И., Чебышев К.А., канд. хим. наук,
Бережная Т.С., канд. хим. наук
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
E-mail: kovaleva3421@mail.ru

В настоящее время материалы, обладающие ионной проводимостью, привлекли большое внимание в качестве электролитов твердооксидных топливных элементов. Одним из таких материалов является соединение $Ba_7Nb_4MoO_{20}$, которое обладает хорошей кислород-ионной проводимостью в диапазоне 300-600 °С и может быть использовано в среднетемпературных ТОТЭ.

Дальнейшее улучшение проводящих свойств требует направленной модификации катионной подрешетки, что позволит изменить концентрацию кислородных вакансий, стабилизировать структуру и подавить протонную проводимость. В данной работе было исследовано замещение Ba^{2+} на La^{3+} в ряду $Ba_{7-x}La_xNb_4MoO_{20}$ (x=0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5), его влияние на фазовый состав и проводимость.

Образцы были получены твердофазным методом синтеза из стехиометрических количеств $BaCO_3$, La_2O_3, Nb_2O_5, MoO_3. Шихту гомогенизировали в агатовой ступке, прокаливали при 500 и 800 °С с промежуточной гомогенизацией, далее прессовали компакты диаметром 13 мм и спекали при 1150-1250 °С.

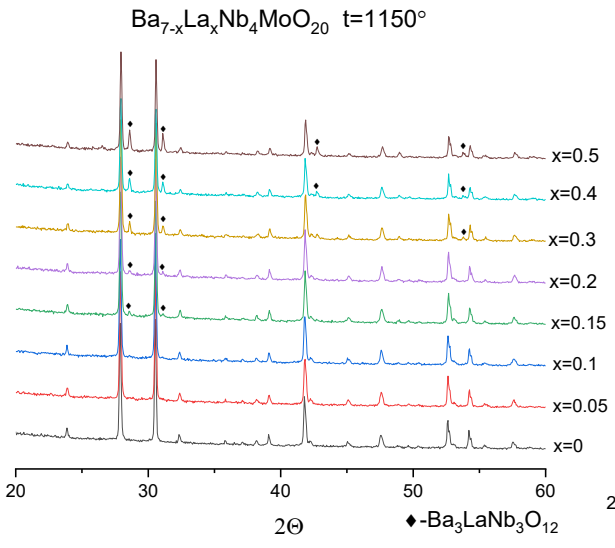


Рис. 1. Дифрактограмма образцов $Ba_{7-x}La_xNb_4MoO_{20}$ после 1150 °С

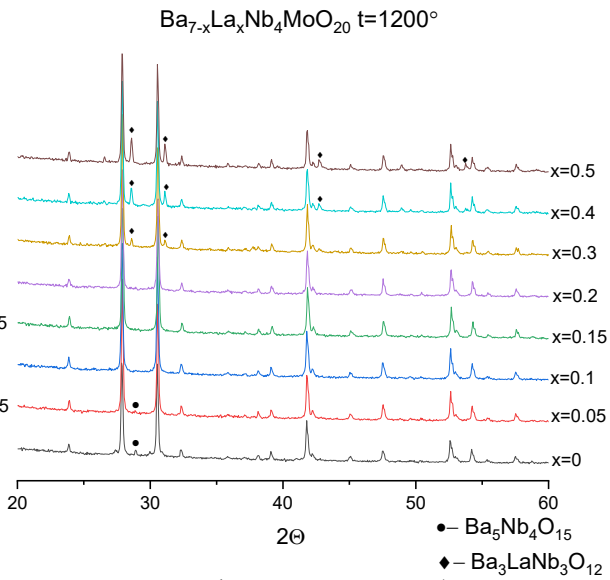


Рис. 2. Дифрактограмма образцов $Ba_{7-x}La_xNb_4MoO_{20}$ после 1200 °С

По результатам рентгенофазового анализа после прокаливания при 1150 °C были получены твердые растворы на основе $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ до x=0.1 (рис. 1). Увеличение температуры прокаливания приводило к расширению области гомогенности твердых растворов до x=0.2 (рис. 2), однако повышение температуры до 1200 °C также привело к разложению немодифицированного $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ с образованием фазы $Ba_5Nb_4O_{15}$.

Образование твердых растворов подтверждается и линейным уменьшением параметров элементарной ячейки (рис. 3), и обусловлено заменой Ba^{2+} на La^{3+} с меньшим ионным радиусом.

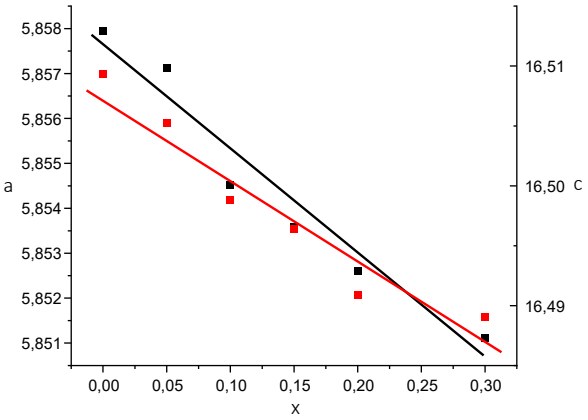


Рис. 3. Зависимость параметров ячейки от степени замещения La

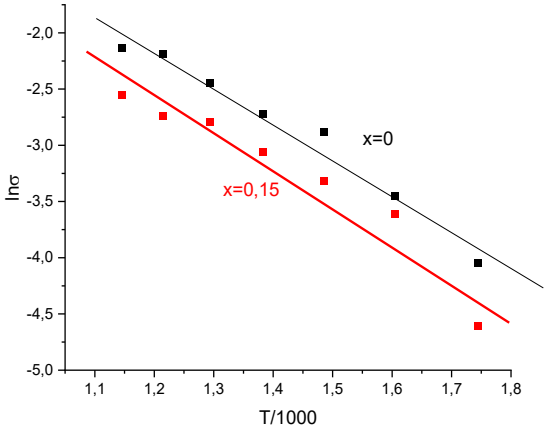


Рис. 4. График зависимости логарифма проводимости от температуры

Введение La также немного уменьшает объемную часть электропроводности во всем температурном интервале (рис. 4). При низких температурах слабо прорисовывается высокочастотная дуга, отвечающая за объемную электропроводность материала. Так как в данных условиях синтеза получается керамика с низкой относительной плотностью, на спектрах импеданса (рис. 5) видно доминирующую дугу, которая отвечает за процесс переноса заряда по границе зерен.

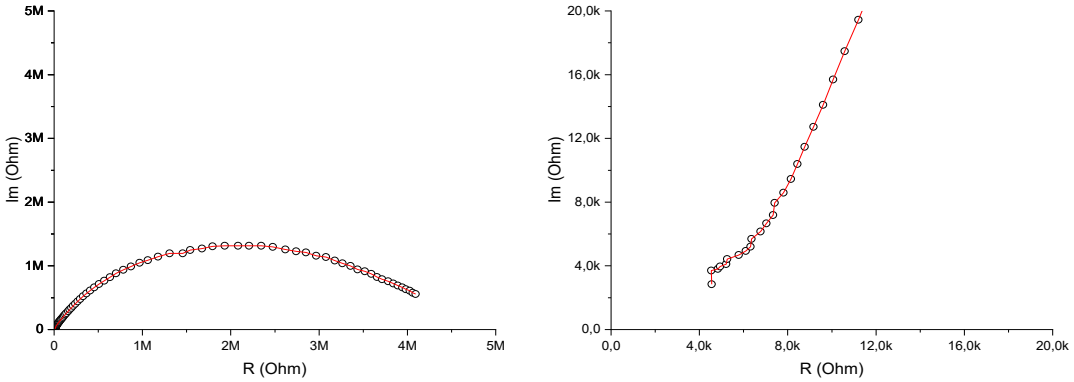


Рис. 5. Спектр импеданса $Ba_{6.85}La_{0.15}Nb_4MoO_{20}$ при 300 °C

УДК 546.663 + 621.3.032.35

Тройной вольфрамат $NaSrY(WO_4)_3$ со структурой шеелита – перспективная матрица для получения люминесцентных материалов

Гвозденко А.А., Чебышев К.А., канд. хим. наук,
Бережная Т.С., канд. хим. наук
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
г. Ставрополь, Российская Федерация
E-mail: gvozdenko.alexei@yandex.ru

Вольфраматы со структурой шеелита являются перспективными материалами, проявляющими различные функциональные свойства, но особое внимание привлекают как матрицы для люминесцентных ионов. В структуре шеелита присутствует две позиции, которые могут занимать катионы: тетраэдры WO_4 и полиэдры MeO_8. В позиции MeO_8 могут находиться двухзарядные катионы (например, $CaWO_4$), однозарядные и трехзарядные катионы (например, $NaY(WO_4)_2$), однозарядные, двухзарядные и трехзарядные катионы (например, $NaSrY(WO_4)_3$) без изменения кристаллической структуры. Трехзарядные катионы могут включать ионы редкоземельных элементов (Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+} и т.д.), что позволяет получать широкий спектр люминесцентных материалов, со свечением в видимой области спектра [1]. Целью данной работы является исследование влияния замещения Y на Tb в матрице $NaSrY(WO_4)_3$ со структурой шеелита.

Синтез образцов проводили твердофазным методом. Исходные компоненты навешивали, гомогенизировали в агатовой ступке, прокаливали при 500 °С, повторно гомогенизировали, прокаливали при 750 °С.

Образцы исследовали методом рентгенофазового анализа. Полученные дифрактограммы представлены на рисунке 1. Анализ полученных дифрактограмм показал, что образцы системы $NaSrY_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$ являются однофазными, имеют кристаллическую структуру тетрагонального шеелита (пространственная группа – $I4_1/a$). При замещении Y на Tb в матрице $NaSrY(WO_4)_3$ происходит формирование непрерывного ряда твердых растворов.

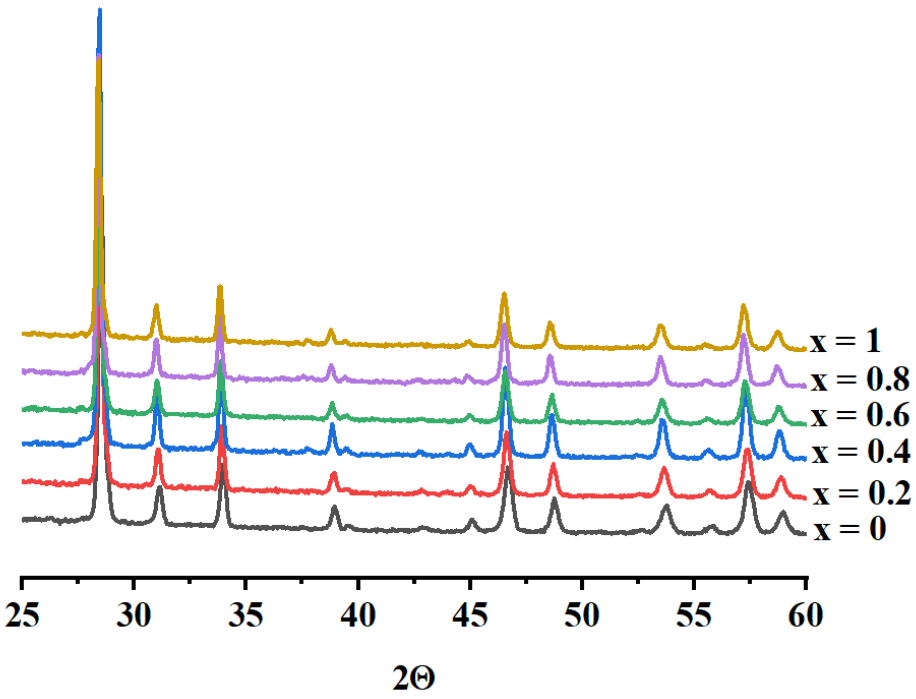


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $NaSrY_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$

Методом Ле Бейла рассчитаны параметры элементарной ячейки для образцов твердых растворов $NaSrY_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$ (рисунок 2 и 3).

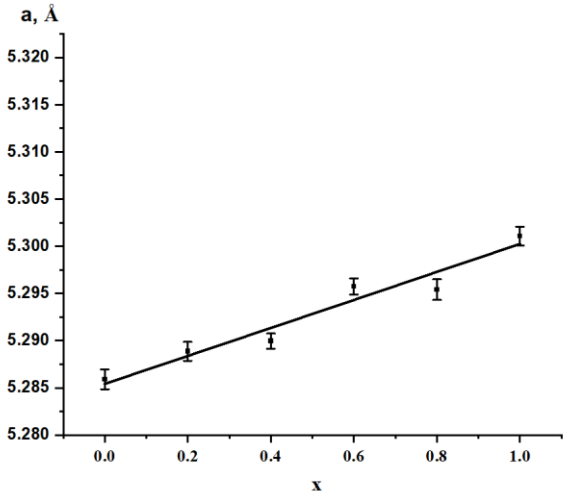


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки a от состава образцов $NaSrY_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$

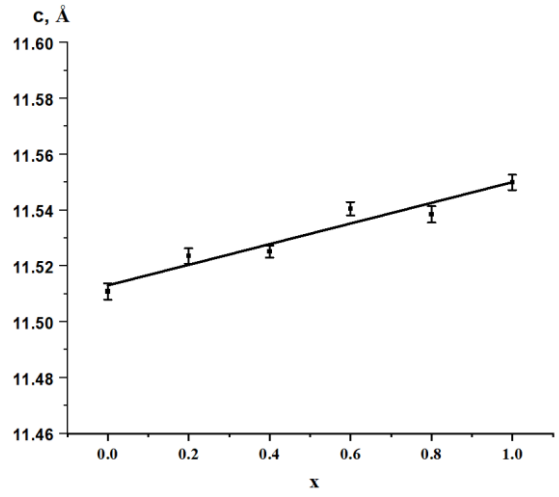


Рис. 3. Зависимость параметра элементарной ячейки c от состава образцов $NaSrY_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$

Увеличение содержания тербия приводит к увеличению параметров элементарной ячейки. Данный факт обусловлен тем, что тербий (r = 1,040 Å) имеет больший атомный радиус по сравнению с иттрием (r = 1,019 Å) [2].

Образцы твердых растворов $NaSrY_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$ исследовали методом фотолюминесцентной спектроскопии. Исследование люминесцентных свойств твердых растворов $NaSrY_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$ показало, что в спектре

возбуждения присутствует широкая полоса переноса заряда между группами WO_4^{2-} (230 – 310 нм) и полосы, характерные для f-f электронных переходов тербия: $^7F_6 \rightarrow {}^5D_0$ (318 нм), $^7F_6 \rightarrow {}^5G_2$ (339 нм), $^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$ (351 нм), $^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$ (358 нм), $^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ (368 нм), $^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ (376 нм) [3]. В спектре эмиссии твердых растворов $NaSrY_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$ присутствуют полосы эмиссии, соответствующие электронным переходам $^5D_5 \rightarrow {}^7F_6$ (488 нм), $^5D_5 \rightarrow {}^7F_5$ (544 нм), $^5D_5 \rightarrow {}^7F_4$ (586 нм), $^5D_5 \rightarrow {}^7F_3$ (620 нм). Спектры возбуждения и эмиссии для состава $NaSrY_{0,2}Tb_{0,8}(WO_4)_3$ представлены на рисунке 4.

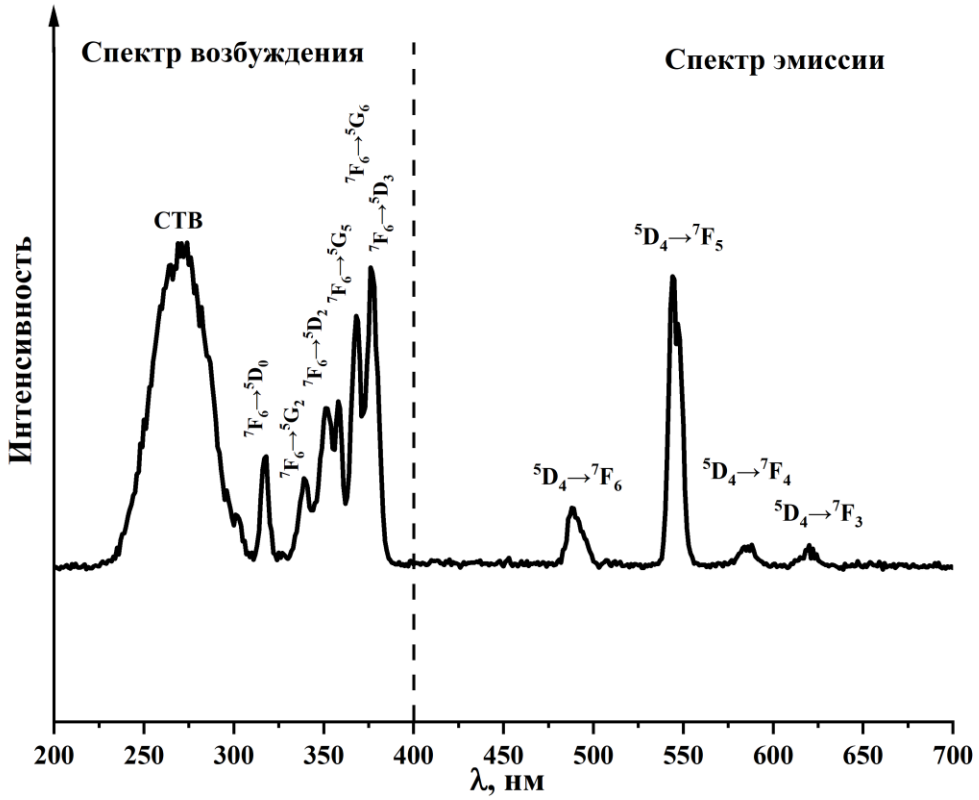


Рис. 4. Спектры возбуждения и эмиссии твердого раствора $NaSrY_{0,2}Tb_{0,8}(WO_4)_3$

Установлено, что твердые растворы $NaSrY_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$ обладают зеленым свечением. Максимальный квантовый выход наблюдается при x = 0,6 и составляет 28,9 ± 0,8 %.

Литература

1. Tunable emission of single-phased $NaY(WO_4)_2:Sm^{3+}$ phosphor based on energy transfer / Li, M., Wang, L., Ran, W., Deng, Z. [et al] // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – №. 9. – P. 6751-6757.

2. Atwood, D. A. The rare earth elements: fundamentals and applications / Atwood D. A. (ed.) – John Wiley & Sons. – 2013. – 179 p.

3. Phase transitions and optical properties of Tb^{3+} activated $NaY(WO_4)_2$ phosphors / Zhan, J., Peng, S., Zhu, Y. [et al] // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – №. 3. – P. 4896-4906.

УДК 539.26:537.226

Высокоэнтропийные перовскиты PSMNTT (M = In, Fe): тройная сверхструктура и переход R3m

Грапенко О. Ю., Шептун И. Г., канд. хим. наук,
Тер-Оганесян Н. В., д-р физ.-мат. наук
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: grapenko@sfedu.ru

Высокоэнтропийные оксиды представляют собой новый класс функциональных материалов, в которых несколько катионов присутствуют в близких концентрациях и образуют единую кристаллическую решётку. Благодаря высокой конфигурационной энтропии такие соединения способны формировать устойчивые кристаллические структуры даже при значительной химической сложности [1]. В последние годы особое внимание уделяется высокоэнтропийным перовскитам типа ABO_3, поскольку в таких системах многокомпонентное распределение катионов в B-подрешётке может приводить к появлению необычных структурных и функциональных свойств [2].

Большинство известных высокоэнтропийных перовскитов рассматриваются как химически разупорядоченные соединения с псевдокубической симметрией. Однако даже в таких системах возможно локальное упорядочение катионов, которое может приводить к формированию сверхструктур и появлению сегнетоэлектрических искажений. Подобные эффекты особенно характерны для свинцовых перовскитов, известных своими релаксорными и пьезоэлектрическими свойствами [3].

В настоящей работе исследованы два высокоэнтропийных перовскита состава $PbSc_{1/5}M_{1/5}Nb_{1/5}Ta_{1/5}Ti_{1/5}O_3$ (M = In, Fe), обозначенные как PSINTT и PSFNTT. Целью работы является исследование микроструктуры, кристаллической структуры и диэлектрических свойств данных соединений, а также выявление возможных проявлений катионного упорядочения и фазовых переходов.

Керамические образцы PSINTT и PSFNTT были синтезированы методом твердофазной реакции из оксидов и карбонатов высокой чистоты. После смешивания исходных компонентов проводилась кальцинация и последующее спекание для получения плотной керамики.

Микроструктура образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а химический состав определялся с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа.

Кристаллическая структура была исследована методом порошковой синхротронной рентгеновской дифракции. Анализ дифракционных данных

проводился методом Ле Бейля. Температурная эволюция структуры изучалась в диапазоне температур 100–350 K.

Диэлектрические свойства образцов измерялись в широком температурном диапазоне при различных частотах электрического поля.

СЭМ-исследования показали, что керамика PSINTT характеризуется плотной поликристаллической микроструктурой с хорошо сформированными зёрнами полиэдрической формы. Средний размер зёрен составляет примерно 1–3 мкм. Границы зёрен чётко выражены, что свидетельствует о завершении процессов спекания и формировании стабильной зеренной структуры. В микроструктуре наблюдается небольшое количество изолированных пор неправильной формы, однако их доля невелика. Керамика PSFNTT также демонстрирует плотную поликристаллическую структуру с зёрнами размером около 0.5–2 мкм. Распределение зёрен по размерам достаточно равномерное, а выраженной фазовой неоднородности не наблюдается.

Элементный анализ показал, что распределение катионов в *B*-подрешётке близко к эквимолярному. Для образца PSINTT получена эмпирическая формула: $Pb_{0.913}(Sc_{0.198}In0_{.203}Nb_{0.198}Ta_{0.198}Ti_{0.203})O_{3-\delta}$. Для образца PSFNTT состав можно записать как: $Pb_{0.899}Sc_{0.207}Fe_{0.188}Nb_{0.197}Ta_{0.211}Ti_{0.197}O_{3-\delta}$. В обоих случаях наблюдается небольшой дефицит свинца, что может быть связано с частичным испарением PbO в процессе спекания.

Анализ синхротронных дифракционных данных показал, что при комнатной температуре оба материала имеют псевдокубическую перовскитную структуру с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Параметры элементарной ячейки составляют приблизительно $a = 4.067$ Å для PSINTT и $a = 4.028$ Å для PSFNTT. Фактор толерантности Гольдшмидта составляет $t \approx 0.98$ для PSINTT и $t \approx 0.99$ для PSFNTT, что указывает на устойчивость перовскитной структуры [4]. В области малых углов дифракции, однако, наблюдаются слабые сверхструктурные отражения, соответствующие периодичности 3*a*. Их появление свидетельствует о наличии сверхструктуры, связанной с частичным катионным упорядочением в B-подрешётке. Подобный тип упорядочения ранее отмечался для соединения $PbSc_{1/4}Fe_{1/4}Nb_{1/4}Ta_{1/4}O_3$ и, как правило, связан с формированием локально упорядоченных областей внутри в целом разупорядоченной матрицы.

Температурно-зависимые синхротронные дифракционные измерения (рис. 1) показывают, что данные сверхструктурные отражения сохраняются во всём исследованном интервале температур 100–350 K. Это позволяет предположить, что локальное катионное упорядочение в исследуемых перовскитах остаётся устойчивым в указанном температурном диапазоне.

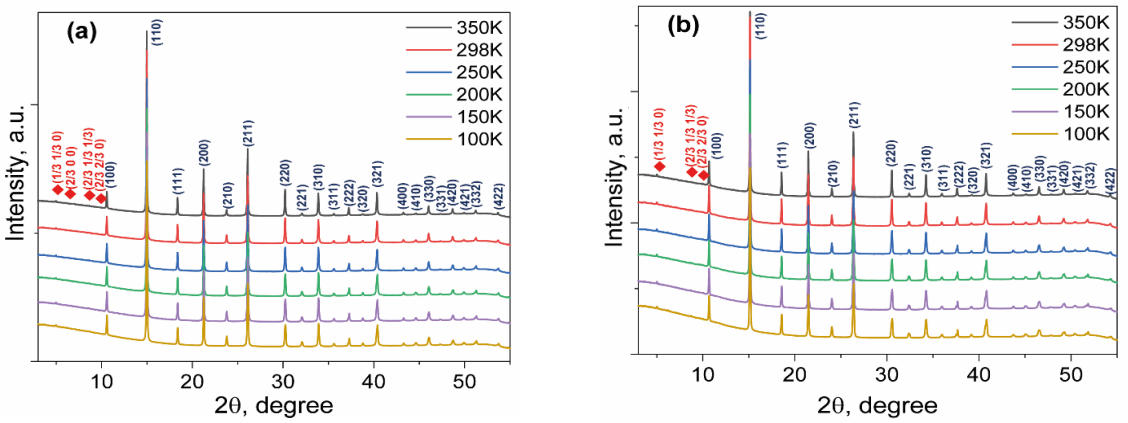


Рис. 1. Порошковые профили синхротронной дифракции для PSINTT (a) и PSFNTT (b) в температурном диапазоне 100–350 K. Символом (◆) обозначены сверхструктурные отражения

При охлаждении наблюдается расщепление дифракционных рефлексов (222), (321), (332) и (410), тогда как отражения (200) и (400) практически не изменяют своей формы. Такое поведение дифракционных линий обычно связывают с возникновением ромбоэдрического искажения кристаллической решётки. Проведённый анализ показывает, что низкотемпературная фаза обоих материалов может быть описана пространственной группой *R3m*. Такое поведение характерно для сегнетоэлектрических перовскитов [3].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 2) показывают наличие широких максимумов ε′ в обоих материалах. Для PSINTT наблюдается частотная зависимость максимума диэлектрической проницаемости, что является характерным признаком релаксорного поведения. Для PSFNTT максимум диэлектрической проницаемости практически не зависит от частоты, однако остаётся широким и диффузным.

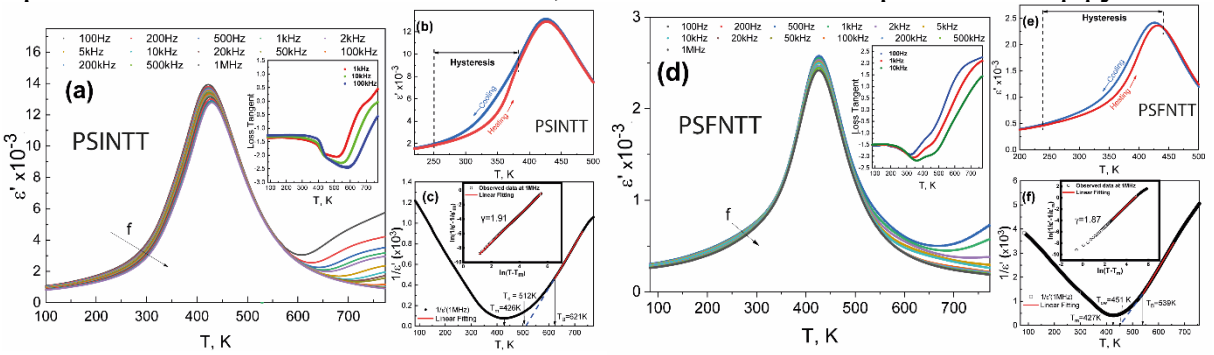


Рис. 2. Действительная часть диэлектрической проницаемости ε′ (a, d); на вставке показан тангенс диэлектрических потерь, измеренный при различных частотах. Диэлектрическая проницаемость ε′ (b, e) демонстрирует слабый тепловой гистерезис между кривыми охлаждения и нагрева. Температурная зависимость 1/ε′ и линейная аппроксимация высокотемпературной области (c, f) по закону Кюри–Вейсса (красная линия) для PSINTT (c) и PSFNTT (f) при частоте 1 МГц. На вставке показана зависимость 1/ε′ − 1/ε′m от T − Tm в логарифмическом масштабе вместе с соответствующей линейной аппроксимацией.

В обоих материалах наблюдается слабый тепловой гистерезис между кривыми нагрева и охлаждения, что указывает на фазовый переход первого рода. Анализ температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости показывает заметное отклонение от линейного поведения, ожидаемого согласно закону Кюри–Вейсса. Оценка параметров приводит к значениям температуры Бёрнса около 621 K для PSINTT и 539 K для PSFNTT. Параметр диффузности составляет $\gamma \approx 1.9$ для обоих материалов, что близко к значениям, характерным для классических релаксорных сегнетоэлектриков [5].

В данной работе исследованы два высокоэнтропийных свинцовых перовскита — PSINTT и PSFNTT. Показано, что полученные материалы формируют однофазную перовскитную структуру и демонстрируют признаки локального катионного упорядочения, проявляющегося в виде утроенной сверхструктуры. Температурные синхротронные дифракционные исследования указывают на возникновение ромбоэдрического искажения решётки и формирование фазы с пространственной группой *R3m*.

Диэлектрические измерения выявили широкий максимум диэлектрической проницаемости и особенности, характерные для релаксорного поведения. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что высокоэнтропийные перовскиты способны проявлять одновременно химическое упорядочение, релаксорную динамику и сегнетоэлектрические искажения. Подобные системы могут рассматриваться как перспективные функциональные материалы, а также как удобные модельные объекты для изучения явлений, связанных с морфотропными фазовыми границами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FENW-2026-0027).

Литература

1. Entropy-stabilized oxides / C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman [et al.] // Nature Communications. – 2015. – Vol. 6. – P. 8485.

2. High entropy oxides for reversible energy storage / A. Sarkar, C. Loho, L. Velasco [et al.] // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9. – P. 3400.

3. Cross, L. E. Relaxor ferroelectrics / L. E. Cross // Ferroelectrics. – 1987. – Vol. 76. – P. 241–267.

4. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie / V. M. Goldschmidt // Naturwissenschaften. – 1926. – Vol. 14. – P. 477–485.

5. Bokov, A. A. Recent progress in relaxor ferroelectrics / A. A. Bokov, Z. G. Ye // Journal of Materials Science. – 2006. – Vol. 41. – P. 31–52.

УДК 621.318.1

Синтез ферритов на основе $Fe_2(SO_4)_3$ методом твердофазного обмена

Громенко В.О., Светлаков О.Ю., Шаповалов В.В.
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», Донецк, Россия
E-mail: vika_gromenko@mail.ru

Сульфаты металлов являются эффективными реагентами в реакциях твердофазного обмена с оксидными соединениями щелочных металлов для получения микроразмерных порошков простых оксидов [1], так и сложных оксидов в виде шпинелей [2]. Взаимодействие ряда сульфатов двух- и трехвалентных металлов с оксидными соединениями сопровождается тепловыми эффектами с высокими температурами в зоне реакции, что позволяет протекать процессу в режиме самораспространяющейся реакции эквивалентной твердофазному горению [3].

Известно, что пероксид-ион O_2^{2-} в зависимости от условия может проявлять как функции окислителя, так и восстановителя. Взаимодействие пероксида натрия с $Fe_2(SO_4)_3$ можно представить следующими вариантами:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\ Na_2SO_4 + 3/2\ O_2 \quad (\Delta G_{298} = -955{,}458), \quad (1)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Na_2O_2 \rightarrow 2/3\ Fe_3O_4 + 3Na_2SO_4 + 5/3\ O_2$$

$$(\Delta G_{298} = -\ 891{,}225), \quad (2)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2O_2 \rightarrow 2\ FeO + 3\ Na_2SO_4 + 2\ O_2 \ (\Delta G_{298} = -\ 703{,}718), \quad (3)$$

В приведенных реакциях 1-3 рассчитанные значения изобарно-изотермического потенциала имеют отрицательные значения, что естественно свидетельствует о равной термодинамической возможности осуществления данных превращений. Характерны одинаковые молярные соотношения соответствующих сульфатов и Na_2O_2, что в принципе не позволяет изменять направления реакций путем изменения соотношений между реагентами.

На рисунке 1 представлена термограмма системы $Fe_2(SO_4)_3 - 3\ Na_2O_2$ реакция в условиях динамического нагрева начинается после 200 °С, а на скорость горения оказывает влияние дисперсность реагентов. Скорость горения после смешения компонентов в шаровой мельнице составляет около 230 мм/мин, а температура достигает 980 °С (рис.1).

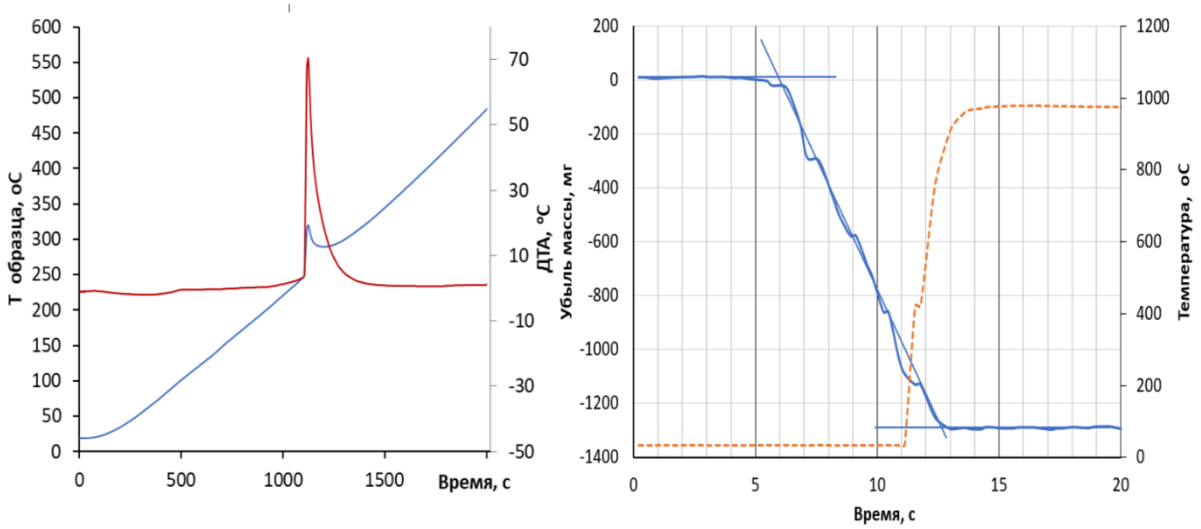


Рис. 1. Термограмма системы $Fe_2(SO_4)_3 – 3Na_2O_2$ и кривые изменения массы и температуры при горении цилиндрического образца приведенного состава

Температура горения 980 °C находится в интервале температур, соответствующих реакциям:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,Na_2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\,Na_2SO_4 + 3/2\,O_2$$
(Q=872,788 кДж, 1300 К, 1027 °C), (4)

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Na_2O_2 \rightarrow 2/3\,Fe_3O_4 + 3Na_2SO_4 + 5/3\,O_2$$
(Q=795,381 кДж, 1205 К, 932 °C), (5)

Поскольку по данным [3] в система Fe_2O_3 – Fe_3O_4 реализуется равновесие:

$$3\,Fe_2O_3 - 2\,Fe_3O_4 + {}^1/_2\,O_2, \quad (6)$$

то можно полагать, что на степень превращения реагентов в реакциях (1) и (2) будет оказывать влияние кислород. Так как Fe_3O_4 сложный оксид, содержащий ионы Fe^{+3} и Fe^{+2}, определенное значение вероятно имеет и реакция (3). Для проверки данного положения было проведено сжигание таблеток, изготовленных из смеси $Fe_2(SO_4)_3$ и Na_2O_2 при мольном соотношении 1:3 на воздухе и в стальной бомбе.

Выделяющийся в реакциях (1 – 3) газообразный кислород создавал в бомбе повышенное давление и тем самым мог оказывать влияние на распределение содержания оксидов железа в продуктах реакции. Поскольку магнитными свойствами в реакциях 1 - 3 обладает Fe_3O_4, а γ-Fe_2O_3 отсутствует, то в качестве индикатора процесса был выбран метод определения магнитных характеристик продуктов реакции по наличию магнетита. Удаление Na_2SO_4 осуществлялось путем его растворения в воде. На рисунке 2 приведены результаты соответствующих измерений.

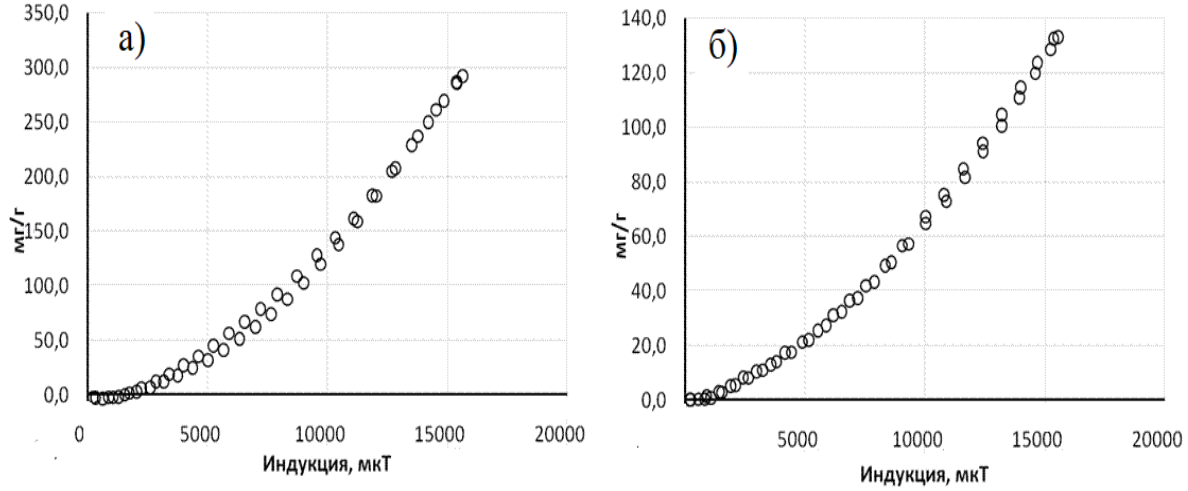


Рис. 2. Зависимость магнитно-массовой характеристики нерастворимого продукта взаимодействия $Fe_2(SO_4)_3$ – Na_2O_2 при мольном соотношении 1:3 в зависимости от условий синтеза: а) – таблетка образца горела на воздухе, б) – в стальной бомбе

Как видно, примерно в два раза большими магнитными свойствами обладают образцы, полученные при сжигании на воздухе. В бомбе при повышенном давлении кислорода содержание Fe_3O_4 уменьшается вследствие смещения равновесия (6) влево. Поскольку для образования ферритов необходим оксид Fe_2O_3, то можно сделать вывод, что проведение твердофазного обмена с получением ферритов целесообразно проводить в среде с увеличенным содержанием кислорода.

Исследования проводились при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон (номер госрегистрации 126012215939-1).

Литература

1. Berestovaya, A.A. Thermodynamic analysis of the combustion process in oxide and peroxide-salt systems / A.A. Berestovaya, V.V. Shapovalov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2025. – Vol. 59.–No. 3. – P. 757–763. https://doi.org/10.1134/S0040579525602468.

2. Термодинамика синтеза шпинелей с 3d-металлами твердофазным обменом в оксидно-солевых системах / В.В Шаповалов, А.А. Берестовая, О.Ю. Светлаков, В. О. Громенко // Журнал неорганической химии, – 2025, Т.70. – № 12. – С.1733-1741. https://doi.org/10.7868/S3034560X25120054.

3. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник У.Д. Верятин, В.П. Маширев, И.Г. Рябцев [и др.]. – Москва: Атомиздат.,1965. – 460 с.

УДК 541.49

Исследование строения и противоопухолевой активности *in vitro* и *in silico* комплексов Cu(II) с *бис*-бензоксазолилгидразонами дикарбонильных соединений

Домченков А.Д., Туполова Ю.П., Попов Л.Д., Четверикова В.А., Щербаков И.Н.

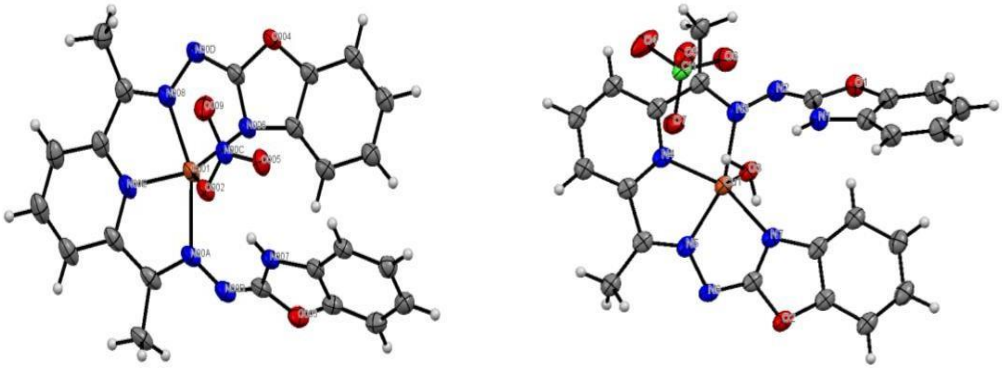
ФГАОУ ВО «Южный Федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: domchenkov@sfedu.ru

Для изучения влияния дикарбонильного фрагмента на структуру и цитотоксическую активность комплексных соединений Cu(II), были синтезированы *бис*-гетарилгидразоны 2,6-диацетилпиридина, диацетила и аценафтенхинона, содержащие бензоксазольный гетероцикл.

Строение и свойства синтезированных соединений были изучены методами ^{1}H ЯМР-, ИК-, ЭПР, электронной, EXAFS спектроскопии, цикловольтамперометрии и рентгеноструктурного анализа.

Установлено, что при взаимодействии *бис*-бензоксазолилгидразона 2,6-диацетилпиридина (**H_2L^1**) с нитратом и перхлоратом меди(II) образуются моноядерные комплексы состава $[Cu(HL^1)NO_3]$ и $[Cu(HL^1)(H_2O)]ClO_4$ соответственно[1]. В этих соединениях лиганд находится в тетрадентатной монодепротонированной форме, координируясь к иону Cu(II) атомами азота азометиновых групп и одного бензоксазольного фрагмента, образуя 3 хелатных пятичленных цикла. Апикальное положение координационного полиэдра иона меди занимают нитрат-анион и молекула воды, соответственно (рис. 1).

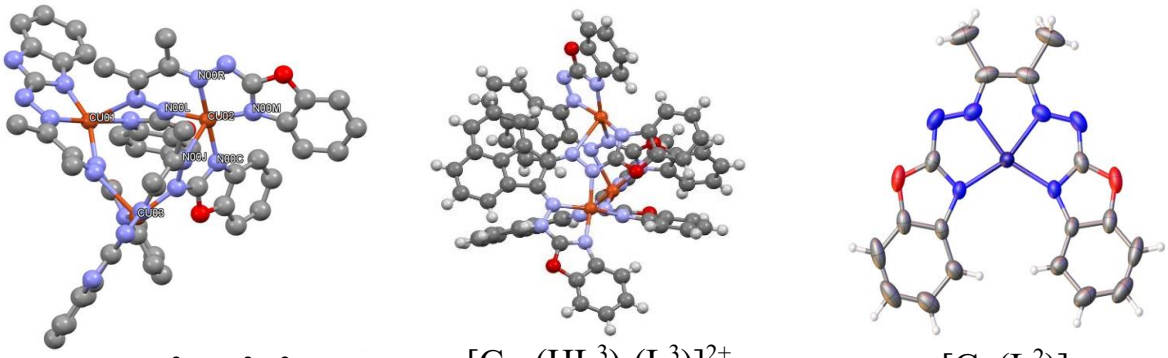


$[Cu(HL^1)NO_3]$ $[Cu(HL^1)(H_2O)]ClO_4$

Рис. 1. Молекулярное строение комплексов Cu(II) на основе *бис*-бензоксазолилгидразона 2,6-диацетилпиридина

В отличие от комплексов на основе **H_2L^1** при взаимодействии *бис*-гетарилгидразонов диацетила (**H_2L^2**) и аценафтенхинона (**H_2L^3**) с

перхлоратом и нитратом меди были получены трехъядерные металлохелаты состава $[Cu_3(HL)_2(L)](X)_2$ (X = ClO_4^-, NO_3^-), в которых одна из молекул лиганда находится в моно-, а другая в дваждыдепротонированной форме. Каждый ион меди окружен пятью атомами азота азометиного, гидразонового и бензоксальзоного фрагментов лиганда, образуя координационный полиэдр с геометрией квадратной пирамиды. В то же время комплекс с $\mathbf{H_2L^2}$ и $Cu(NO_3)_2$ имеет моноядерное строение состава $[Cu(L^2)]$, в котором $\mathbf{L^2}$ – дважды депротонированная форма лиганда. Молекулярные структуры комплексов показаны на рисунке 2.



$[Cu_3(HL^2)_2(L^2)]^{2+}$ $[Cu_3(HL^3)_2(L^3)]^{2+}$ $[Cu(L^2)]$

Рис. 2. Молекулярное строение катионов комплексов Cu(II)

Для интерпретации противораковых свойств комплексов был проведен молекулярный докинг соединений с белком VEGFR-2 (PDB: 4ASD), который способствует разрастанию опухолей, так как участвует в процессе ангиогенеза и пролиферации клеток. Ингибирование этого белка приводит к остановке деления раковых клеток, а также фрагментом молекулы ДНК (PDB: 1BNA).

Энергии связывания комплексов с биологическими мишенями были рассчитаны методом молекулярного докинга с использованием программного обеспечения MOE 2024.06. Значения энергий связывания комплексов с белком находятся в диапазоне от -5,9 до -8,93 ккал/моль, а с молекулой ДНК – от -6,37 до -7,89 ккал/моль. Исследования цитотоксичности *in vitro* комплексов на основе $\mathbf{H_2L^1}$ в отношении опухолевой линии клеток HepG2 продемонстрировали, что их активность более чем в 30 раз превышает активность цисплатина. Так, IC_{50} для комплексов $[Cu(HL^1)NO_3]$ и $[Cu(HL^1)(H_2O)]ClO_4$ соответственно составляет 1,8 и 1,4 мкМ, а для цисплатина IC_{50} = 33 мкМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям.

1. Crystal structure and cytotoxic activity of Cu(II) complexes with *bis*-benzoxazolylhydrazone of 2,6-diacetylpyridine / Y.P. Tupolova, L.D. Popov, V.G. Vlasenko [et al] // New J. Chem. – 2023. – Vol. 47. – P. 14972.

УДК 538.911; 548.736

Особенности фазообразования и распределения катионов в высокоэнтропийных твердых растворах (1-x)$LiFe_5O_8$–(x)$LiZn_{2.5}Ti_{2.5}O_8$

***Заболотный А. А., Тер-Оганесян Н. В.*, д-р физ.-мат. наук**

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия

E-mail:zabolotnyi@sfedu.ru

Шпинельные оксиды структуры AB_2O_4 представляют собой один из наиболее востребованных классов функциональных материалов, находящих применение в электрохимических источниках тока, катализе, магнитных и сверхпроводящих устройствах. Возможность варьировать химический состав и распределение катионов между тетраэдрической (*A*) и октаэдрической (*B*) подрешетками позволяет тонко настраивать физико-химические свойства материалов. В последнее десятилетие значительный интерес приобрели высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) – системы, содержащие пять и более катионов в близких концентрациях. Высокая конфигурационная энтропия в таких системах способствует стабилизации однофазных твердых растворов, расширению гомогенности и проявлению уникальных свойств, недоступных традиционным многокомпонентным оксидам [1-3].

Литиевый феррит $LiFe_5O_8$ существует в двух структурных модификациях: упорядоченной *α*-фазе (пр. гр. $P4_{3(1)}32$) и неупорядоченной *β*-фазе (пр. гр. Fd-3m). Переход между ними происходит в диапазоне 1000–1028 К и сопровождается изменением распределения катионов, что напрямую влияет на электрохимические характеристики. Замещение ионов Fe^{3+} на пару Zn^{2+}/Ti^{4+} сохраняет электронейтральность кристаллической решетки, однако вводит конкуренцию за кристаллографические позиции вследствие различного сродства ионов к координационным окружениям: Zn^{2+} преимущественно занимает тетраэдры, Ti^{4+} – октаэдры. Это приводит к сложному перераспределению Li^+ и Fe^{3+} между подрешетками, что до настоящего времени не было систематически изучено в широком диапазоне составов. Отсутствие детальных данных о фазовом поведении, конфигурационной энтропии и структурной стабильности таких систем сдерживает их целенаправленное применение, в частности, в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [4].

Целью данной работы является комплексное исследование фазообразования, распределения катионов и структурной стабильности высокоэнтропийных шпинельных твердых растворов (1-x)$LiFe_5O_8$-(x)$LiZn_{2.5}Ti_{2.5}O_8$ в полном концентрационном интервале $0 \leq x \leq 1$, а также установление взаимосвязи между составом, температурой синтеза, степенью катионного упорядочения.

Анализ дифрактограмм показал, что во всем диапазоне составов формируется кубическая ячейка шпинельного типа. При температуре 1000 °C наряду с основными рефлексами в образцах с x = 0.4–0.8 наблюдаются сверхструктурные отражения, свидетельствующие о наличии 1:3 катионного упорядочения в *B*-подрешетке. При температуре 1100 °C установлено, что при низких степенях замещения (x ≤ 0.5) стабильной является неупорядоченная фаза Fd-3m, тогда как при x ≥ 0.6 доминирует упорядоченная модификация $P4_{3(1)}32$. В интервале 0.6 ≤ x ≤ 0.9 при температурах 1000–1100 °C выявлена обширная область расслоения, где сосуществуют две фазы с близкими параметрами ячеек, но различной степенью упорядочения. Повышение температуры до 1100 °C подавляет примесные фазы и стабилизирует упорядоченную структуру в указанном концентрационном диапазоне. В результате дифракционных исследований может быть сформирована структурная фазовая диаграмма в высокотемпературной области исследуемой системы, как показано на рисунке 3.

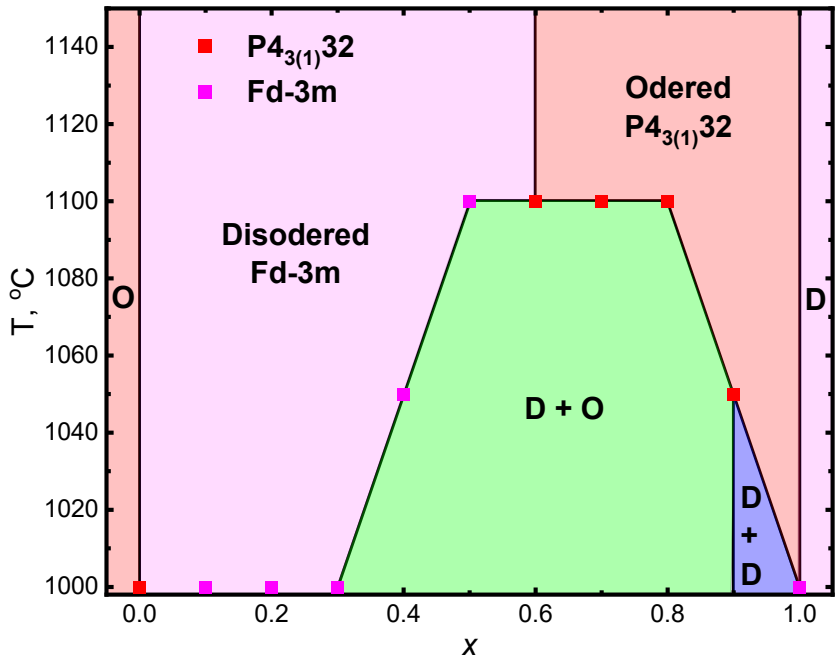


Рисунок 3. Структурная фазовая диаграмма системы (1-x)$LiFe_5O_8$-(x)$LiZn_{2.5}Ti_{2.5}O_8$ в высокотемпературной области. Обозначения фаз: D - неупорядоченная шпинель (Fd-3m), O - упорядоченная шпинель ($P4_{3(1)}32$) зеленая и синяя зоны - области сосуществования двух фаз.

Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда выявил нелинейную зависимость распределения катионов от состава x. Ионы Zn^{2+} закономерно занимают тетраэдрические позиции, а Ti^{4+} – октаэдрические. Это вынуждает ионы Li^+ и Fe^{3+} перераспределяться между подрешетками. При x = 0.6 литий полностью вытесняет железо из тетраэдрических позиций. Дальнейшее увеличение концентрации цинка приводит к полному заполнению A-подрешетки ионами Zn^{2+} при x = 0.8, в результате чего литий переходит в

октаэдрическую подрешетку, достигая максимальной концентрации в позиции 4b, что соответствует оптимальному 1:3 упорядочению. При x = 0.9 и x = 1 избыток цинка приводит к частичному занятию октаэдрических позиций Zn^{2+} и разрушению дальнего порядка [4].

Расчет конфигурационной энтропии проводился по модифицированным уравнениям, учитывающим разное количество кристаллографически неравноценных позиций в упорядоченной и неупорядоченной фазах [1]. Значения S_{conf} превышают пороговый уровень $1.5R$ для большинства составов, достигая максимума $2.93R$ при x = 0.5, что однозначно подтверждает высокоэнтропийную природу синтезированных материалов [5]. Снижение энтропии вблизи x = 0.8 обусловлено максимальным катионным упорядочением и локализацией Zn^{2+} в *A*-подрешетке. Фактор толерантности τ, рассчитанный с учетом реальных заселенностей и эффективных ионных радиусов, варьируется в пределах 0.8–0.95, что характерно для структурно стабильных шпинелей. Комбинация высокой конфигурационной энтропии и оптимального значения τ демонстрирует механизм энтропийной стабилизации как упорядоченных, так и неупорядоченных модификаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FENW-2026-0027).

Литература

1. Entropy-stabilized oxides / C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman [et al.] // Nature Communications. – 2015. – Vol. 6, № 1. – P. 8485. – DOI 10.1038/ncomms9485.

2. Spinels: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond / Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117, № 15. – P. 10121–10211. – DOI 10.1021/acs.chemrev.7b00051.

3. High-entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties / A. Sarkar, Q. Wang, A. Schiele [et al.] // Advanced Materials. – 2019. – Vol. 31, № 26. – P. 1806236. – DOI 10.1002/adma.201806236.

4. Synthesis, magnetic and structural properties of $(1 - x)LiFe_5O_8$–$(x)LiZn_{2.5}Ti_{2.5}O_8$ spinel solid solutions / A. A. Zabolotnyi, A. V. Motseyko, S. P. Kubrin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1010. – P. 177205. – DOI 10.1016/j.jallcom.2024.177205.

5. New high-entropy oxide $LiZnCrMnFeTiO_8$ with the spinel structure: Synthesis and study of the crystal structure, magnetic and electrochemical properties / A. A. Zabolotnyi, A. A. Spivakov, Yu. V. Rusalev [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1041. – P. 183601. – DOI 10.1016/j.jallcom.2025.183601.

УДК: 544.723.52

Сравнение адсорбционной способности биоуглей из продуктов обработки орехов по отношению к катионам свинца (II) в водных растворах

Мельникова М.В., Авакян П.Э., Медведева Е.С.

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: mamel@sfedu.ru

Техническая вода промышленных производств часто содержит повышенные концентрации ионов свинца. ПДК Pb^{2+} в воде хозяйственно-питьевого назначения составляет 0,01 мг/л. А в сточных водах, поступающих на очистку, содержание свинца может достигать сотен мг/л. Адсорбция ионов свинца биоуглями – перспективный метод очистки, так как скорлупа орехов – возобновляемый и доступный ресурс, который является отходами пищевых производств. А сам процесс адсорбции, в сравнении с аналогами – химическое осаждение, электрохимические методы, мембранная фильтрация – является простым, имеет стабильную воспроизводимость, низкую стоимость, и не уступает в эффективности [1].

Цель работы - изучить эффективность удаления ионов Pb^{2+} из водных растворов химически активированными и неактивированными биоуглями из скорлуп макадамии, миндаля и фундука при различных начальных концентрациях свинца. Данный ряд скорлуп был выбран в силу значительной популярности и распространения соответствующих орехов в пищевой промышленности.

В задачи работы входило:

1) Проведение пиролиза отобранных навесок образцов и их последующая активация;
2) Проведение адсорбции катиона свинца разными типами угля;
3) Построение изотерм адсорбции и расчёт максимально возможной адсорбции углей.

Скорлупы подвергались пиролизу при двух разных температурах – 275 ^{0}C и 650 ^{0}C в течение 1 часа. Активацию проводили с помощью концентрированного раствора H_3PO_4.

Для анализа была взята серия растворов $Pb(NO_3)_2$ с концентрациями от 120 до 4000 мг/л по Pb^{2+}. Адсорбцию проводили при комнатной температуре в течение 1 часа. Концентрацию свинца до и после сорбции определяли методом комплексонометрического титрования с раствором ЭДТА и индикатором ксиленоловым оранжевым.

В ходе работы были получены следующие результаты для каждого из углей. Пример - образец неактивированного угля из миндальной скорлупы при пиролизе на 650 ^{0}C (Далее – неактивированный миндаль 650^{0}C):

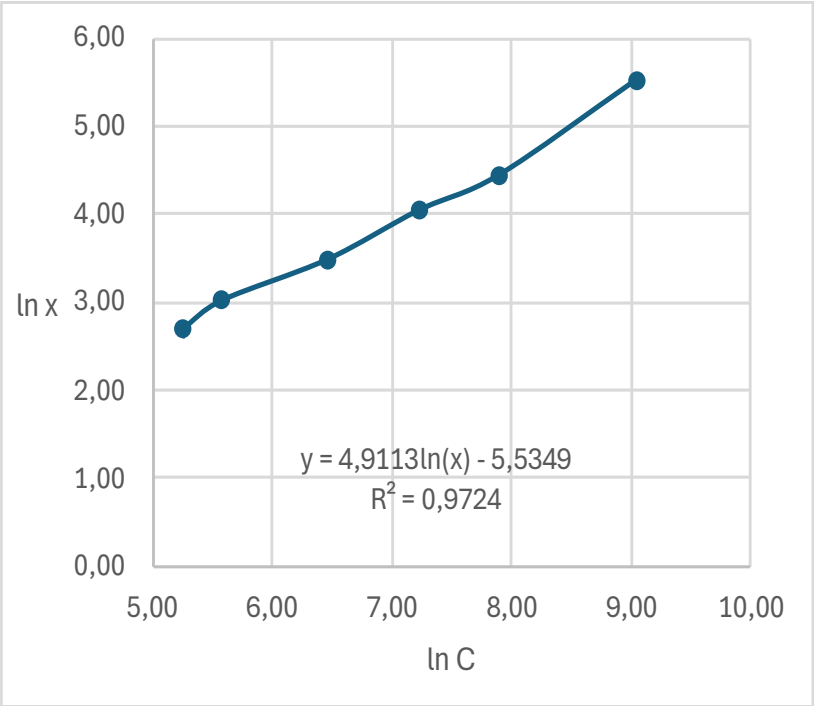


Рис 1. Изотерма адсорбции Фрейндлиха неактивированного миндаля 650^{0}С.

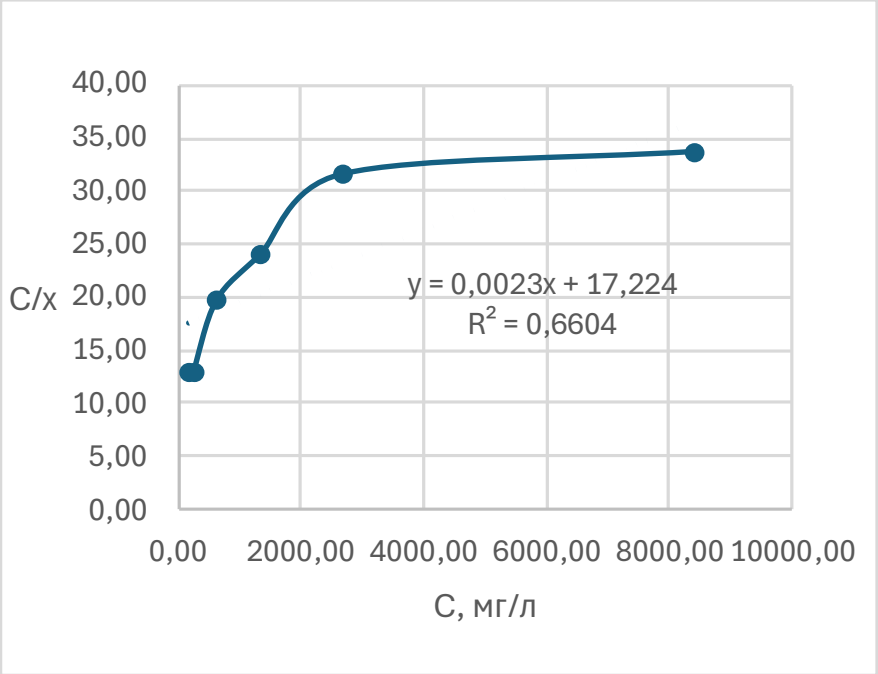


Рис 2. Изотерма адсорбции Ленгмюра неактивированного миндаля 650^{0}С.

Максимальная адсорбция неактивированного миндаля 650^{0}С составляет 434 мг/г – это хорошие значения для данного катиона.

Таблица 1. Полученные максимальные адсорбции биоуглей на основе миндаля по отношению к ионам свинца (II)

	Неактивированные		Активированные	
Температура пиролиза	275 ^{0}C	650 ^{0}C	275 ^{0}C	650 ^{0}C
Максимальная адсорбция, мг/г	200	434	555	714

Результаты показали, что максимальная адсорбция активированных биоуглей больше, чем у неактивированных, что и ожидалось. Роль играет не только активация, но и температура пиролиза – у всех пар с разной температурой пиролиза образцов наблюдается разница в адсорбционной силе в сотни мг/г. Также стоит заметить, что с ростом температуры растет не только максимальная адсорбция, но и влияние на pH раствора – угли, приготовленные при 650 ^{0}C, поднимали pH раствора до 10, тогда как у растворов с низкотемпературными образцами pH держался в районе 7-8. Это объясняется концентрированием минеральных компонентов (солей и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов) при увеличении температуры пиролиза. Так, при 275 ^{0}C скорлупа уменьшилась в массе на 50% относительно изначальной навески, не подвергнутой пиролизу, а при 650 ^{0}C – на 80 %.

Литература

1. Wang. B. Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: a review/ Wang B., Lan J., Bo C. et al.// RSC Advances. —2023. — Vol. 13, № 7. — P. 4275–4302.

2. Салищева О.В. Определение кинетических характеристик адсорбции ионов кадмия (II) и свинца (II) из водного раствора с использованием растительных отходов / О.В. Салищева, Ю.В. Тарасова, В.В. Ченская – 2025. – № 1. – С. 5–13.

УДК 541.49 : 615.33

Синтез и анализ комплексов цефуроксима с алюминием, галлием

Миронова С.В., студент 2 курса магистратуры,
Минина М.В., канд. хим. наук
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
So-mir2002@mail.ru

Актуальным научным направлением на стыке координационной и фармацевтической химии является создание лекарственных препаратов, на основе комплексных соединений катионов металлов и биологически активных органических молекул [1–3], в частности антимикробных препаратов. Также активно развиваются исследования в области получения и определения структуры и свойств металлокомплексов (пенициллинов и цефалоспоринов [4,5]. При этом больший интерес вызывает не исследования равновесий в растворах металлокомплексов антибиотиков, а получение твердых металлокомплексов и изучение их свойств, а также возможности медицинского и аналитического применения [4,5].

Цефуроксим – антибиотик группы цефалоспоринов II поколения. Относится к антибиотикам кислотного типа, содержит одну карбоксильную группу. В водном растворе ведет себя как органическая кислота, диссоциирует в одну стадию [6]. В настоящее время цефуроксим широко используется в медицинской практике. Продолжается изучение его взаимодействия с различными металлами.

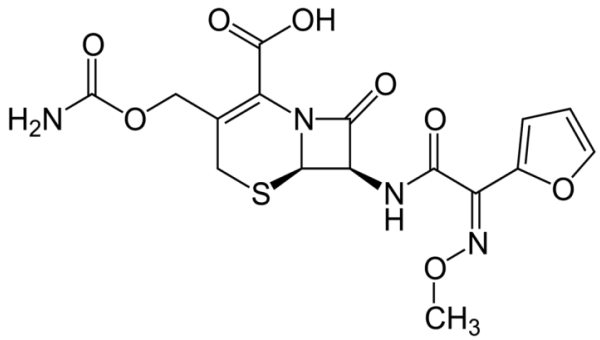


Рис. 1. Структурная формула молекулы цефуроксима

Целью данной работы было получение в твердом состоянии и исследование комплексов цефуроксима с алюминием и галлием.

Комплекс алюминия и цефуроксима был синтезирован в виде кристаллического осадка из водного раствора в результате взаимодействия раствора $AlCl_3$ и натриевой соли антибиотика. При этом мольное соотношение металл: антибиотик составляло 1:3, что обеспечивало получение комплексов с максимально возможным числом лигандов.

Аналогичным способом был синтезирован комплекс цефуроксима с галлием.

Термический анализ был проведён на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Анализ был выполнен в атмосфере воздуха со скорость нагревания 20 С°/мин с коррекцией на алюминий и воздух. Синхронный термический анализ образцов металлокомплекса цефуроксима, то есть запись кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), позволил определить количественное содержание кристаллизационной воды в образцах и температуру начала термодеструкции.

На кривой ДСК комплекса цефуроксима и алюминия наблюдается эндотермический пик при 98°С и потеря массы образца по кривой ТГ составляет 7,2%. На кривой ДСК комплекса галлия и цефуроксима наблюдается эндотермический максимум при 102°С,а потеря массы составляет 7,8%. Полученные данные свидетельствуют об испарении кристаллизационной воды.

Таблица 1. - Результаты термического анализа образца алюминиевого комплекса цефуроксима

Температура эндотермического максимума, °С	Температура начала термодеструкции, °С	Температура экзотермического максимума, °С
98	125	280

Таблица 2. - Результаты термического анализа образца галлиевого комплекса цефуроксима

Температура эндотермического максимума, °С	Температура начала термодеструкции, °С	Температура экзотермического максимума, °С
105,2	180	295,4

Исходя из данных элементного анализа, проведенного электронно-зондовым методом, можно сделать вывод о том, что в координации с металлами участвуют 2 молекулы цефуроксима.

Таблица 3. - Результаты элементного анализа комплекса алюминия и цефуроксима

	Содержание, %				
	C	N	O	Al	S
AlCfr	55,14	15,30	26,92	0,85	1,80

Таблица 4. - Результаты элементного анализа комплекса галлия и цефуроксима

	Содержание, %				
	C	N	O	Ga	S
GaCfr	59	13,20	25,30	0,8	1,60

ИК-спектры комплексов были записаны на Фурье-ИК спектрофотометре Brucker Equinox 55 в диапазоне 4000 - 400 $см^{-1}$ для образцов в виде таблеток с KBr. Проведённое исследование показало, что именно кислород карбаматной группы координирован ионами металлов наряду с атомами кислорода карбоксилатной и бета-лактамной групп. Кислород амидной группы в координации не участвует, так как в ИК-спектрах не наблюдается существенный сдвиг полос.

Таблица 5. – Спектральные характеристики образцов в ИК области

Образец	ν(C=O) β-лактам	ν(C=O) карбамат	ν(C=O) амид
NaCfur	1728	1685	1649
AlCfur	1739	1706	1647
GaCfur	1765	1710	1657

В металлокомплексах анионы цефалоспоринов координированы, как правило, через атомы кислорода карбоксилатной, бета-лактамной и амидной групп. В нашем же случае цефуроксим содержит ещё один карбонильный атом кислорода в составе карбаматной группы, который по результатам ИК-спектроскопии участвует в координации. Такая нетипичная для цефалоспоринов координация карбаматной, карбоксилатной и бета-лактамной групп вполне вероятна. На основании данных термогравиметрического, электронно-зондового и ИК-спектроскопического анализа можно сделать вывод о том, что полученные комплексы имеют состав $Al(Cfr)_2 \cdot H_2O$, $Ga(Cfr)_2 \cdot H_2O$

Литература

1. Farrell N. Metal complexes as drugs and chemotherapeutic agents/ Farrell N. // Compreh. Coord. Chem. - 2003. -V. 9.- P.809.

2. Thompson K.H. Boon and bane of metal ions in medicine / Thompson K.H., Orvig C. // Science.- 2003. - V.300.- № 5621.-P.936.

3. Chen D., Milacic V., Frezza M., Dou Q.P. Metal complexes, their cellular targets and potential for cancer therapy/ Chen D., Milacic V., Frezza M., Dou Q.P. // Curr. Pharm. Des.- 2009.-V. 15.- № 7.- P. 777.

4. Алексеев В.Г. Металлокомплексы пенициллинов и цефалоспоринов / В.Г. Алексеев // Химико-фармацевтический журнал. - 2011.- Т.45.- № 11.- С. 31.

1. Kulapina O. I., Kulapina E. G. Antibacterial therapy. Current methods for determination antibiotics in medicinal and biological media / Kulapina O. I., Kulapina E. G. // Saratov: Saratovskii istochnik - 2015. - P.91 .

2. Алексеев В.Г. Металлокомплексы пенициллинов и цефалоспоринов / В.Г. Алексеев // Химико-фармацевтический журнал. - 2010. - Т.44.- № 1.– С. 16.

УДК 620.187

Особенности микроструктуры алюмо-марганцевой шпинели при различной температуре отжига

Моряков В.В., Громенко В.О.
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», Донецк, Россия
E-mail: vika_gromenko@mail.ru

Марганцевая шпинель ($MnAl_2O_4$) имеет кубическую сингонию. Оксиды марганца со структурой шпинели привлекают большое внимание как фундаментального, так и прикладного характера в связи с широким спектром их физико-химических свойств. Применяются в материалах для высокоплотной магнитной записи, в электрохимических устройствах, химической промышленности, используются как катализаторы полного окисления CO и углеводородов [1].

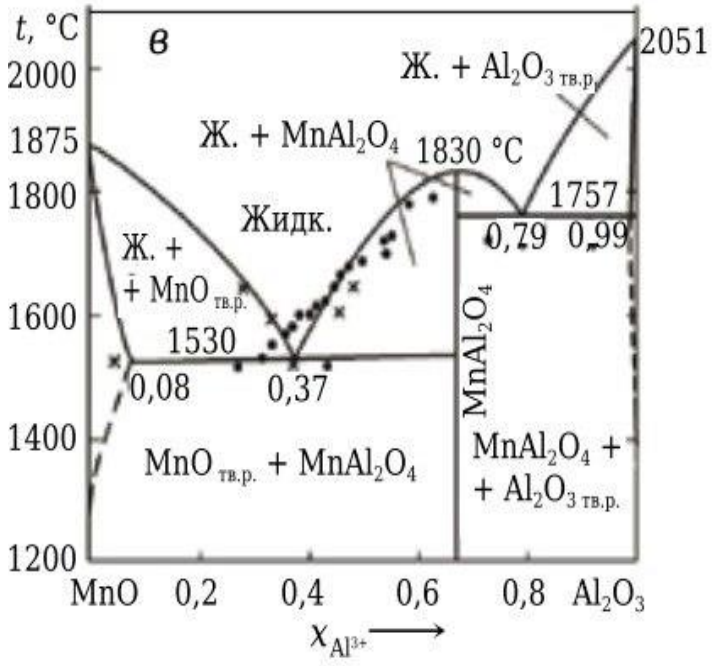


Рис.1. Фазовая диаграмма состояния MnO – Al_2O_3 [2]

Специфика поведения марганецсодержащих смешанных оксидов связана с их способностью к потере или присоединению кислорода в определенных температурных интервалах и средах с соответствующим этому изменением степени окисления ионов марганца. Следствием этого является расслоение марганецсодержащих твердых растворов со структурой шпинели с формированием наноструктурированных состояний, в том числе за счет выделения наночастиц β-Mn_3O_4. Предполагаемой причиной такого расслоения является склонность к сегрегации катионов Mn^{3+} за счет кооперативного эффекта Яна−Теллера [3].

В настоящей работе приводятся результаты микроскопического и седиментационного анализа алюмо-марганцевой шпинели.

Химическая реакция получения алюмо-марганцевой шпинели:

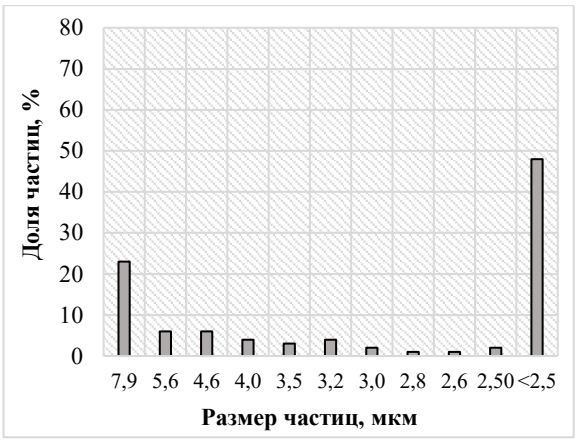
$$MnSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 4Na_2O_2 \rightarrow MnAl_2O_4 + 4Na_2SO_4 + 2O_2 \qquad (1)$$

Проведенный эксперимент показал, что система $MnSO_4$ – $Al_2(SO_4)_3$ – Na_2O_2 при стехиометрическом мольном соотношении безводных компонентов $MnSO_4$ – $Al_2(SO_4)_3$ – Na_2O_2 = 1 : 1 : 4 после инициирования высокотемпературным источником горения образцов цилиндрической формы, реагирует чрезвычайно интенсивно с линейной скоростью перемещения фронта реакции ~ 420 мм/мин, начальная высота таблетки 21 мм. Также за счет выделяющегося кислорода происходит расслаивание образца, температура горения составляет 853 °С.

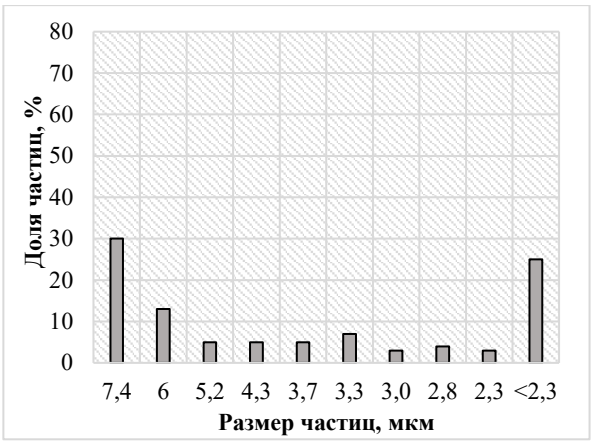
Пробу образца для седиментации готовят в виде малоконцентрированной суспензии: небольшую порцию порошка размешивают с 3 каплями раствора диспергатора до состояния пасты и переносят качественно и количественно в кювету, предварительно заполненную жидкостью. Далее помещают кювету с мешалкой в измерительный блок, запускают программу и добавляют суспензию. Начальная оптическая плотность (D) должна быть в диапазоне 0,4 - 0,8. В данном случае она соответствует норме, находясь в пределах 0,50 - 0,60.

На рисунке 2 представлены данные по седиментационному анализу порошка шпинели марганца, полученного в результате горения в системе $MnSO_4$ + $Al_2(SO_4)_3$ + Na_2O_2 и с последующим высокотемпературным отжигом при температурах 950 и 1100 °С в течение 2 часов.

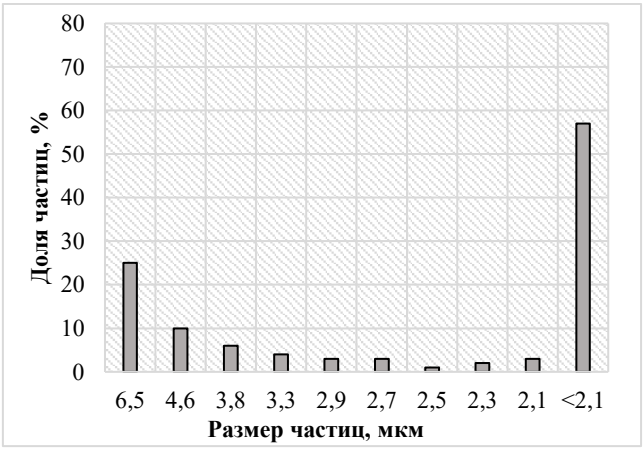
Анализ влияния температуры отжига на размер зерна марганцевой шпинели показывает, что отжиг оказывает влияние на структуру материала. После СВС размер зерна варьируется в диапазоне от 2,5 мкм до 7,9 мкм, что отражает зависимость от длительности осаждения. Отжиг при 950 °С приводит к незначительным изменениям размера зерна (2,3 мкм – 7,4 мкм) относительно исходных образцов после СВС, с тенденцией к уменьшению размера зерна при увеличении длительности осаждения. Повышение температуры отжига до 1100 °С приводит к уменьшению размера зерна до 2,1 мкм по сравнению с образцами без отжига (2,5 мкм). Уменьшение размера зерна при отжиге 1100 °С может быть связанно с тем, что одновременно с ростом зерен происходит спекание, особенно при более длительном отжиге, что может приводить к образованию более плотных, но меньших по размеру агрегатов.



СВС

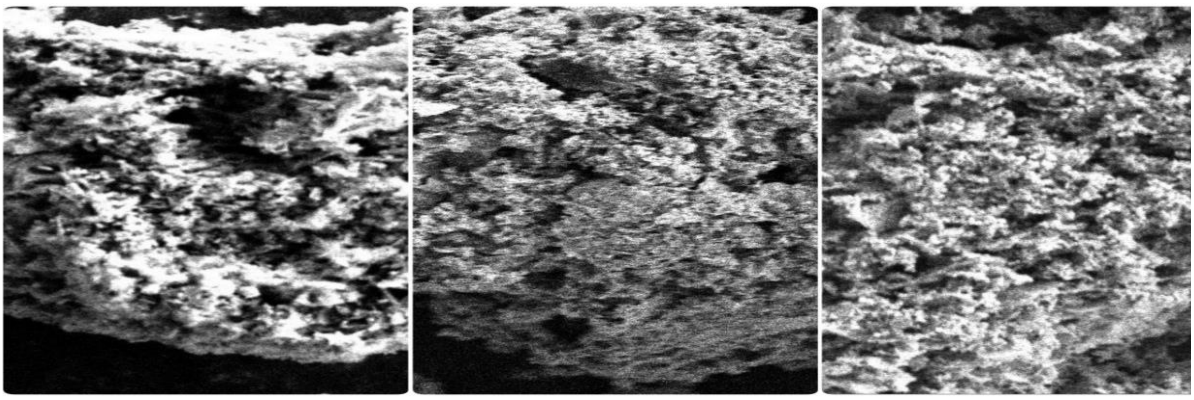


950 °С



1100 °С

Рис.2. Распределение по размерам частиц $MnAl_2O_4$, полученных в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с последующим отжигом



СВС 950 °С 1100 °С

Рис.3. Электронно-микроскопическое изображение марганцевой шпинели при различных температурах отжига

Микрофотографии готовых образцов были получены на растровом электронном сканирующем микроскопе AMBER GMH (TESCAN, Чехия) в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова (г. Москва). Для сьемки использовался внутрикамерный детектор вторичных электронов Эверхарта – Торнли, который позволяет позволяют оценить морфологию и топографию образцов (рис. 3).

Отжиг оказывает влияние на размер зерна и микроструктуру образца марганцевой шпинели: прослеживается переход к более уплотнённой структуре образца после СВС по сравнению с образцами после отжига при 950 и 1100 °С. Это характерно для процесса диффузионного отжига и роста зерна при повышении температуры. После СВС зерна образца выглядят более агломерированными, контраст между зерном и межзерновым пространством относительно выраженный, присутствуют рыхлые участки и поры, границы зерен неровные. В образце после отжига при 950 °С зерна менее раздробленные, структура выглядит более однородной. По сравнению с образцом после СВС пористость снижается – межзерновые пространства менее выражены, границы зерен тонированы иначе, что может указывать на начало роста зерна и более тесное сцепление. В микроструктуре образца после отжига при 1100 °С зерна выглядят крупнее и более коагулированными, границы более чёткие. Пористость заметно меньше, а структура более уплотнённая, чем при СВС, что соответствует росту зерна на высоких температурах.

В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН, г. Москва.

Исследования проводились при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон (номер госрегистрации 1023110100083-4).

Литература

1. Bekheet M. F., Dubrovinsky L., and A. Gurlo, J. Sol.St. Chem. – 2015.
2. Липин, А. Б. Фазовые диаграммы: учебное пособие / А. Б. Липин, В. А. Липин - СПб.: СПбГТУРП, 2015. - 106 с.
3. Особенности структуры, микроструктуры и магнитных свойств марганец-алюминиевых шпинелей, полученных при различных условиях термообработки / О.А. Булавченко, С.В. Цыбуля, П.Г. Цырульников [и др.] // Журнал структурной химии. – 2010. Т. 51, № 3.- С. 518.

УДК 547.1

Реакция Этара для синтеза кремнийорганического альдегида

Перваков К.А., Шапкин Н.П., Федорец А.Н., Юдников Е.А., Шурыгин А.В.

ФГАОУ ВО "Дальневосточный федеральный университет", Владивосток, Россия

E-mail: pervakov.ka@dvfu.ru

Кремнийорганические полимеры занимают особое место среди высокомолекулярных соединений благодаря уникальному сочетанию свойств: высокая термо- и химическая стабильность, низкая температура стеклования, гидрофобность и газопроницаемость. Среди функциональных производных особый интерес представляют альдегидсодержащие полисилоксаны, которые могут выступать в качестве прекурсоров для получения полимеров с амино-, гидроксильными группами, а также служить макроинициаторами или сшивающими агентами в синтезе гибридных материалов [1].

Несмотря на потенциальную значимость таких соединений, методы введения альдегидной группы в полисилоксаны остаются малочисленными, а существующие подходы часто сопряжены с использованием многостадийных синтезов или жестких условий. В связи с этим поиск новых, более эффективных путей функционализации кремнийорганических полимеров, в частности путем прямого окисления ароматических заместителей, является актуальной задачей.

Поли-β-толилэтилсилоксан представляет интерес как кремнийорганический полимер с метильным фрагментом в боковой цепи, потенциально способный к взаимодействию с электрофильными реагентами. Предполагается, что толильные группы могут выступать в качестве субстрата для окисления хромилхлоридом, аналогично низкомолекулярным алкилароматическим соединениям. В связи с этим целью данной работы является изучение реакции поли-β-толилэтилсилоксана с хромилхлоридом как потенциального метода введения альдегидных групп в структуру полисилоксана.

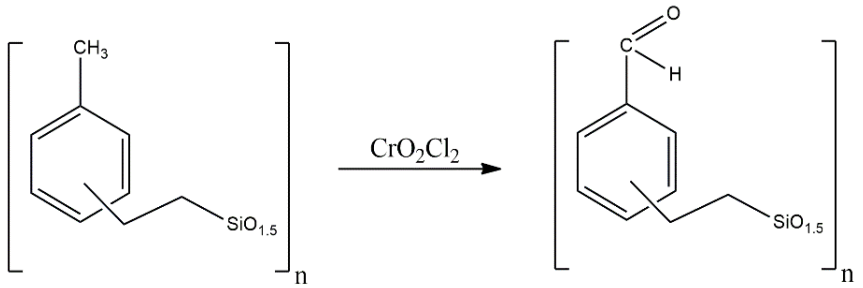


Схема 1. Целевая реакция при взаимодействии поли-β-толилэтилсилоксана и хромилхлорида

Взаимодействие поли-β-толилэтилсилоксана с хромилхлоридом проводили в среде CCl_4. После реакции выделен липкий продукт зеленого цвета с характерным сладковатым запахом. Окраска полученного полимера, по-видимому, обусловлена наличием в структуре атома Cr(III), который образовался при дальнейших конденсациях, связанных с четырехвалентным состоянием хрома в комплексах Этара. Выделенный продукт был нерастворим в органических растворителях и, согласно проведенной ИК-спектроскопии, имел полосы, соответствующие альдегидным группам в области 1650-1700 $см^{-1}$ с отсутствием характерной для них полосы в области 2700-2800 $см^{-1}$.

Для извлечения побочных фрагментов в полимерах, содержащих хром(III), была проведена экстракция полученного продукта ацетилацетоном. Растворимость полученных фракций была различной, однако большая часть, представляющая собой темно-красный продукт, была растворима в толуоле и содержала фрагменты ацетилацетоната хрома(III), что было подтверждено методом ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопией.

Таблица 1 – Данные элементного анализа продуктов

№	Образец	Метод	Содержание элемента в %				
			C	O	Si	Cr	Cl
1	Продукт I	EDX	48,05	40,72	4,34	2,89	3,91
2	Продукт II	EDX	57,96	33,90	4,95	1,20	1,26
		РФЭС	68,80	17,28	3,97	<0,1%	9,56
3	Продукт I + Насас	EDX	62,64	24,98	8,35	3,12	0,80
4	Продукт I + Насас (толуол раствор)	EDX	64,09	28,89	4,86	1,79	0,32
		РФЭС	78,5	16,88	4,62	–	–
5	Продукт I + Насас (толуол осадок)	EDX	61,48	26,78	10,78	0,51	0,40

Результаты элементного анализа показали (таблица 1), что содержание кремния в образцах значительно ниже расчетного (15,13%), в то время как содержание углерода, как правило, завышено (58,37%). Вероятно, это связано с частичным захватом растворителя и изменением состава элементного звена, где существенно увеличивается содержание кислорода, что особенно заметно в продукте I, полученном после обработки водой продукта II.

Работа выполнена в рамках государственного задания №FZNS-2024-0013.

1. Silicon Based Polymers. Advances in Synthesis and Supramolecular Organization / S. Boileau, B. Boury, F. Ganachaud // 2008. – Springer: New York. – 285 p.

УДК 54.057

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе $NiSO_4$-$SnSO_4$-Na_2O_2

Светлаков О.Ю., Шавшина А.Н., Боднарюк С.
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», Донецк, Россия
E-mail: nkam77@mail.ru

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – это экзотермическое взаимодействие химических веществ в конденсированной фазе, является одним из приоритетных направлений в материаловедении. Синтезируемые продукты характеризуются уникальными свойствами благодаря сочетанию фаз, обладающих физико-химическими и механическими характеристиками. При СВ-синтезе для химических превращений используется тепло самой реакции и исключается необходимость использования в технологическом процессе внешних источников энергии [1].

Пероксидное соединение натрия (Na_2O_2) представляют собой реакционноспособное вещество, взаимодействующее с рядом соединений, такими как безводные соли или оксиды. Данный процесс сопровождается сильным тепловыделением, вследствие чего реакции протекают в режиме СВ-синтеза после инициирования системы высокотемпературным источником горения. Взаимодействие Na_2O_2 с сульфатами металлов начинается при температуре 260-265 ˚С и происходит благодаря обмену катионов сульфатов на ионы натрия пероксидного соединения [2].

Ранее были изучено [3], что в результате СВС в реакциях $MeSO_4$-$Al_2(SO_4)_3$-Na_2O_2 получаются оксиды с повышенной активностью, способные реагировать между собой с образованием шпинели $MeAl_2O_4$.

Целью данной работы является исследование возможности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе $NiSO_4$-$SnSO_4$-Na_2O_2.

Таблетку прессовали из безводных порошков сульфатов никеля и олова с пероксидом натрия. Помол проводили в барабанно-валковой мельнице, скорость вращения барабана – 400 об/мин, в течение 10 мин. Инициирование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, определение температуры горения проводили на специальной установке.

Взаимодействие в системе $NiSO_4$ - $SnSO_4$ - Na_2O_2 можно представить следующим уравнением химической реакции:

$$2NiSO_4 + SnSO_4 + 3Na_2O_2 \rightarrow Ni_2SnO_4 + 3Na_2SO_4 + O_2, \quad (1)$$

Линейная скорость перемещения фронта реакции достигает значений ~ 41 мм/мин при начальной высоте образца 15 мм. Процесс характеризуется

экзотермическим выделением кислорода, приводящим к расслаиванию образца, температура горения составляет 977 °С (рис.1).

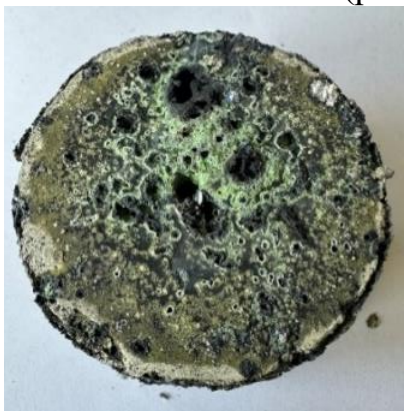
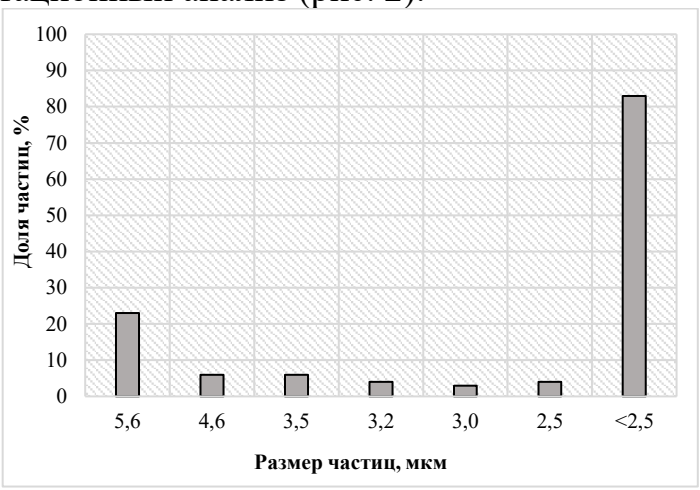


Рис.1. Продукт горения системы $NiSO_4 + SnSO_4 + Na_2O_2$ после СВС

В результате СВ-синтеза происходит формирование мелкодисперсных частиц, размер которых может варьироваться в зависимости от условий проведения процесса [4].

Для определения размера частиц системы $NiSO_4$-$SnSO_4$-Na_2O_2 был проведен седиментационный анализ (рис. 2).



СВС

Рис.2. Распределение по размерам частиц системы $NiSO_4$-$SnSO_4$-Na_2O_2, полученных в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Электронно-микроскопическое изображение образца (рис. 3) было получено на растровом электронном сканирующем микроскопе TESCAN AMBER GMH (Чехия) на базе ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова (г. Москва).

Общая морфология образца системы $NiSO_4$-$SnSO_4$-Na_2O_2 указывает на то, что СВС привел к образованию пористого, неоднородного, агломерированного материала. Частицы представлены в виде агломератов, которые слипаются друг с другом, образуя более крупные структуры, между ними присутствуют пустоты. Так как, в качестве компонентов использовались сульфаты металлов, обладающие высокой

кристалличностью, в следствии чего на изображении можно увидеть фрагменты или целые частицы исходных веществ.

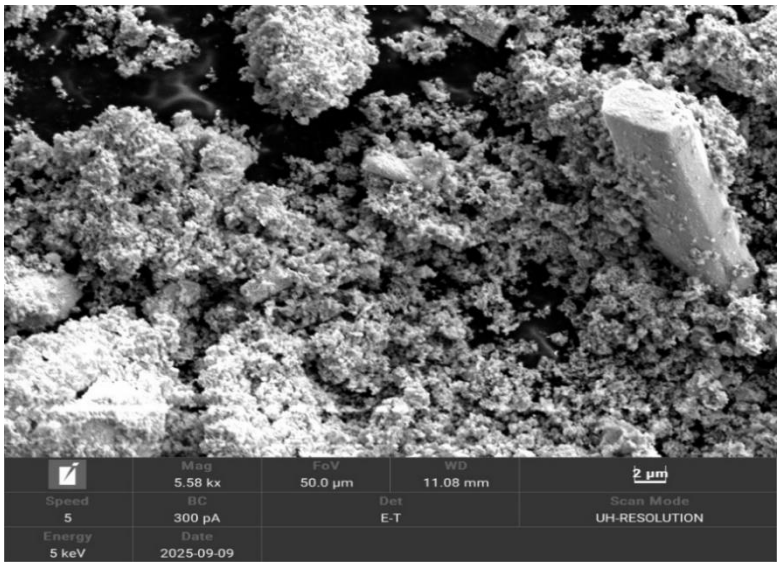


Рис.3. Электронно-микроскопическое изображение системы $NiSO_4 + SnSO_4 + Na_2O_2$ после СВС

Процесс СВ-синтеза оказывает влияние на свойства целевого продукта, такие как магнитные характеристики, каталитическую активность, проводимость, а также плотность и цветность. Данный метод позволяет получать мелкодисперсные частицы с заданными параметрами.

В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН, г. Москва.

Исследования проводились при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон (номер госрегистрации 1023110100083-4).

Литература

1. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов; Рос. акад. наук. Ин-т структур. макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН). — Черноголовка : Изд-во ИСМАН, 2000. — 238 с. : ил., табл., цв. ил. : 21 см.; ISBN 5-900829-08-1.

2. Шаповалов В.В. Закономерности самораспространяющегося взаимодействия сульфатов металлов с соединениями натрия / В.В. Шаповалов, А.Н. Гороховский // Хим. журнал. – 2001.- Т.67. - № 2. – С. 85-88.

3. Исследование механизма образования алюмо-кобальтовой шпинели методом самораспространяющегося взаимодействия / А. Н. Шавшина, А. В. Кара, О. Ю. Светлаков [и др] // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2024. – № 4. – С. 128-134. – DOI: 10.5281/zenodo.14229035

4. Львов, О.В. Особенности СВС синтеза шпинелей в системе MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3 / О.В. Львов, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) № 2 (11), 2015, Химические науки.

УДК 546.81(42)

Изоморфное замещение свинца стронцием в структуре силикато-ванадата

Рудыченко А.О., Яблочкова Н.В., Игнатов А.В.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия
E-mail: an_na_rudychenko@mail.ru

У минералов со структурой апатита с общей формулой $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ наблюдается способность образовывать твердые растворы за счет замещения структурных единиц в разных подрешетках. Гексагональная структура, относящаяся геометрически к пространственной группе $P6_3/m$, является матрицей для синтеза функциональных материалов. Целенаправленное введение катионов и анионов позволяет получить составы с новыми практически важными свойствами, например, обладающими люминесценцией, ионной проводимостью, биомедицинской совместимостью, электропроводностью и прочее.

Среди апатитов со свинцом в позициях M выделяются силикато-ванадаты – соединения, в которых тетраэдрические позиции заняты одновременно SiO_4^{4-} и VO_4^{3-}. Объектом данного исследования стали твердые растворы на основе двойного силикато-ванадата свинца со структурой апатита. Экспериментально проведено замещение свинца на щелочноземельный элемент в кристаллической структуре, изучены твердые растворы состава $Pb_{10-x}Sr_x(SiO_4)_2(VO_4)_4$. Установлены границы изовалентного замещения, рассчитаны параметры элементарных ячеек для серии образцов, их изменение коррелирует с разницей в размерах замещающихся структурных единиц. Несмотря на изовалентность и близость ионных радиусов компонентов, серия твердых растворов оказалась ограниченной.

Методом рентгенофазового анализа определена температура и время достижения постоянства фазового состава, протяженность области гомогенности, идентифицированы примесные фазы в гетерогенной области, наличие одной из них позволило провести уточнение границы однофазности методом «исчезающей фазы». Данные сканирующей электронной микроскопии показали равномерность распределения элементов по поверхности частиц порошка, что свидетельствует об образовании однородного образца. Определенный методом рентгеноспектрального микроанализа элементный состав допустимым образом согласуется с теоретически рассчитанными величинами. Посредством алгоритма Ритвельда рассчитаны положения атомов и заселенность кристаллографических позиций в кристаллической структуре стронций содержащих твердых растворов, рассчитаны межатомные расстояния.

УДК: 546, 546.02

Исследование фазообразования в системе $Pr_6O_{11} – V_2O_5$

Фондиков М.Е., Щеглов Н.Е., Гаркуша Д.И., Синчилова И.С., Бережная Т.С., канд. хим. наук, Чебышев К.А., канд. хим. наук

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

e-mail: nikolaisheglov36@gmail.com

Фазы на основе оксида празеодима Pr_6O_{11} представляют интерес в связи с высокой электронной проводимостью и электрохимической активностью в реакциях восстановления-окисления кислорода в высокотемпературных электрохимических условиях. Однако в настоящее время влияние модифицирования на кристаллическую структуру и стабильность Pr_6O_{11} изучено не полностью. Например, в системе Pr – V – O наиболее изученными соединениями являются $PrVO_4$ типа циркона и перовскитоподобная фаза $PrVO_3$, формирующаяся в восстановительных условиях. Настоящая работа направлена на изучение фазообразования в системе $Pr_6O_{11} – V_2O_5$ в области большего содержания оксида празеодима.

Образцы системы синтезировались высокотемпературным твердофазным методом синтеза. Стехиометрические навески исходных оксидов гомогенизировались в агатовой ступке в присутствии этилового спирта, а затем прокаливались при температурах 500, 800 ℃, а после прессовались в компакты, которые спекали при температурах 1100–1500℃ с шагом 100℃ в воздушной атмосфере. После каждого прокаливания образцы гомогенизировались и исследовались методом рентгенофазового анализа.

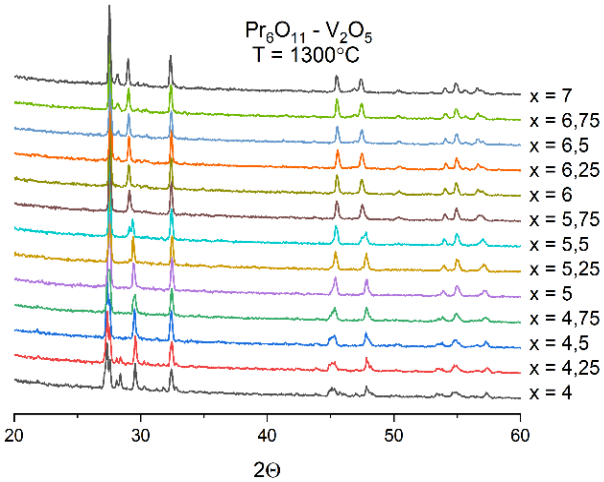


Рис 1. Дифрактограммы образцов системы $xPr_6O_{11} - V_2O_5$.

После прокаливания при температурах свыше 1300℃ было определено два новых соединения со схожими кристаллическими структурами. Индицированием дифрактограмм определено, что соединение Pr_5VO_{10} относится к ромбической сингонии с параметрами ячейки a = 7.959 Å, b = 5.485 Å, c = 4.036 Å, а соединение Pr_6VO_{12} – к тетрагональной сингонии с параметрами ячейки a = 6.469 Å, c = 20.760 Å.

Работа выполнена при финансовой поддержке научного российского фонда РНФ (проект №23-25-00399)

УДК 546.7-386

Гетеровалентное замещение празеодима на Cd и Pb в $Pr_{5-x}Me_xMo_3O_{16+\delta}$

Хавалджи Р.А.[1], Сидоренко А.О.[1], Чебышев К.А.[2]

[1]ФГБОУ ВО Донецкий государственный университет, Донецк, Россия

[2]ФГАОУ ВО Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

**e-mail: ruslan_ruslan_wot@mail.ru*

Современное материаловедение предъявляет высокие требования к разработке полифункциональных соединений, востребованных в наукоёмких секторах промышленности. В этом плане особый интерес представляют молибдаты редкоземельных элементов, исследованию которых посвящено множество работ начиная с прошлого столетия. Актуальность изучения данной группы веществ обусловлена как поиском новых подходов к их получению и анализу фазовых равновесий, так и необходимостью модификации уже известных кристаллических структур. С практической точки зрения такие материалы привлекательны благодаря сочетанию электропроводящих, оптических, люминесцентных, а также сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических характеристик.

Молибдаты редкоземельных элементов (Ln = La–Lu) образуются в системе Ln_2O_3–MoO_3. В зависимости от соотношения оксидов они могут иметь различную структуру и свойства. Соединения, полученные в области 25–50 мол. % Ln_2O_3, часто обладают полифункциональными характеристиками. Например, $Gd_2(MoO_4)_3$ проявляет сегнетоэлектрические и люминесцентные свойства; оксимолибдаты Ln_2MoO_6 демонстрируют сложный полиморфизм, высокую химическую стойкость, люминесценцию и электрофизические характеристики; фазы Губера состава $Ln_5Mo_3O_{16+}\delta$ известны смешанной электронно-ионной проводимостью.

Кубическая структура молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+}\delta$ аналогична структуре $CdTm_4Mo_3O_{16}$ с удвоенным параметром флюоритовой ячейки (a ≈ 10.99 Å, пр. гр. Pn-3n). Параметры решетки окисленных образцов с δ ≈ 0.5 больше, чем у восстановленных фаз $Ln_5Mo_3O_{16}$.

Образцы получали твердофазным методом из смесей оксидов металлов. Общая масса навески составляла 1.0000 г. Оксид празеодима предварительно прокаливали при 800 °C в течение 2 ч. Оксид молибдена получали прокаливанием парамолибдата аммония при 500 °C в течение 6 ч. Шихту гомогенизировали с добавлением спирта в агатовой ступке (30 мин) и прокаливали на воздухе при 500 °C (10 ч) для связывания MoO_3. Затем из порошков прессовали таблетки диаметром 10 мм с добавлением 5%-ного раствора поливинилового спирта. Заготовки сушили при 75–120 °C и последовательно прокаливали: 1 ч при 300 °C и 3 ч при 500 °C.

Основной синтез проводили при температурах 1000, 1100 и 1200 °C (по 20 ч на каждом этапе) с промежуточными гомогенизациями. Фазовый состав контролировали рентгенофазовым анализом после каждого прокаливания.

В системе Pr_5–x$CdxMo_3O_{16+\delta}$ однофазные образцы с кубической флюоритоподобной структурой получены в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 0.7$.

На рисунке представлены дифрактограммы образцов системы Pr_5–x$CdxMo_3O_{16+\delta}$ после обжига при 1000 °C. Рефлексы, соответствующие фазе $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$, обозначены как (a), а примесные пики $CdMoO_4$ — как (b).

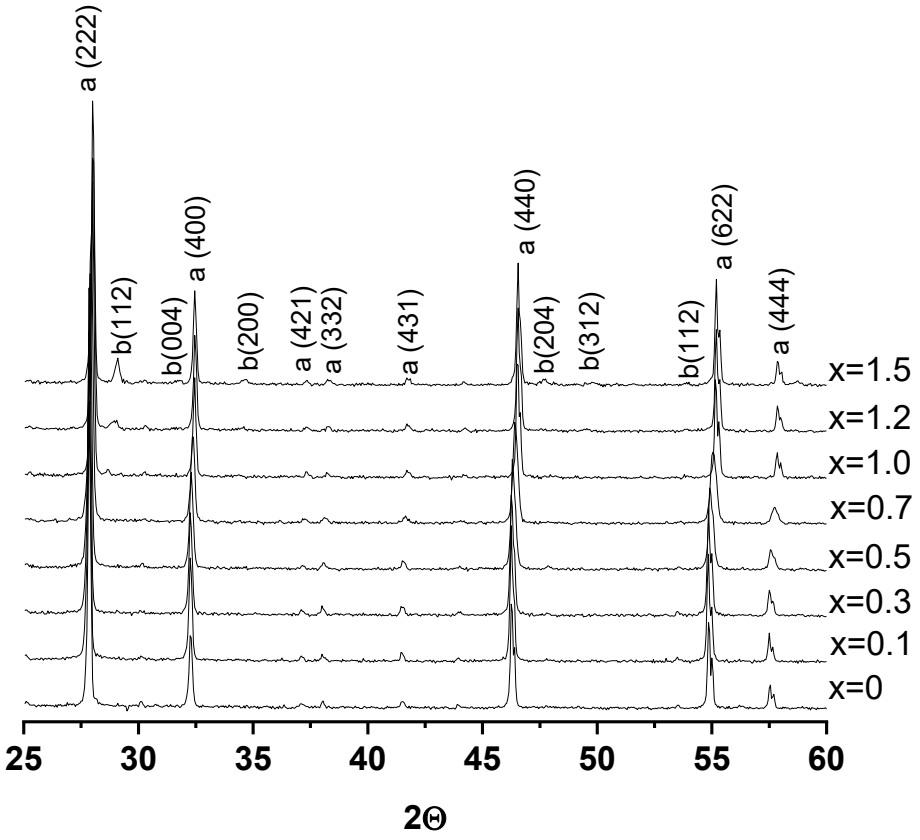


Рисунок. – Дифрактограммы образцов системы Pr_5-x$CdxMo_3O_{16+\delta}$, 1000°C. a – рефлексы фазы $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$, b – $CdMoO_4$.

УДК 546.883

Изучение фазообразования в системе Pr_6O_{11}- Ta_2O_5

Шайдоров А.Д., Колесникова Н.М., Бережная Т.С., Щеглов Н. Е., Чебышев К.А.

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

E-mail: shaidorovuus@gmail.com

Оксид празеодима Pr_6O_{11} является перспективным материалом для функционального применения. В настоящее время он применяется в производстве пигментов, катализаторов, стабилизаторов, материалов с повышенной электропроводностью. Тем не менее модифицирование оксида празеодима Pr_6O_{11} мало изучено.

Целью данной работы являлось синтез и исследование фазообразования в системе Pr_6O_{11}-Ta_2O_5 ($0 \leq \chi(Ta_2O_5) \leq 0.1$). Для получения образцов использовали твердофазный метод. Заключительный отжиг проводили при 1400°С в течение 4 ч на воздухе с последующим медленным охлаждением.

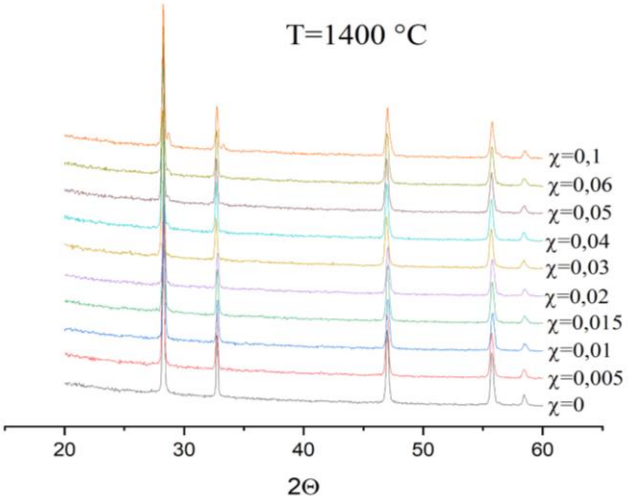


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы Pr_6O_{11}-Ta_2O_5 после прокаливания при 1400°С.

Анализ полученных оксидов осуществляли методом рентгеновской порошковой дифракции с использованием CuKα-излучения. По результатам рентгенофазового анализа было установлено образование ряда твердых растворов в диапазоне $0 \leq \chi(Ta_2O_5) \leq 0.03$ (рис. 1). Остальные составы содержали фазы оксида празеодима и танталата празеодима Pr_3TaO_7. Методом йодометрического титрования установлено, что мольная доля Pr^{+4} уменьшается при введении оксида тантала. По результатам ИК спектроскопического исследования установлено, что спектры образцов после синтеза не содержат полосы поглощения, соответствующие молекулам воды или ОН-групп.

УДК 539.26:537.226

От средне- к высокоэнтропийным свинцовым перовскитам PFINT и PFINTT: структура и диэлектрические свойства

Шептун И. Г., канд. хим. наук, Грапенко О. Ю.,
Тер-Оганесян Н. В., д-р физ.-мат. наук,
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: sheptun@sfedu.ru

Высокоэнтропийные оксиды представляют собой перспективный класс функциональных материалов, в которых несколько катионов распределены в кристаллической решётке с близкими концентрациями [1,2]. Это способствует стабилизации однофазных состояний и формированию необычных структурных и диэлектрических свойств [3].

Особый интерес представляют свинцесодержащие перовскиты типа ABO_3, где многокомпонентное распределение катионов в *B*-подрешётке может приводить к релаксорному поведению и сегнетоэлектрическим искажениям.

Целью работы является исследование влияния усложнения состава и введения Ti на структуру и диэлектрические свойства перовскитов $PbFe_{1/4}In_{1/4}Nb_{1/4}Ta_{1/4}O_3$ (PFINT) и $PbFe_{1/5}In_{1/5}Nb_{1/5}Ta_{1/5}Ti_{1/5}O_3$ (PFINTT)

Керамические образцы PFINT и PFINTT были синтезированы методом твердофазной реакции из оксидов и карбонатов высокой чистоты. После смешивания исходных компонентов проводилась механическая активация и последующее спекание для получения плотной керамики.

Микроструктура образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Кристаллическая структура была исследована методом порошковой рентгеновской дифракции. Анализ дифракционных данных проводился методом Ритвельда.

Диэлектрические свойства образцов измерялись в широком температурном диапазоне (83 – 773 K) при различных частотах (100 Hz – 1 MHz).

Показано, что керамика PFINT характеризуется плотной поликристаллической структурой со средним размером зёрен около ~1 мкм. В образце PFINTT наблюдается более компактная структура с меньшими зёрнами (~0,8–1,0 мкм), что свидетельствует о влиянии Ti на кинетику спекания.

Рентгенодифракционный анализ (рис.1, табл. 1) показал, что PFINT формирует кубическую перовскитную фазу с примесью пирохлора (~16%), тогда как PFINTT является однофазным перовскитом с тетрагональной симметрией (*P4mm*). Введение Ti повышает конфигурационную энтропию

и стабилизирует перовскитную структуру, одновременно понижая её симметрию.

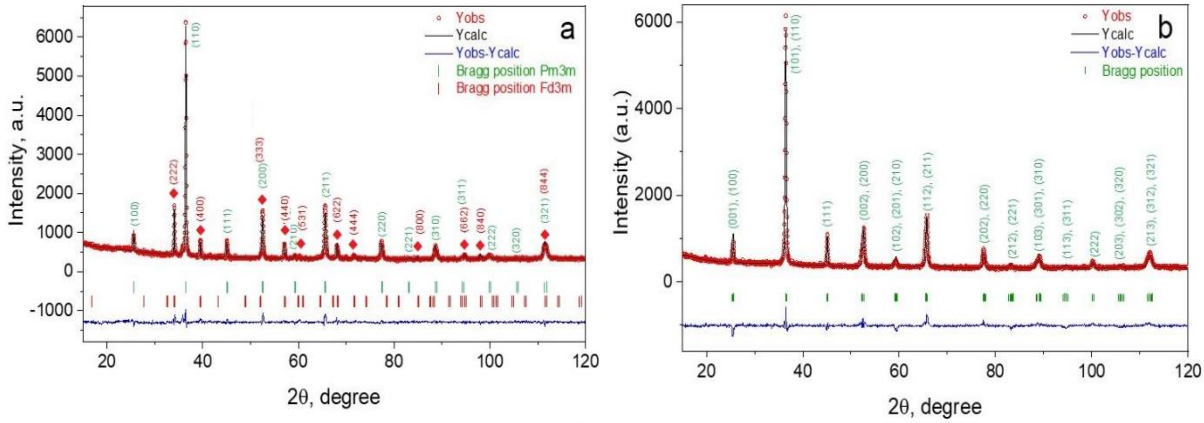


Рис. 1. Порошковые рентгенодифракционные картины (Y_{obs}) для PFINT (a) и PFINTT (b) и их уточнение по Ритвельду (Y_{calc}). Синяя линия ($Y_{obs} - Y_{calc}$) показывает разность между наблюдаемыми и расчётными интенсивностями. Вертикальные штрихи обозначают брэгговские отражения. Символ (◆) соответствует примесной фазе.

Таблица 1. Стандартные термодинамические функции кремния при 298.15

Образец		PFINT	PFINTT
Основная фаза	Кристаллографическая группа	$Pm\bar{3}m$	$P4mm$
	Параметр решетки	4.05122(12) Å	a = 4.02885(18) Å c = 4.0567(3) Å
	V	66.490(3) Å^3	65.846(6) Å^3
Примесь	Кристаллографическая группа	$Fd\bar{3}m$	–
	Параметр решетки	10.6058(3) Å	
	V	1192.97(6) Å^3	
	R_p	3.89	4.01
	R_{Wp}	5.20	5.73
	R_{exp}	4.82	4.9
	χ^2	1.08	1.17

Диэлектрические измерения показали (рис. 2), что: PFINT демонстрирует типичное релаксорное поведение с частотно-зависимым максимумом ε′, PFINTT характеризуется диффузным максимумом ε′ без заметного частотного сдвига, но с выраженным температурным гистерезисом.

Отклонение от закона Кюри–Вейсса [4] и значения параметра диффузности (γ ~ 1.9) указывают на наличие полярных нанодоменов и размытый фазовый переход [5]. Введение Ti приводит к увеличению температур диэлектрических максимумов и может быть связано со стабилизацией сегнетоэлектрического состояния.

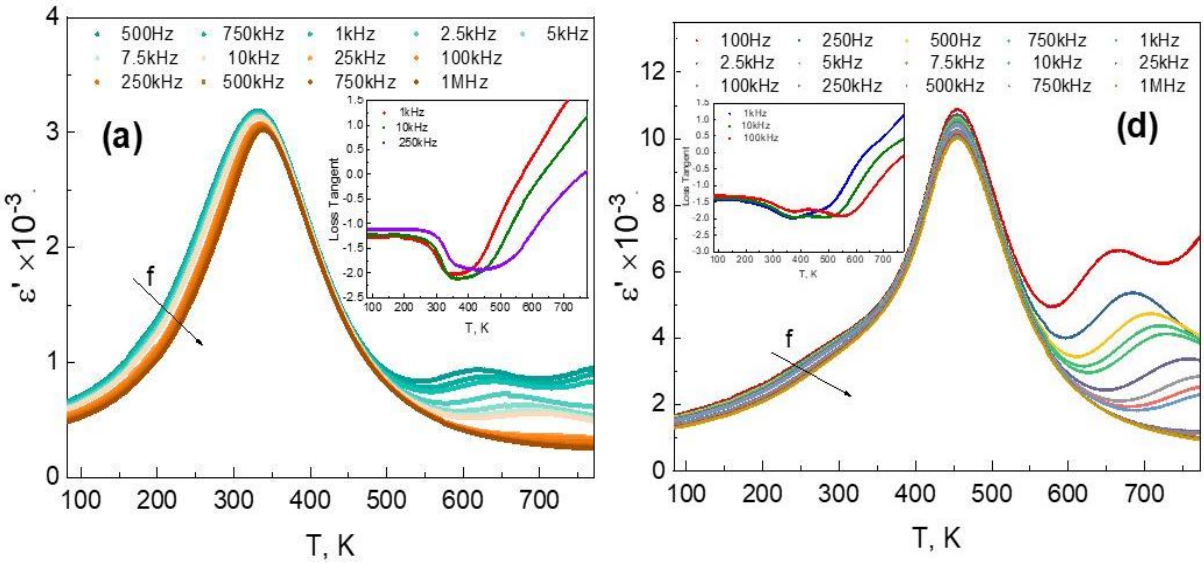


Рис. 2. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости для PFINT (a) и PFINTT (d). На вставках показан тангенс диэлектрических потерь.

Показано, что переход от среднеэнтропийного PFINT к высокоэнтропийному PFINTT повышает фазовую чистоту и стабилизирует перовскитную структуру, приводит к снижению симметрии до тетрагональной, усиливает сегнетоэлектрические проявления и изменяет характер диэлектрического отклика. Полученные результаты демонстрируют возможность управления структурой и свойствами высокоэнтропийных перовскитов путём варьирования состава и открывают перспективы поиска морфотропных фазовых границ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FENW-2026-0027).

Литература

1. Entropy-stabilized oxides / C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman [et al.] // Nature Communications. – 2015. – Vol. 6. – P. 8485.

2. High entropy oxides for reversible energy storage / A. Sarkar, C. Loho, L. Velasco [et al.] // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9. – P. 3400.

3. Cross, L. E. Relaxor ferroelectrics / L. E. Cross // Ferroelectrics. – 1987. – Vol. 76. – P. 241–267.

4. Bokov, A. A. Recent progress in relaxor ferroelectrics / A. A. Bokov, Z. G. Ye // Journal of Materials Science. – 2006. – Vol. 41. – P. 31–52.

УДК 546.786

Синтез и исследование люминесцентных свойств тройных молибдатов, со структурой шеелита, активированных тербием

Шумеева Д.Ю., Бережная Т.С., Гвозденко А.А., Березовская Д.Ю., Щуринов Я.С., Чебышев К.А.

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

E-mail: shumeeva.darya04@mail.ru

Вольфраматы редкоземельных элементов со структурой шеелита являются перспективными для использования в качестве люминесцентных и лазерных материалов. Тройные вольфраматы широко востребованы как матрицы для создания высокоэффективных светодиодов и люминесцентных ламп. Целью данной работы является получение люминесцентных материалов на основе тройных вольфраматов в системе $LiCaLa_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$.

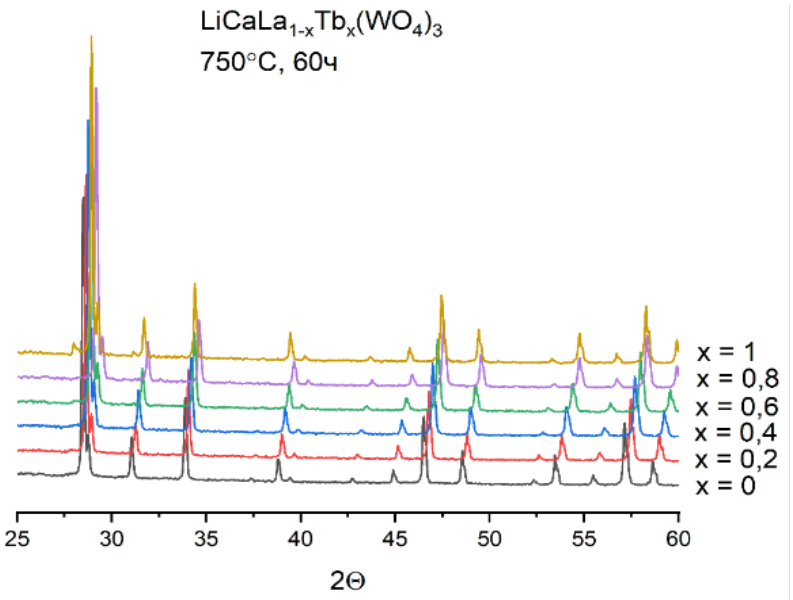


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $LiCaLa_{1-x}Tb_x(WO_4)_3$

Синтез образцов проводили твердофазным методом при максимальной температуре отжига 750 °С. Согласно данным рентгенофазового анализа получен ряд твёрдых растворов с кристаллической структурой тетрагонального шеелита до x = 0.8. Параметры элементарной ячейки в однофазной области уменьшаются при увеличении содержания тербия в системе.

Для однофазных образцов исследованы люминесцентные свойства. Максимальное значение абсолютного квантового выхода для образца x = 0.6. составляет 52,5 % .

Секция «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И БИОХИМИЯ»

UDC 547.62

Highly diastereoselective synthesis of functionalized benzocyclotrimer

Dastan, A., Professor
Ataturk University, Faculty of Science, Departmen of Chemisistry, 25240, Erzurum, Turkiye
adastan@atauni.edu.tr

Benzocyclotrimers[1] are rigid molecules characterized by one or two cavities, which have been successfully employed in supramolecular chemistry.[2] Amongst these, benzocyclotrimers bearing aromatic rings are characterized by large stiff cavities. The cavities are particularly deep and suitable for supramolecular applications in the case of the more symmetrical *syn*-diastereomer, which is generally obtained in lower amounts. In this report we describe the highly diastereoselective synthesis of the benzocyclotrimer *syn*-**6**, displaying one rigid and functionalized hemi-cavity in the bottom of the structure, concomitantly with three relatively reactive oxa-bridges (Figure 1). The reactivity of these moieties can be conveniently used for further functionalization of the less valuable diastereomer *anti*-**6**, which furnished the more symmetrical trinaphtylene **7** (Figure 1).

Experimental: *Cyclotrimerisation of the vinylstannane (**5**) and Synthesis of syn-**6** and anti-**6***

In a flame dried 50-ml two-necked round-bottomed flask fitted with a nitrogen inlet, copper(I) 2-thiophenecarboxylate (CuTC) (0.13 g, 0.69 mmol) was introduced, purging with nitrogen and capping with a rubber septum. The reactor was cooled to -20° and consecutively dry NMP (15 ml) and bromostannyl-olefin **5** (0.25 g, 0.46 mmol) were added via syringe. The reaction evolution was monitored by ^{1}H-NMR spectroscopy. After 30 min, an aqueous 10% NH_3 solution (20 ml) was added and the mixture was stirred until the brown solid disappeared. The mixture was extracted with diethyl ether (3 × 20 ml) and the combined ethereal extracts were dried over $MgSO_4$. Volatile materials were removed in *vacuo*, and the residue was purified by column chromatography on neutral aluminum oxide with EtOAc/*n*-hexane (3:7) as eluent and cyclotrimers *syn*-**6** and *anti*-**6**-was obtained.

The starting material for the synthesis of the benzocyclotrimers *syn*-**6** and *anti*-**6** is *vic*-bromostannane **5**, which obtained from commercially available 1,2,4,5-tetrabromobenzene **1**. The key reagent **5** for the cyclotrimerization is obtained either by lithium-de-protonation of halide **3** with lithium diisopropylamide (LDA), or by lithium-de-bromination of the dibromide **4** with *n*-butyl lithium, followed in both cases by *trans*-metalation with trimethyltin chloride, furnishing the desired stannane **5** in 96% yields in both cases. The high

chemo-selectivity of the lithium-de-bromination observed in the second approach is surprisingly high: indeed, the bromine atoms of the aromatic ring resulted completely unaffected by the metalating agent.

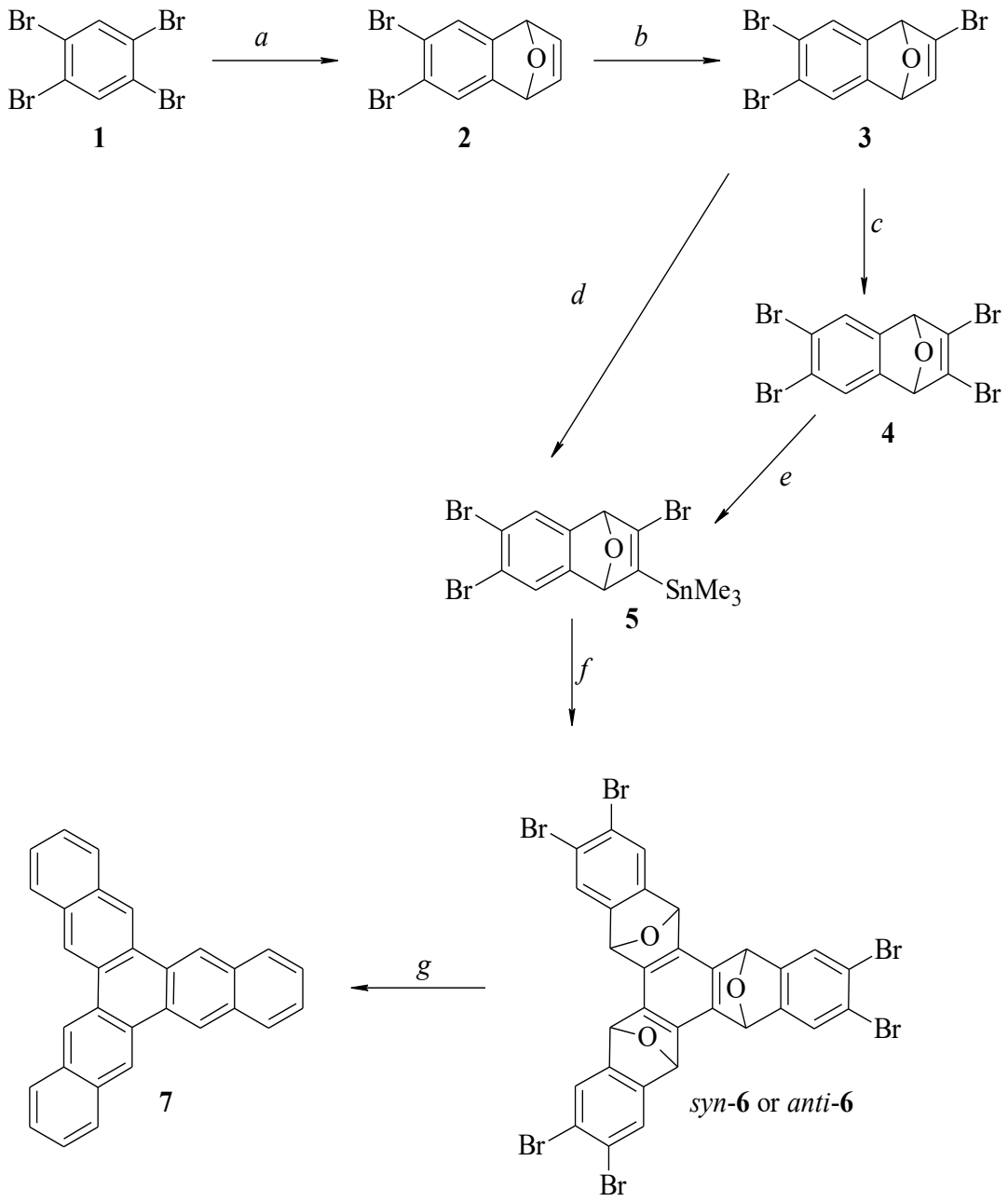


Figure 1.
a) *i*) *n*-BuLi; *ii*) furan in toluene, -78° to r.t.)
b) *i*) DBTCE, in CCl_4, hυ ; *ii*) *t*-BuOK in THF, reflux.
c) *i*) Br_2 in CCl_4, reflux. ; *ii*) *t*-BuOK in THF, reflux
d) *i*) LDA; *ii*) Me_3SnCl in THF, -78° to r.t.
e) *i*) *n*-BuLi; *ii*) Me_3SnCl in THF, -78° to r.t.
f) CuTC in NMP, -20°
g) $TiCl_4$, LAH, TEA in THF, reflux.

In order to accomplish the cyclotrimerization, the vic-bromostannane 5 is treated with copper(I) 2-thiophenecarboxylate (CuTC) in dry NMP at low temperature. The two isomeric benzocyclotrimers are obtained in a highly favourable 7:3 syn to anti ratio and in a very good isolated yield (92%).

The cyclotrimers syn-6 and anti-6 are a potential source of polyaromatic rings. When syn-6 and anti-6 is treated with titanium (III), generated in situ from TiCl4, lithium aluminumhydride (LAH) and triethylamine (TEA) in refluxing THF, a quantitative yield of trinaphthylene 7 is obtained.

In conclusion, a straightforward and high yielding synthesis of a new benzocyclotrimer was studied. The cyclotrimerization reaction afforded the two possible diastereomers syn to anti in a very favourable 7:3 ratio. The more valuable syn-diastereomer will be considered for supramolecular applications. In the other hand, anti and syn diastereomers can be conveniently employed for the preparation of polyaromatic structures.

References

1. A Molecular Claw: A Dynamic Cavitand Host / K. Hermann, M. Nakhla, J. Gallucci [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. — 2013. — Vol. 52. — P. 11313–11316. DOI:10.1002 /anie.201305761.

2. Benzocyclotrimers: From the Mills–Nixon Effect to Gas Hosting / F. Fabris, C. Zonta, G. Borsato, O. De Lucchi // Acc. Chem. Res. — 2011. — Vol. 44, № 6. — P. 416–423. DOI:10.1021/ar100128s.

3. An Investigation on the Synthesis of New Molecular Systems / A. Daştan, E. Uzundumlu, M. Balcı [et al.] // Eur. J. Org. Chem. — 2004. — P. 183–192. DOI:10.1002/ ejoc.200300478.

4. Tuning the Rate of Molecular Translocation / S. Rieth, B.-Y. Wang, X. Bao, J. D. Badjić // Org. Lett. — 2009. — Vol. 11. — P. 2495–2498. DOI:10.1021/ol9009392.

5. A 3-fold “Butterfly Valve” in Command of the Encapsulation’s Kinetic Stability. Molecular Baskets at Work / B.-Y. Wang, X. Bao, Z. Yan [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2008. — Vol. 130. — P. 15127–15133. DOI:10.1021/ja8041977.

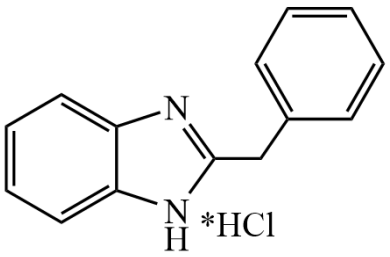
UDC 547.781+54.05

Synthesis of new sulfur-containing derivatives of dibazole

Pshennikov B.R.[1,2], Danabek S.A.[1,2], Ten A.Yu.[1] Ph.D., Associate Professor
[1]JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences"., Almaty, Kazakhstan,
[2]JSC "Kazakh-British Technical University"., Almaty, Kazakhstan
b_pshennikov@kbtu

Dibazol - is a benzimidazole derivative with myotropic, antispasmodic, and immunomodulatory effects, reducing smooth muscle tone and stimulating interferon production.[1] Despite its known pharmacological activity, its potential as a synthon for the creation of new biologically active substances has not been fully explored, making it a promising starting structure. Benzimidazole-based compounds are widely recognized as a privileged scaffold in medicinal chemistry due to their structural similarity to naturally occurring nucleotides, which facilitates interaction with diverse biological targets. Dibazol (2-benzylbenzimidazole) has been used clinically for decades, primarily as a vasodilator and mild immunostimulant, yet structure–activity relationship studies around its core remain limited. Recent trends in drug design emphasize the derivatization of established pharmacophores as a cost-effective strategy to generate libraries of compounds with enhanced selectivity and reduced toxicity. The presence of a reactive nitrogen atom in the benzimidazole moiety allows for targeted functionalization, including the production of dithiocarbamate and sulfonyl derivatives, to modify the physicochemical and biological properties.

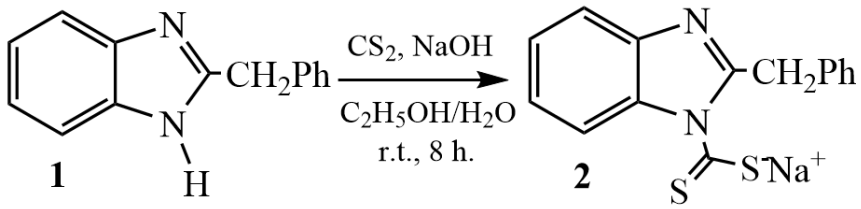




Dibazole

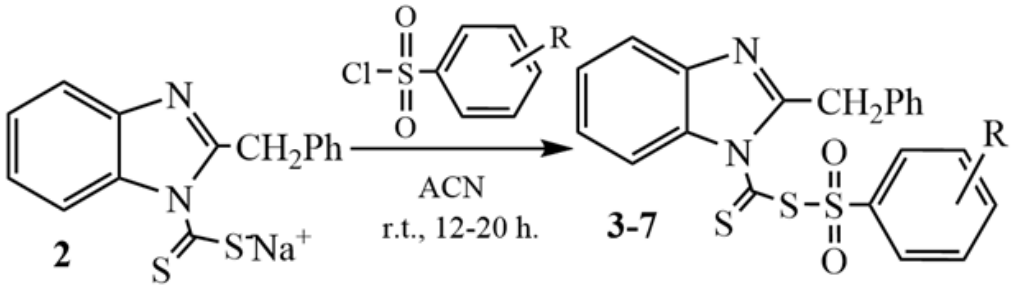
Figures 1 and 2.

Given the limited reactivity of dibazole at the nitrogen atom, direct alkylation reactions are inefficient, necessitating preliminary activation of the molecule. Therefore, an approach via the formation of a dithiocarbamate derivative was implemented. Dibazole dithiocarbamate **2** was prepared by reacting bendazole **1** with carbon disulfide in the presence of NaOH in an alcoholic medium at room temperature. After 8 hours of stirring, the solvent was removed in vacuo, and the product was purified by recrystallization from acetonitrile. Reactive intermediate **2** was obtained in 48% yield.



Formula 1. Dithiocarbamate formation

The reaction of dibazole dithiocarbamate **2** with various fluoro- and trifluoromethylbenzylsulfonyl chlorides was carried out in acetonitrile at room temperature with the gradual addition of a sulfonylating agent, resulting in the formation of the corresponding derivatives **3-7** in 45-59% yields.



Formula 2. Disulfide bridge formation due to sulphonylchloride addition

For a preliminary assessment of the biological potential of the synthesized compounds, PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) was used.[2] The most pronounced predicted effect is associated with metabolic regulation (stimulation of insulin production, Pa≈0.5). Additionally, moderate activities were revealed, including inhibition of redox-dependent enzymes, regulation of signaling systems and antifungal action (antifungal activity, Pa≈0.3).

Thus, based on the known drug, its sulfur-containing derivatives were obtained – new potential biologically active substances.

The study was carried out with the financial support of the SC MSHE RK. (BR27101179).

Bibliography

1. Дибазол — инструкция по применению. [Электронный ресурс] / Режим доступа: https://www.rlsnet.ru/drugs/dibazol-4225 (10.04.2026).

2. Веб-портал для комплексной оценки характеристик лекарственно-подобных соединений [Электрон. ресурс] / Режим доступа: https://way2drug.com/dr/ (10.04.2026).

УДК 543.42:547.458.8:543:51

Количественное определение лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз в растительной биомассе методом НПВО ИК-спектроскопии с применением математически смоделированных градуировочных зависимостей

Асфандеев А.Ю., аспирант 3 года обучения, Перепеленко Е.А., Кострюков С.Г.

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, Саранск, Россия

E-mail: asfandeev.a.yu@gmail.com

ИК-спектроскопия широко используется для анализа растительных материалов благодаря экспрессности и отсутствию сложной пробоподготовки. Определение лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз важно для переработки биомассы. Ранее была предложена методика количественного анализа с использованием таблеток KBr и градуировок на основе искусственных смесей. В развитие подхода показана возможность построения градуировок путём математического сложения спектров индивидуальных компонентов, что исключает трудоёмкое приготовление калибровочных смесей. Однако метод таблетирования требует контроля дисперсности и чистоты KBr. Альтернатива – спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), позволяющая анализировать твёрдые образцы без разбавления. Цель – адаптировать методику для НПВО и провести её валидацию.

В качестве стандартов использовали микрокристаллическую целлюлозу, технический лигнин крафт-процесса и ксилан. Биомассу (опилки, стебли, отходы) сушили, измельчали до фракции <50 мкм, экстрагировали дихлорметаном. Для НПВО из порошка прессовали таблетки диаметром 10 мм при 10 МПа без KBr. ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре с НПВО-модулем (алмазный кристалл, диапазон 400–4000 $см^{-1}$, разрешение 4 $см^{-1}$, 64 скана). Для каждого образца усредняли три спектра.

Градуировочные зависимости строили путём математического сложения спектров компонентов с весовыми коэффициентами, соответствующими массовой доле (программное обеспечение спектрометра, команда «Смесь»). Составы модельных смесей варьировали от 10 до 80% для каждого компонента. Аналитические полосы: для гемицеллюлоз – 1710–1755 $см^{-1}$ (C=O ацетильных групп), для лигнина – 1490–1520 $см^{-1}$ (ароматическое кольцо), для целлюлозы – 1308–1350 $см^{-1}$ (CH_2). Использовали относительные интенсивности. Модельные спектры тройных смесей получали взвешенным суммированием исходных спектров. Для каждого уровня содержания компонента количество комбинаций

варьировали (от 8 при 10% до 1 при 80%), что позволило равномерно охватить весь диапазон составов. Полученные спектры приведены на рисунках.

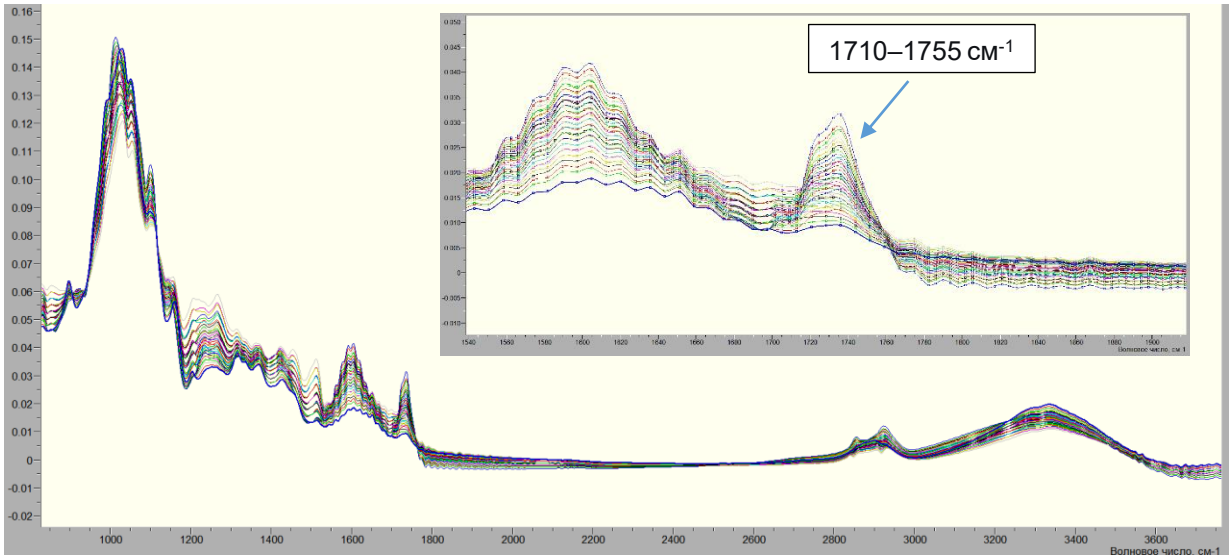


Рис. 1. ИК-Фурье спектры тройных смесей для построения калибровочного графика на гемицеллюлозу и увеличенная область с аналитической полосой.

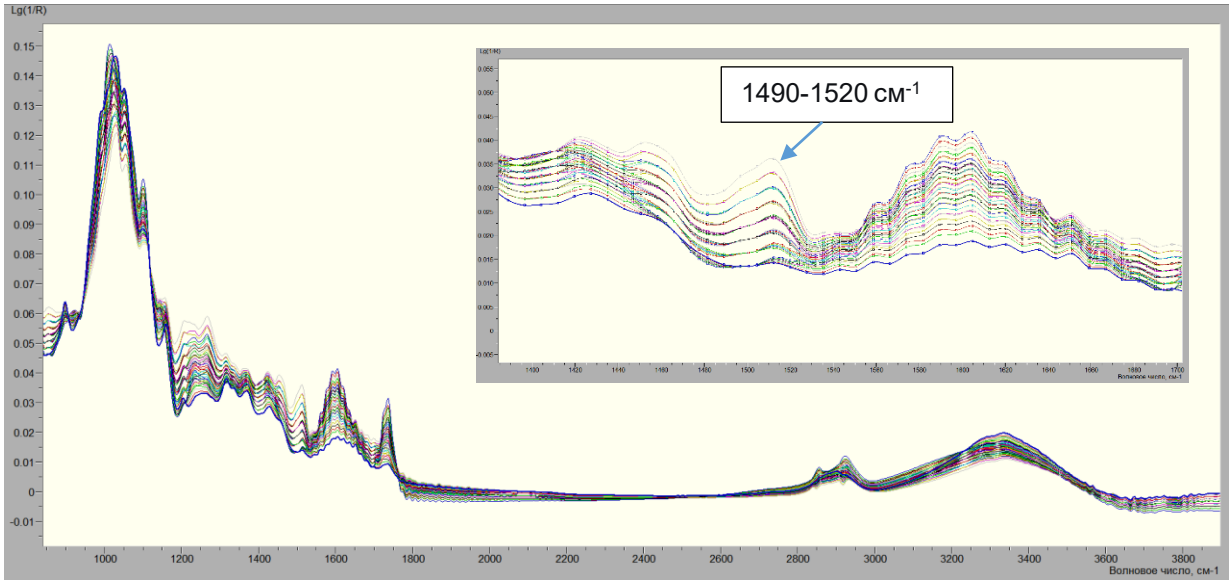


Рис. 2. ИК-Фурье спектры тройных смесей для построения калибровочного графика на лигнин и увеличенная область с аналитической полосой.

Для построения градуировочных зависимостей использовались тройные смеси с массовой концентрацией каждого компонента в диапазоне от 10 % до 80 %. Градуировка выполнена в программе «СпектраЛюм» с помощью команды «Градуировка» по площадям аналитических пиков с вычитанием базовой линии в следующих диапазонах: для гемицеллюлозы — 1710–1755 $см^{-1}$, для лигнина — 1490–1520 $см^{-1}$, для целлюлозы — 1300–1345 $см^{-1}$.

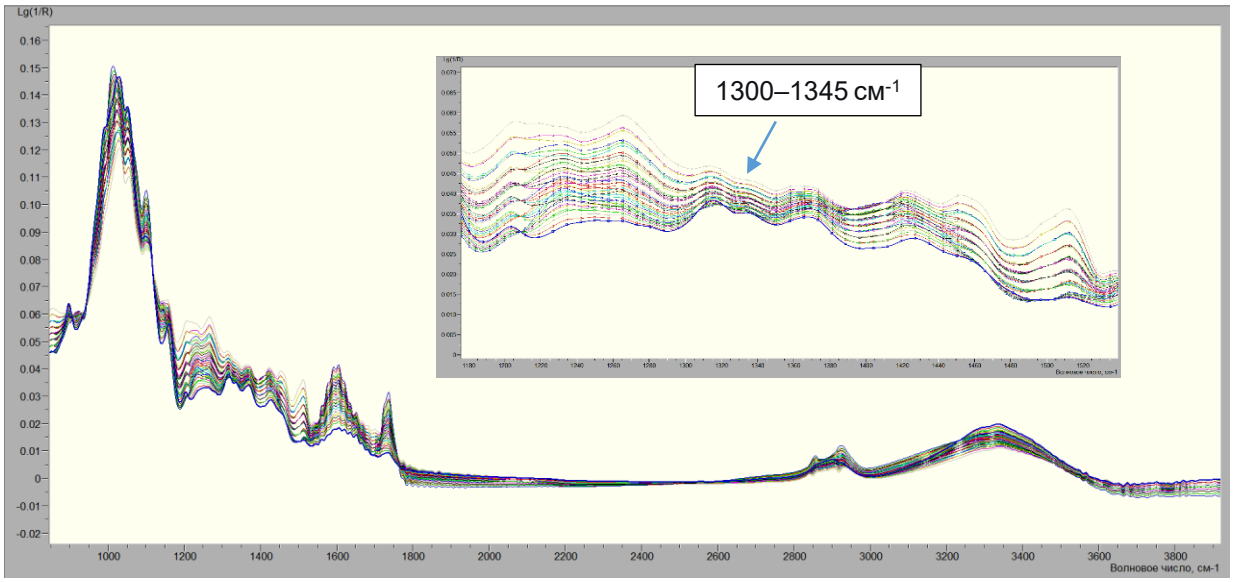


Рис. 3. ИК-Фурье спектры тройных смесей для построения калибровочного графика на целлюлозу и увеличенная область с аналитической полосой.

Таблица 1. Параметры градуировочных зависимостей

Компонент	**Область, см$^{-1}$**	**Уравнение регрессии**	**R^2**
Гемицеллюлозы	1710–1755	y = 0.105x – 0.0205	0.981
Лигнин	1490–1520	y = 0.002313x – 0.005111	0.999
Целлюлоза	1300–1345	y = 0.000947x + 0.044215	0.981

Содержание компонентов в 20 образцах растительного сырья определяли по полученным уравнениям и параллельно – стандартными химическими методами (лигнин – по Класону [6], целлюлозу – по Кюршнеру–Хофферу, гемицеллюлозы – щелочной экстракцией с ультразвуком). Результаты – в таблице 2. Средние относительные расхождения между данными ИК НПВО и химическими методами не превышают 6 % (лигнин), 10 % (целлюлоза) и 8 % (гемицеллюлозы), что подтверждает пригодность методики.

Таблица 2. Перечень образцов растительной биомассы и массовые доли лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы

Образец	Содержание, масс. %					
	Лигнина		Целлюлозы		Гемицеллюлозы	
	ИК	Метод Класона	ИК	Метод Кюршнера–Хоффера	ИК	Щелочная экстракция с ультразвуком
Древесина сосны	22,4	25,0	45,5	44,9	23,4	20,5
Древесина березы	21,2	20,8	41,1	39,8	26,8	27,1
Древесина дуба	27,9	26,2	42,7	41,6	20,6	21,6
Кора дуба	30,1	29,2	22,7	21,7	19,6	21,0
Древесина осины	24,1	21,6	40,9	39,7	22,4	21,5
Кора осина	29,4	28,5	27,1	27,4	20,1	22,3
Древесина ивы	19,1	18,7	44,4	43,9	24,0	23,9
Кора ивы	21,6	20,9	40,2	40,7	22,6	23,1
Ячменная солома	11,7	13,5	36,9	37,3	29,3	29,0

Продолжение Таблицы 2

Пшеничная солома	13,2	13,8	36,3	35,5	31,2	30,7
Овсяная солома	14,1	15,7	40,1	41,5	27,1	25,7
Стебли кукурузы	13,8	14,2	41,2	42,2	33,2	32,8
Стебли подсолнечника	16,3	17,9	42,3	39,7	28,0	25,7
Створки стручков фасоли	7,3	6,8	38,7	39,1	25,3	26,1
Стебли рогоза широколистного	10,9	11,5	41,6	42,9	26,1	25,3
Стебли золотарника канадского	12,9	13,2	36,5	34,6	18,2	19,6
Стебли донника белого	10,7	12,2	32,8	31,0	21,4	18,9
Стебли лопуха	15,1	16,4	33,1	31,5	24,2	23,9
Стебли цикорий	13,8	14,7	32,7	33,5	27,2	24,7
Стебли крапивы двудомной	12,1	11,7	41,3	42,4	20,2	19,9
Скорлупа семян подсолнечника	24,1	26,1	43,2	39,1	21,7	20,6
Скорлупа семян тыквы	20,1	19,1	40,2	39,2	25,3	24,7
Скорлупа грецкого ореха	34,1	36,1	35,2	33,9	16,3	18,7
Скорлупа арахиса	24,1	26,1	32,2	29,9	21,3	20,7
Скорлупа фундука	31,7	30,5	25,6	26,1	23,1	23,9

Разработана экспресс-методика НПВО ИК-спектроскопии для определения лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз в растительной биомассе с использованием математически смоделированных градуировок. Методика не требует KBr и сложной пробоподготовки, обеспечивая точность, сопоставимую с химическими методами. Рекомендуется для рутинного контроля сырья в биоэнергетике и целлюлозно-бумажной промышленности.

Литература

1. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review/ F. Xu, J. Yu, T. Tesso et al. // Applied Energy. – 2013. – Vol. 104. P. 801–809. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.12.019.

2. Pandey K.K. // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – Vol. 71. – P. 1969–1975. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990321)71:12<1969::AID-APP6>3.0.CO;2-D.

3. Determination of Lignin, Cellulose, and Hemicellulose in Plant Materials by FTIR Spectroscopy / S.G. Kostryukov, H.B. Matyakubov, Yu. Yu. Masterova // Journal of Analytical Chemistry. – 2023. Vol. 78. № 6. – P. 718–727. DOI: 10.1134/S1061934823040093.

4. On the Possibility of Quantitative Determination of Lignin and Cellulose in Plant Materials Using IR Spectroscopy / Kostryukov S.G., Malov N.A., Masterova Yu.Yu. et al. // Russ. J. Bioorg. Chem.. – 2023. – Vol. 49. № 7. – P. 1628–1635. DOI: 10.1134/S106816202307083X.

5. Kostryukov, S.G. Quantitative analysis of lignin, cellulose, and hemicelluloses in plant materials using IR spectroscopy and mathematically modeled calibration curves / S.G. Kostryukov, A. Yu. Asfandeev // Bulletin of Donetsk National University. Series A: Natural Sciences. – 2025. – № 4. – P.32-41. DOI: 10.5281/zenodo.17199842

6. ГОСТ 11960–79. Полуфабрикаты волокнистые и сырьё из однолетних растений для целлюлозно-бумажного производства. Метод определения лигнина. М.: Стандартинформ, 1979.

УДК 547.1-326

Синтез и исследование свойств ацилпентаэритритов

Богданова Е.М.
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» г. Тверь
Россия
E-mail: *katyabogdanova2906@gmail.com*

Неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) –используют в качестве высокоэффективных стабилизаторов умеренно концентрированных дисперсных систем различной природы: пен, эмульсий, суспензий. Каждый тип неионогенных ПАВ обладает уникальными характеристиками, которые определяют их применение в различных отраслях промышленности [1].

Среди функциональных производных кислот особое место занимают сложные эфиры — производные кислот, у которых кислотный водород замещён на алкильные (или вообще углеводородные) радикалы. Сложные эфиры делятся в зависимости от того, производной какой кислоты они являются (неорганической или карбоновой**).**

Пентаэритрит и его производные нашли обширное применение, выступая в роли синтетических базовых масел, эффективных пластификаторов для полимерных материалов, ключевых компонентов в смазочных композициях, а также востребованы в косметической промышленности.

Исследуемые соединения получали методом азеотропной этерификации, взаимодействием высших карбоновых кислот (пеларгоновой, лауриновой, и стеариновой) с пентаэритритом в присутствии катализатора – *п*-толуолсульфокислоты и серной кислоты. Реакционную массу, нагревали в течение 5 часов при температуре 150°С. Окончание реакции, контролировали по прекращению накопления воды в насадке Динна-Старка.

Эффективность синтеза сложных эфиров пентаэритрита во многом определяется выбором растворителя, который влияет на состав образующихся продуктов. Варьирование полярности реакционной среды, позволяет целенаправленно регулировать соотношение моно- и дипентаэритритов в продуктах синтеза, что открывает возможности для направленного получения соединений с заданным гидрофильно-липофильным балансом [2].

Проводился сравнительный анализ физико-химических свойств синтезированных смесей моно- и диацилпентаэритритов в зависимости от строения кислотного фрагмента и степени этерификации. Объектами исследования служили сложные эфиры пентаэритрита, полученные на основе пеларгоновой ($C_8H_{17}COOH$), лауриновой ($C_{11}H_{35}COOH$) и

стеариновой ($C_{17}H_{35}COOH$) кислот. Для оценки влияния структуры на свойства соединений определяли кислотное число (КЧ), эфирное число (ЭЧ) и гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица 1. Физико-химические показатели ацилпентаэритритов

Параметр	Смесь		
	пеларгонатов	лауратов	стеаратов
Кислотное число, мг КОН/г	3.2	2.7	1,8
Эфирное число, мг КОН/г	142.5	118.4	78.2
ГЛБ (расчетный)	8.9	7.1	4.9

Таким образом, после проведения сравнительного анализа можно сделать следующие выводы:

1. Длина углеводородного радикала кислоты C_9–C_{18} играет преобладающую роль в аспектах, связанных с физико-химическими параметрами смесей пентаэритритов. С увеличением ее величины существенно снижаются кислотное и эфирное числа, а также значение ГЛБ, что позволяет целенаправленно регулировать гидрофильно-липофильный баланс продуктов.

2. Состав смеси в отношении моно- и дизамещенных эфиров в первую очередь зависит от длины цепи жирной кислоты: более длинноцепочечные кислоты C_{18} создают более значимую долю диэфиров, чем их короткоцепочечные аналоги C_{12}, и т.д.

3. Наиболее гидрофильной, среди изученных, является смесь пеларгонатов ГЛБ = 8.9 и подходит для применения там, где требуется высокий уровень воды либо в виде эмульгатора. Наиболее олеофильной считается смесь стеаратов ГЛБ = 4,9 и подходит для использования в безводных гидрофобных системах.

Таким образом, зависимость «структура-свойства» для смесей ацилпентаэритритов подтверждает, что можно направленно регулировать характеристики продуктов, применяя их в качестве эмульгаторов или поверхностно-активных веществ.

Литература

1. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Холмберг К., Йёнссон Б.,Кронберг Б.,Линдман Б. Издательство: "Лаборатория знаний", 2015. - 532с.

2. Особенности синтеза сложных эфиров пентаэритрита в различных растворителях / Иванова Ю.Ф., Емельянов В.В., Леванова С.В. и др. // Нефтехимия. — 2024. — Т. 64, № 1. — С. 73–79.

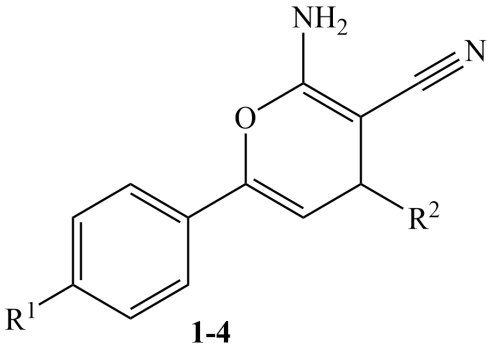
УДК 547.812

Биологическая активность производных 2-амино-4H-пирана

Гаврик С.С., студентка 1 курса магистратуры;
Дяченко И.В., д-р хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Луганский государственный педагогический университет», Луганск, Россия
sophiya.g@mail.ru

Производные 2-амино-4*H*-пирана представляют собой важный класс биологически активных природных и синтетических продуктов, играющих фундаментальную роль в биохимии [1]. Эти соединения демонстрируют широкий спектр биологической активности, а именно противомикробной (антибактериальная, противогрибковая, противовирусная), антиоксидантной, противоопухолевой, противоаллергической, спазмолитической, диуретической и др. [2].

Ряд производных 2-амино-4*H*-пиран-3-карбонитрила были исследованы на предмет их противотуберкулезной активности *in vitro* и методами *in silico*. В ходе исследования были определены соединения **1–4**, которые были наиболее эффективны в отношении *M. tuberculosis* (рис. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что производные 2-амино-4*H*-пиран-3-карбонитрила являются перспективными продуктами для разработки новых противотуберкулезных препаратов, что сейчас особенно актуально с увеличением антибиотикорезистентности возбудителя туберкулёза *M. tuberculosis* [3].



1-4

Рис. 1. Соединения, которые наиболее эффективны в отношении *M. tuberculosis* (**1**: $R^1 = CF_3$, R^2 = 2-chlorophenyl; **2**: $R^1 = CF_3$, R^2 = 2-indolyl; **3**: $R^1 = OCF_3$, R^2 = 2-thienyl; **4**: $R^1 = OCF_3$, R^2 = 2-indolyl)

Из литературных данных известно о синтезе замещенных 2-амино-4*H*-пиран-3-карбонитрилов в качестве противогрибковых и антибактериальных веществ. Среди протестированных соединений было обнаружено, что производные **5**, **6** и **9** являются мощными антибактериальными агентами при МПК 100 мкг/мл, в то время как соединения **7**, **8** и **10** были умеренно

активны при МПК 100 мкг/мл против всех протестированных бактерий (*E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *C. diphtheria*, *A. niger*). Соединения **5**, **7** и **9** проявили на один-два порядка большую противогрибковую активность почти против всех протестированных грибов (*Penicillium Sp.*, *C. albicans*) по сравнению со стандартным миконазолом при том же уровне концентрации (MIC 10 мкг/мл) [4].

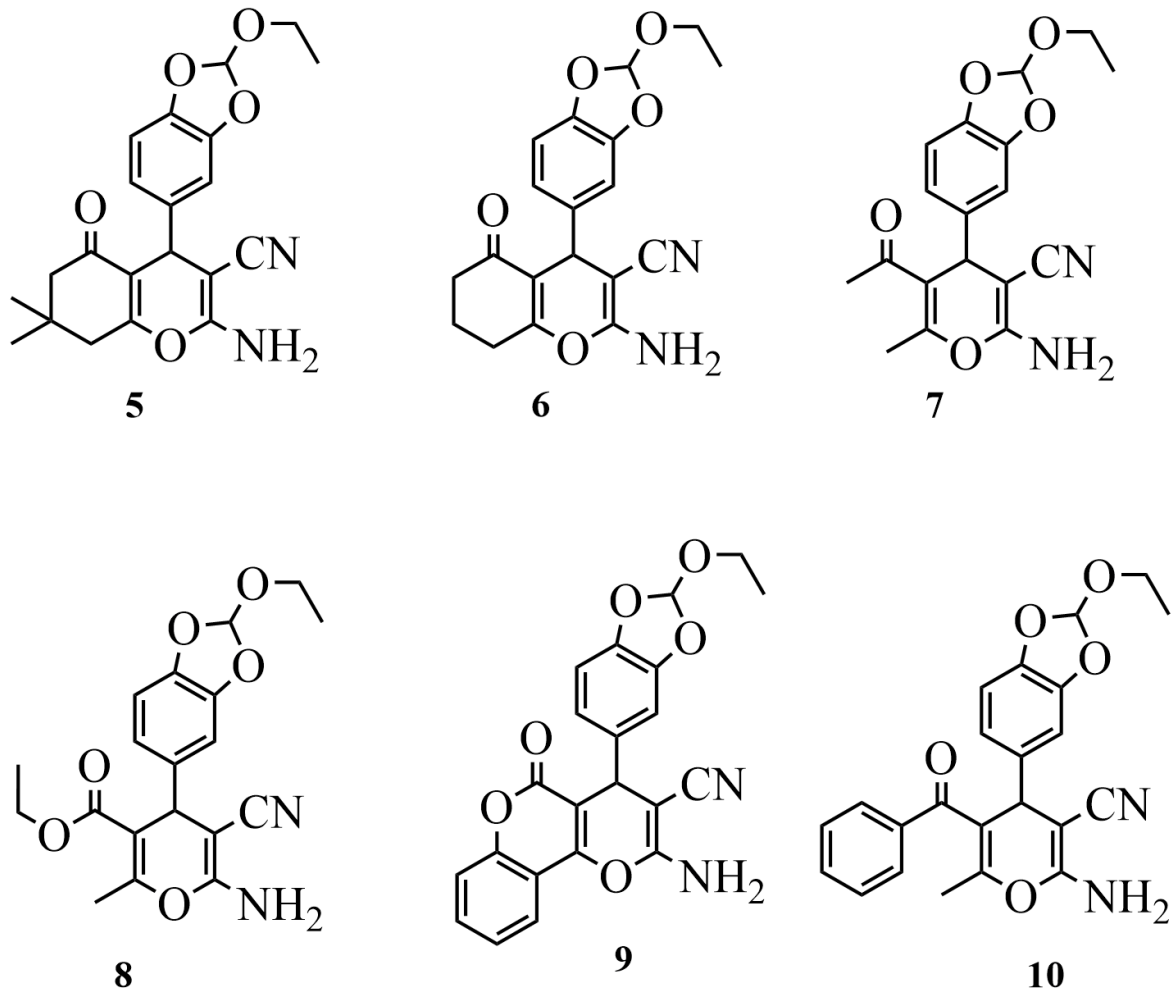


Рис. 2. Соединения, которые наиболее эффективны в отношении: *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *C. diphtheria*, *A. niger*, *Penicillium Sp.*, *C. albicans*

Среди производных 2-амино-4*H*-пирана **11** и **12** были выделены соединения (рис. 3), которые были протестированы на противоопухолевую активность в отношении трех линий опухолевых клеток человека, включая рак толстой кишки человека (HCT116), рак шейки матки человека (Hela) и немелкоклеточный рак легких (H1975). При концентрациях 20 мкмоль/л данные соединения проявляли заметную ингибирующую рост активность в отношении всех протестированных линий опухолевых клеток [5].

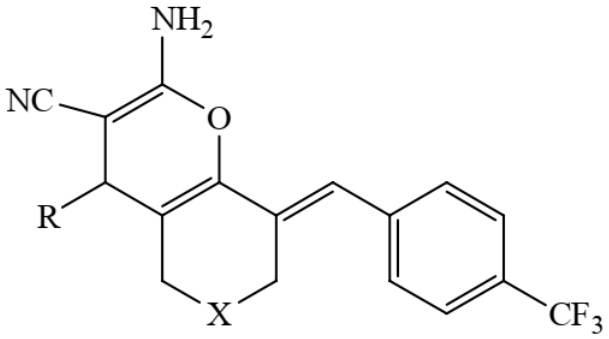


Рис. 3. Соединения с противоопухолевой активностью
(**11**: R = 2-naphthyl, X = N-CH_3; **12**: R = 3-$NO_2C_6H_5$, X = CH_2)

Подводя итоги изучения литературных данных, можно с уверенностью сказать, что производные 2-амино-4*H*-пирана имеют огромный фармацевтический потенциал в области создания лекарственных противомикробных и противоопухолевых препаратов.

Литература

1. Romdhane, A. Synthesis of new pyran and pyranoquinoline derivatives / A. Romdhane, H.B. Jannet // Arab. J. Chem. – 2017. – Vol. 10. – № 1. – P. S3128–S3134.

2. Sadek, K. Recent developments in the enantioselective synthesis of polyfunctionalized pyran and chromene derivatives / K. Sadek, R.A.H. Mekheimer, M. Abd-Elmonem [et al.] // Tetrahedron Asymmetry. – 2017. – Vol. 28. – № 11. – P. 1462-1485.

3. Lagu, S.B. Antitubercular activity assessment of fluorinated chalcones, 2-aminopyridine-3-carbonitrile and 2-amino-4*H*-pyran-3-carbonitrile derivatives: in vitro, molecular docking and in-silico drug likeliness studies / S.B. Lagu, R.P. Yejella, S. Nissankararao [et al.] // PloS One. – 2022. – Vol. 17. – № 6. – Art. No. e0265068.

4. Baitha, A. Synthesis of 2-amino-4-(2-ethoxybenzo[*d*][1,3]dioxol-5-yl)-4*H*-pyran-3-carbonitrile derivatives and their biological evaluation / A. Baitha, A. Gopinathan, K. Krishnan, V.V. Dabholkar // J. Heterocyclic Chem. – 2018. – Vol. 55. – № 5. – P. 1189–1192.

5. Tashrifi, Z. Synthesis and pharmacological properties of polysubstituted 2-amino-4*H*-pyran-3-carbonitrile derivatives / Z. Tashrifi, M. Mohammadi-Khanaposhtani, H. Hamedifar [et al.] // Mol. Divers. – 2020. – Vol. 24. – № 4. – P. 1385-1431.

УДК 547.824 : 547.825 : 547.834.22

Синтез и оценка биологической активности новых 3-амино-4-арил-6-оксо-4,5,6,7-тетрагидротиено[2,3-b] пиридинов по реакции Торпа–Циглера

Даус Е. С.[1], Цымбал Т. Л.[1], Хомякова А. А.[1], Хагур Т. Р.[1], Абрамова А. Е.[1], Дахно П. Г.[1], Левченко А. Г.[1], Попов Ф. А.[1], Доценко В. В.[1-3], д-р хим. наук, доц.

[1] ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

[2]ФГАОУ ВО Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

[3]ФГБОУ ВО Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск, Россия

E-mail: eva.daus.2008@gmail.com

Ввиду широкого спектра биологической активности разнообразных азот- и серосодержащих гетероциклов, синтезируемых из 2-меркаптоникотинонитрилов и таутомерных 3-цианопиридин-2(1H)-тионов, практический интерес к этому классу соединений огромен. Особое место среди таких производных занимают 3-аминотиено[2,3-b]пиридины, эффективно получаемые по тандемной реакции S-алкилирования–циклизации по Торпу–Циглеру. Так, у соединений данного ряда обнаруживают противомикробную, противоопухолевую активность, они могут использоваться как флуоресцентные метки или красители. Тиенопиридины находят применение в агрохимии как инсектициды, регуляторы роста растений и антидоты гербицида (2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты).

Нами ранее были синтезированы не описанные в литературе 3-амино-4-арил-6-оксо-4,5,6,7-тетрагидротиено[2,3-b]пиридины **2** (Схема 1). Исходными реагентами послужили доступные 4-арил-6-оксо-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолаты N-метилморфолиния **1**. Ключевой стадией стала тандемная реакция, включающая S-алкилирование вышеуказанных тетрагидропиридин-2-тиолатов α-галогенкарбонильными соединениями (α-хлорацетамидами, хлоруксусным эфиром, фенацилбромидами) с последующей внутримолекулярной циклизацией промежуточных продуктов S-алкилирования по Торпу-Циглеру. Выходы целевых продуктов достигают 80%. Строение всех полученных соединений было надежно подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопииб а также элементного анализа. Для всех синтезированных соединений был выполнен предикторный анализ *in silico*, направленный на оценку их потенциальной биодоступности и фармакокинетического профиля. Расчеты показали, что физико-химические параметры молекул, такие как молекулярная масса,

коэффициент распределения c*Log*P и TPSA, в основном соответствуют критериям «правила пяти» Липински. Это указывает на теоретически возможную хорошую пероральную биодоступность.

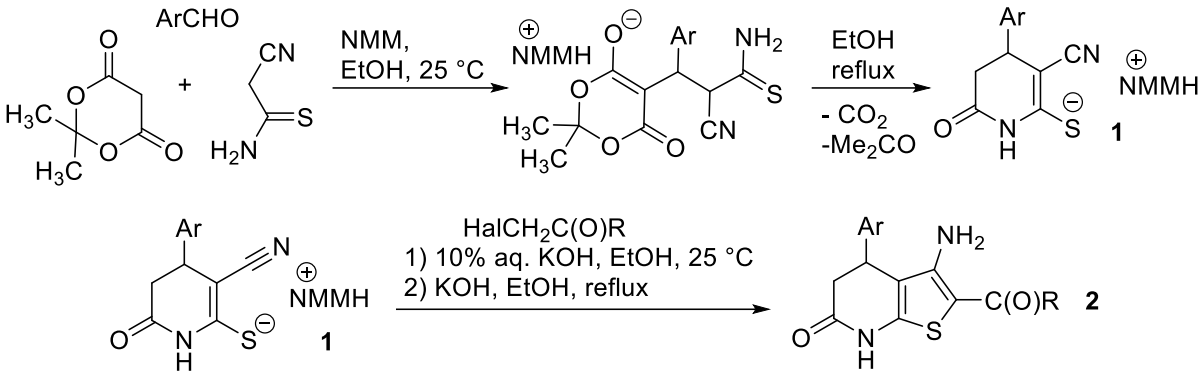


Схема 1. Общая схема синтеза целевых соединений **2**

Предикторные модели также предсказывают для данных соединений высокую желудочно-кишечную абсорбцию и способность проникать через гематоэнцефалический барьер. Оценка токсикологического риска дала неоднозначные результаты: в то время как некоторые расчеты выявили потенциальную мутагенную опасность, другие модели позволили классифицировать соединения как малотоксичные. Молекулярный докинг был проведен с использованием программного комплекса GalaxyWeb Sagittarius. Докинг позволил выявить наиболее перспективные мишени, которые указывают на перспективность дальнейшего скрининга с целью поиска противоопухолевых и тромболитических агентов. Экспериментальное исследование биологической активности на модели проростков подсолнечника продемонстрировало, что некоторые из полученных производных 3-амино-4,5,6,7-тетрагидротиено[2,3-b]пиридина обладают выраженным антидотным эффектом, противодействуя фитотоксическому действию гербицида 2,4-Д.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-25.1/27 «Синтез, строение и биологическая активность производных 4,5,6,7-тетрагидротиено[2,3-b]пиридина»

УДК 547.298.4:547.46.055.3:547.77:547.794.3:547.825

Окисление производных цианотиоацетамида диоксандибромидом: строение и биологическая активность продуктов *in silico*

Дахно П.Г. [1]***, Лихоман А.Е.*** [1]***, В.В. Доценко*** [1-3]***, д-р хим. наук, доц.***
[1]*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*
[2]*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия*
[3]*Луганский государственный университет им. Владимира Даля, г. Луганск, Россия*
E-mail: p.dahno@yandex.ru

Окисление тиомочевин и тиоамидов относится к реакциям, результат которых сложно прогнозируем. Конечный продукт в значительной мере определяется структурой исходного субстрата, условиями реакции и типом используемого окислителя. Среди наиболее распространённых продуктов окисления тиоамидов встречаются дисульфиды, изотиазолы, 1,2,4- и 1,2,3-тиадиазолы, карбоксамиды, тиоамид-S-оксиды, соли 1,2,3-дитиазолия, сульфиновые кислоты, бензотиазолы (схема 1). Некоторые представители этих классов соединений обладают биологической активностью. Например, производные 1,2,4-тиадиазола проявляют противоопухолевые свойства, могут применяться для лечения нейродегенеративных заболеваний.

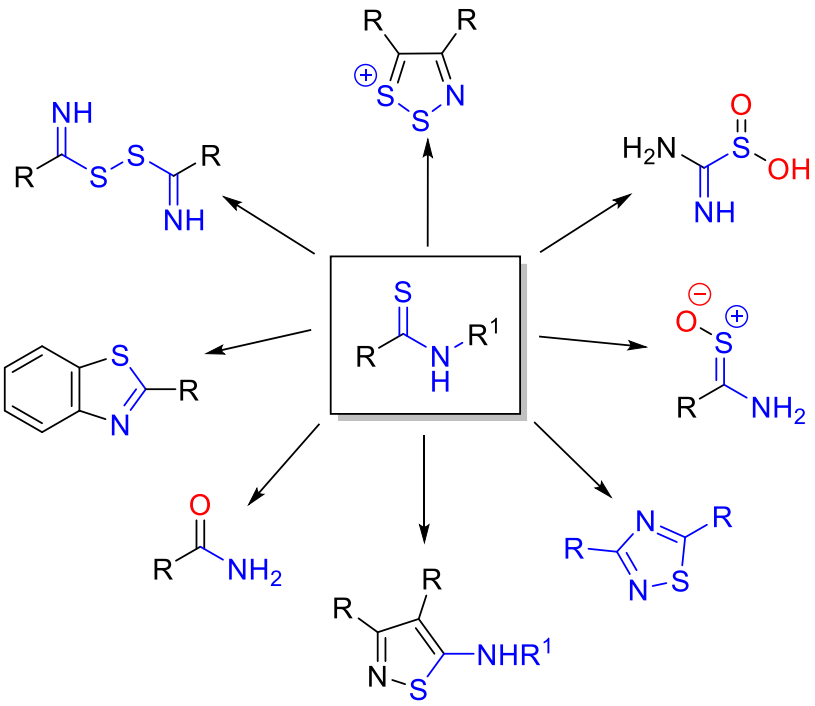


Схема 1. Возможные продукты окисления тиоамидов

Диоксандибромид хорошо зарекомендовал себя в органическом синтезе как реагент для окисления соединений ралзичного типа, в том числе и с тиокарбамоильной функцией. В нашем исследовании 2-

цианотиоакриламиды **1** подвергли действию диоксандибромида. Было выявлено, что в ходе взаимодействия происходит окислительная димеризация, приводящая к новым азолам **2** (см. схему 2).

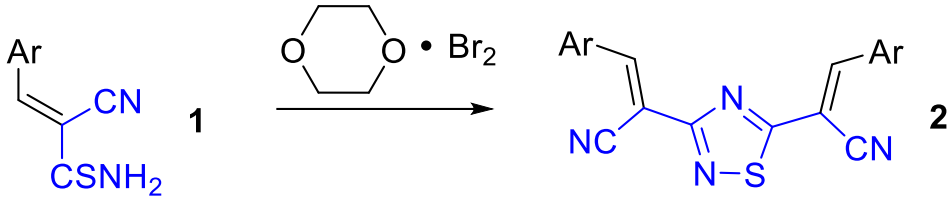
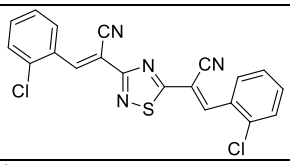
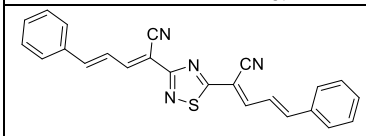
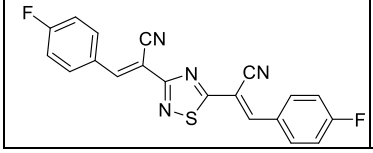


Схема 2. Окисление тиоамидов **1** диоксандибромидом

Учитывая фармакологическую значимость получаемых соединений, было признано целесообразным провести исследование *in silico* для поиска потенциальных белковых мишеней, используя протокол протеин-лигандного докинга GalaxySagittarius на сервере GalaxyWeb (см. табл. 1). Результаты показали, что новые тиадиазолы являются перспективными модуляторами широкого спектра белковых мишеней.

Таблица 1. Результаты молекулярного докинга продуктов реакции

Продукт	Протеин UniProt ID	Пре-докинговая оценка протеин-лигандного связывания	Свободная энергия связывания, ккал/моль	Возможные мишени
	P09960	0.119	-17.13	Ингибитор LTA4-гидролазы
	P45452, P45452	0.128	-26.816	Ингибитор матриксной металлопротеазы-13
	Q07817	0.150	-22.201	Селективный ингибитор Bcl-Xl

УДК 547.78

Получение 6-(3-нитрофенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ила на основе 3-нитробензальдегида

Девятова С. А., Егорова И. Ю., канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия
E-mail: let.carry.the.nonsense@yandex.ru

Вердазилы – это класс стабильных органических радикалов, содержащих частично насыщенное тетразиновое кольцо. Они представляют собой N-центрированные радикалы с высокой-химической стабильностью, обратимыми окислительно-восстановительными процессами, способностью к координации и значительным синтетическим потенциалом. Они находят сове применение в различных областях: органической и координационной химии, в химии полимеров, физике, биологии.

Представленная работа посвящена синтезу 6-(3-нитрофенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ила на основе 3-нитробензальдегида. Конденсацией 3-нитробензальдегида с фенилгидразином получен желто-оранжевый мелкокристаллический порошок – фенилгидразон 3-нитробензальдегида. На следующем этапе реакцией азосочетания фенилдиазоний хлорида с фенилгидразоном 3-нитробензальдегида получен 3-(3-нитрофенил)-1,5-дифенилформазан, представляющий собой вишневые кристаллы. Взаимодействием 3-(3-нитрофенил)-1,5-дифенилформазана с формальдегидом в среде ДМФА получен раствор гидросульфата 3-(3-нитрофенил)-1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния [1], данный катион вердазилия при использовании слабого основания NH_4OH и D-глюкозы, восстанавливается до лейковердазила – 6-(3-нитрофенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина, который в течении нескольких минут окисляется кислородом воздуха до 6-(3-нитрофенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ила [2].

Схема реакции получения 6-(3-нитрофенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ила представлена ниже.

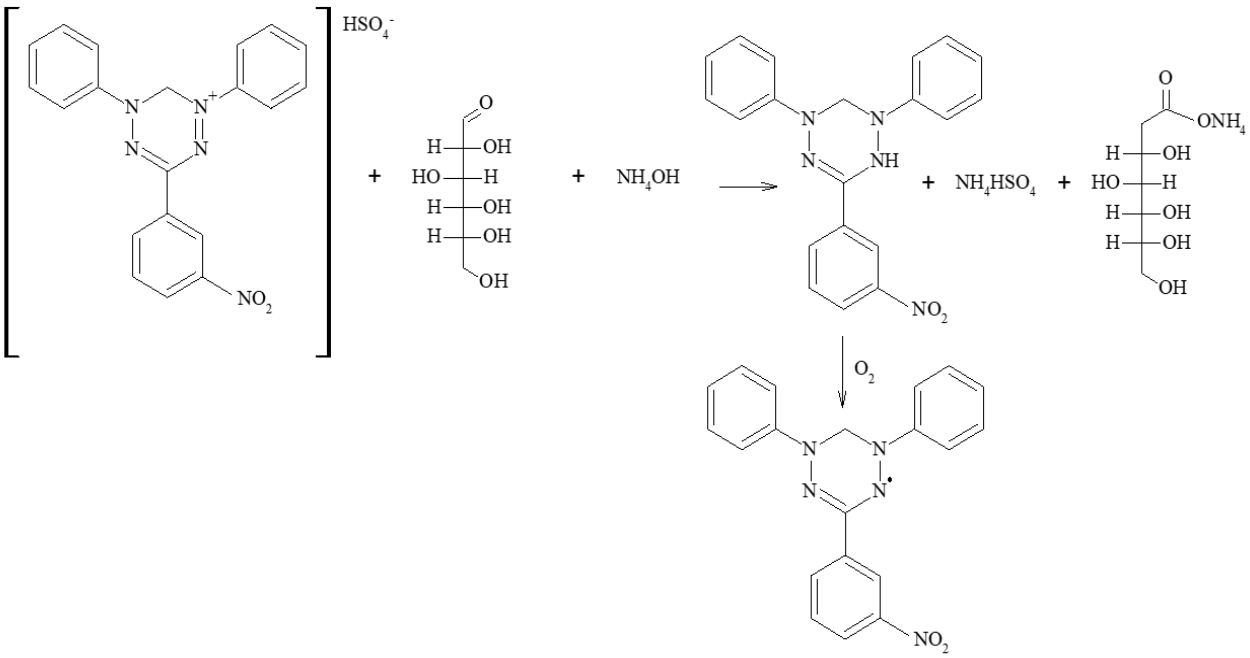


Схема 1. Реакция получения 6-(3-нитрофенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ила из гидросульфата 3-(3-нитрофенил)-1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния

Определена температура плавления – 143–144 °С, с помощью ИК-спектроскопического анализа подтверждено строение синтезированного 6-(3-нитрофенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ила.

Литература

1. Цебулаева, Ю. В. Синтез 1,5-дифенил-3-арилвердазилов / Ю.В. Цебулаева, М.К. Пряничникова, Б.С. Танасейчук // Известия высших учебных заведений. Серия «химия и химическая технология». – 2018. – Т. 61, № 1. – С. 23–29. DOI: 10.6060/tcct.20186101.5528

2. Козлов, А. Ш. Синтез и свойства моно- и биядерных арилзамещённых солей вердазилия и радикалов на их основе : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 1.4.3 «Органическая химия (химические науки)» / Козлов Артур Шамилевич ; Национальный исследовательский Мордовский университет имени Н. П. Огарёва. – Саранск, 2022. – 173 с.

УДК 547.815

Синтез и биологическая активность некоторых конденсированных гетероциклов, содержащих ксантеновый фрагмент, на основе о-гидроксизамещенных ароматических альдегидов

Добрицкая Ю. Ю., аспирант 3 курса; Дяченко И. В., д-р хим. наук., доц.
ФГБОУ ВО «Луганский государственный педагогический университет», Луганск, Россия
E-mail: dobritskayayuliya@yandex.com

Ксантены и их производные представляют собой важный класс гетероциклических соединений, который активно исследуется в медицинской химии благодаря их разнообразной фармакологической активности. Ключевые виды биологической активности ксантенов включают:

- антибактериальные свойства,
- фунгицидное действие,
- противовирусную активность,
- противовоспалительные эффекты,
- противоопухолевые свойства,
- антиоксидантную активность.

Важно отметить, что сочетание ксантенового ядра с другими фармакофорными группами может приводить к синергетическому эффекту и возникновению новых биологических активностей. Например, соединение ксантена с хинолиновым фрагментом усиливает его антиопухолевые и противовирусные свойства. Эти производные представляют интерес как потенциальные кандидаты для разработки новых лекарственных препаратов [1].

Ксантены широко представлены в биологически активных вторичных метаболитах, которые являются мощными и селективными ингибиторами раковых клеток [2, 3]. Они также используются в качестве лейкокрасителей, чувствительных к pH флуоресцентным материалам для отслеживания биомолекул и в лазерных технологиях [4–7]. Хроменовое ядро в ксантенонах обладает широким спектром биологической активности, проявляемой хроменами, варьируется от противораковой, противовирусной, мочегонной, спазмолитической, антикоагулянтной, антианафилактической до когнитивных усилителей для лечения нейродегенеративных нарушений, включая болезни Паркинсона, Альцгеймера, Синдром Дауна, слабоумие, вызванное СПИДом, и шизофрения [8–13].

L-Пролин обладает замечательной способностью катализировать множество органических превращений, таких как реакции Манниха, Кневенагеля и Михаэля, путем активации карбонила посредством

образования промежуточного соединения енамин–иминиевого иона. Этот бифункциональный органокатализатор используют как в обычных органических растворителях, так в воде для кислотных, щелочных и общих кислотно–щелочных катализируемых реакций [14–19].

Исходя из вышесказанного, был разработан одностадийный синтез получения 9-(1*H*-индол-3-ил)-ксантен-4-(9*H*)-онов **1–3** (схема 1) путем трехкомпонентной реакции 2-гидроксибензальдегида, димедона и индола с *L*-пролиновым катализатором в водных мицеллярных условиях [20].

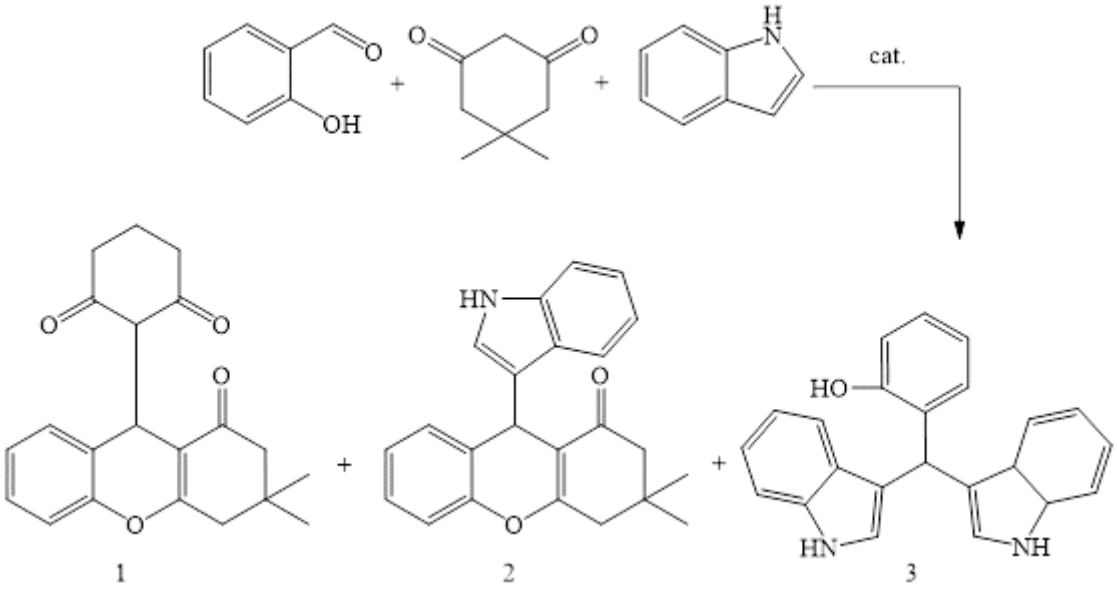


Схема 1. Одностадийный синтез получения 9-(1*H*-индол-3-ил)-ксантен-4-(9*H*)-онов

В работах [21] были аналогичные исследования трехкомпонентой конденсации (схема 2), вот только в качестве третьего компонента был использован 7-изопропил-1,4-диметил-1,8*a*-дигидроазулен **4**.

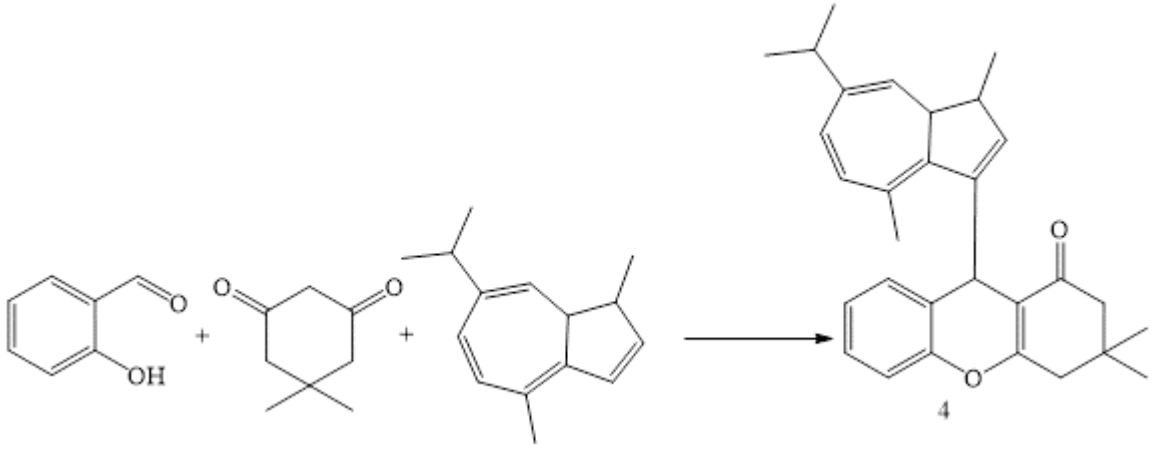


Схема 2. Трехкомпонентный синтез производного ксантена

Шведские исследователи [22] разработали асимметричные методы синтеза гетероциклов с помощью органокаталитических домино-реакций окси-, тиа- и аза-Михаэля/альдола между 2-гетероатомзамещенными

бензальдегидами и *α,β*-ненасыщенными альдегидами – методология синтеза тетрагидротиоксантенонов. Основываясь на этой концепции, был предложен простой каталитический путь синтеза тетрагидроксантенонов **5** посредством органокаталитической асимметричной домино-реакции между производными салицилового альдегида и *α,β*-ненасыщенными циклическими кетонами (схема 3).

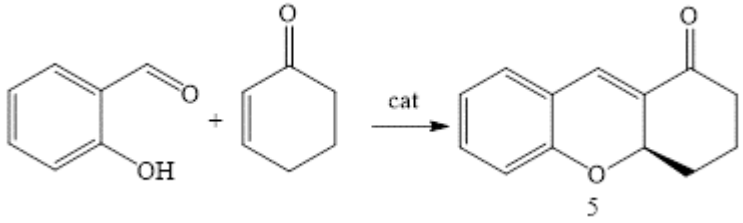


Схема 3. Каталитический путь синтеза тетрагидроксантенона

Таким образом, в литературе были обнаружены новые эффективные методы органического синтеза производных ксантена, а также проанализирована их биологическая активность.

Литература

1. Дикусар, Е. А. Каталитический синтез цинхофенсодержащих ксантенов / Е. А. Дикусар, Е. А. Акишина, С. Г. Стёпин [и др.] // Вестник фармации. – 2023. – Т. 101. – № 3. – С.66–72.

2. Hatakeyama, S. A new route to substituted 3-methoxycarbonyldihydropyrans; enantioselective synthesis of (–)-methyl elenolate / S. Hatakeyama, N. Ochi, H. Numata, S. Takano, // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1988. – Vol. 17. – P. 1202–1204.

3. Bräse, S. Systematic study of a solvent-free mechanochemically induced domino oxa-Michael-aldol reaction in a ball mill / S. Bräse, E. Gérard, H. Sahin, A. Encinas // Synlett. – 2008. – Vol. 17. – P. 2702–2704.

4. Menchen, S. M. US Pat., US 6583168, 2003trans / S. C. Benson, J. Y. L. Lam, W. Zhen [et al.] // Chem. Abstr. – 2003. – Vol. 139. – P. 54287f.

5. Reynolds, G. A. Ger. Offen. DE2109040 / G. A. Reynolds, S. A. Tuccio, O. G. Peterson, D. P. Specht, // Chem. Abstr. – 1971. – Vol. 71. – P. 81334c.

6. Hunter, R. C. Application of a pH-sensitive fluoroprobe (C-SNARF-4) for pH microenvironment analysis in Pseudomonas aeruginosa / R. C. Hunter, T. J. Beveridge // Biofilms Appl. Environ. Microbiol. – 2005. – Vol. 71. – P. 2501-2510.

7. Ahmad, M. Performance and photostability of xanthene and pyrromethene laser dyes in sol-gel phases / M. Ahmad, T. A. King, D.-K. Ko [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P. 1473–1476.

8. Lin, C.-N. Xanthone derivatives as potential anti-cancer drugs / C.-N. Lin, S.-J. Liou, T.-H. Lee [et al.] // J. Pharm. Pharmacol. – 1996. – Vol. 48. – P. 539–544.

9. Andreani, L. L. On some new esters of coumarin-3-carboxylic acid wit balsamic and bronchodilator action / L. L. Andreani, E. Lapi // Bull. Chim. Farm. – 1960. – Vol. 99. – P. 583.

10. Maia, M. Xanthenes in medicinal chemistry - synthetic strategies and biological activities / M. Maia, D. I. S. P. Resende, F. Durães [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2021. – Vol. 210. – P. 13085.

11. Bonsignore, L. Synthesis and pharmacological activity of 2-oxo-(2*H*)1-benzopyran-3-carboxamide derivatives / L. Bonsignore, G. Loy, D. Secci, A. Calignano // Eur. J. Med. Chem. – 1993. – Vol. 28. – P. 517–520.

12. Kaya, M. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of novel xanthene sulfonamide and carboxamide derivatives / M. Kaya, E. Demir, H. Bekci // J. Enzyme Inhib. Med. Chem. – 2012. – Vol. 28. – P. 885–893.

13. Swana, L. The genus Dacryodes Vahl.: ethnobotany, phytochemistry and biological activities / B. Tsakem, J. V. Tembu, R. B. Teponno [et al.] // Pharmaceuticals (Basel). – 2023. – Vol. 16. – P. 775.

14. Shi, C.-L. A novel and efficient one-pot synthesis of furo[3′,4′:5,6]pyrido[2,3-*c*]pyrazole derivatives using organocatalysts / C.-L. Shi, D.-Q. Shi, S. H. Kim [et al.] // Tetrahedron. – 2008. – Vol. 64. – P. 2425–2432.

15. Kumar A., Synthesis of polyhydroquinoline derivatives through unsymmetric Hantzsch reaction using organocatalysts / A. Kumar, R. A. Maurya // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63. – P. 1946–1952.

16. Alcaide, B. Proline-catalyzed diastereoselective direct aldol reaction between 4-oxoazetidine-2-carbaldehydes and ketones / B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna, M. R. Torres // J.Org. Chem. – 2006. – Vol. 71. – P. 4818–4822.

17. Thorat, B. R. L-Proline: a versatile organo-catalyst in organic chemistry / B. R. Thorat, S. N. Mali, S. S. Wavhal [et al.] // Comb. Chem. High Throughput Screen. – 2023. – Vol. 26. – P. 1108-1140.

18. Rasalkar, M. S. An ionic liquid influenced l-proline catalysed asymmetric Michael addition of ketones to nitrostyrene / M. S. Rasalkar, M. K. Potdar, S. S. Mohile, M. M. Salunkhe // J. Mol. Cat. A: Chem. – 2005. – Vol. 235. – P. 267–270.

19. Bøgevig, A. Direct organo-catalytic asymmetric α-amination of aldehydes – a simple approach to optically active α-amino aldehydes, α-amino alcohols, and α-amino acids / A. Bøgevig, K. Juhl, N. Kumaragurubaran [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – P. 1790–1793.

20. Ganguly, N. C. An efficient one-pot organocatalytic synthesis of 9-(1*H*-indol-3-yl)-xanthen-4-(9*H*)-ones under mild aqueous micellar conditions / N. C. Ganguly, S. Roy, P. Mondal, R. Saha // Tetrahedron Lett. – 2012. – Vol. 53. – P. 7067–7071.

21. Liu, Y. An efficient construction of 9-(guaiazulen-1-yl)xanthen-4(9*H*)-ones via domino reaction / Y. Liu, J. Xu, D.-L. Wang [et al.] // Heterocycles. – 2018. – Vol. 96. – P. 1445-1452.

22. Rios, R. A simple and concise catalytic asymmetric entry to tetrahydroxanthenones / R. Rios, H. Sundén, I. Ibrahem, A. Córdova // Tetrahedron Lett. – 2007. – Vol. 48. – P. 2181–2184.

УДК 547.872.31

Синтез конденсированных гетероциклических систем, содержащих фрагмент 1,2,3-триазина

Ермакова Е. А., Беспалов А. В., канд. хим. наук, доц., Доценко В. В., д-р хим. наук, доц.

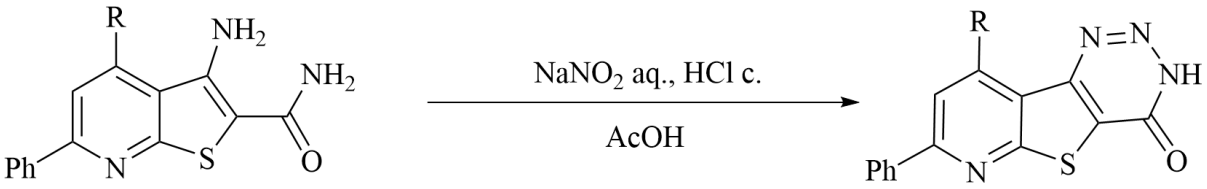
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

E-mail: ee4808@yandex.ru

С развитием химии гетероциклических соединений все большую популярность приобретают конденсированные полициклические системы, для которых характерен широкий спектр биологической активности. Повышенный интерес к производным тиено[2,3-b]пиридина обусловлен их выраженной активностью в отношении различных микроорганизмов, а также потенциальной возможностью их применения в терапии заболеваний различной этиологии.

В связи с этим нами был проведен синтез конденсированных производных тиено[2,3-b]пиридина, содержащих триазиновый фрагмент с целью дальнейшего изучения реакционной способности триазинового цикла.

Синтез исходных соединений 3-аминотиено[2,3-b]пиридин-2-карбоксамидов проводили из соответствующих 3-цианопиридин-2(1H)-тионов и 2-хлорацетамида путем однореакторного процесса. Затем полученные производные подвергали диазотированию, в результате которого были получены пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d][1,2,3]триазин-4(3H)-оны с выходами 90-93%.



R: (4-F)Ph, (3-Br)Ph, (4-OCH_3)Ph, (3,4-(OCH_3)$_2$)Ph, 2-Fur.

Схема 1. Синтез триазин-4(3H)-онов

Все полученные соединения были охарактеризованы методами ИК, ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Также для всех веществ была проведена оценка их потенциальной биологической активности *in silico* с целью определения возможного профиля биотестирования. Согласно прогнозу, исследуемые соединения с высокой вероятностью проявляют антиишемическую активность, а также способны к ингибированию белков, ответственных за развитие клеток острого лейкоза.

УДК 542.943 : 547.1-304.2 + 547.56

Окисление аминофенолов в присутствии грибной лакказы и растительной пероксидазы

Зинченко О.А., Кравченко Е. М.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия
olesya.z1nchenko@yandex.ru

Аминофенолы используются в ряде процессов и производств, таких как синтез лекарств и красителей, окрашивание тканей и волос. Попадая в сточные воды, они могут загрязнять окружающую среду. Эти вещества оказывают раздражающее, аллергенное, мутагенное действие и ряд других токсических воздействий на живые организмы. Несмотря на то, сами по себе аминофенолы относятся к четвертому – низшему – классу опасности, возможно их превращение в более токсичные производные, например, при хлорировании воды [1, 2]. Для очистки воды от аминофенолов предлагаются различные подходы, включая окисление [3, 4], в том числе ферментативное [5, 6]. Исследование процессов окисления аминофенолов интересно и для совершенствования технологических процессов с их использованием.

В данной работе рассматривались особенности окисления в слабокислой среде изомерных аминофенолов в присутствии коммерческих препаратов грибной лакказы и растительной пероксидазы.

Орто-, *мета*- и *пара*-аминофенол окисляются молекулярным кислородом в присутствии лакказы *Trametes versicolor* и H_2O_2 в присутствии пероксидазы хрена со скоростями, на несколько порядков превышающими скорости соответствующих неферментативных процессов. Расходование этих субстратов спектрофотометрически не наблюдается из-за смещения и наложения полос поглощения в этой области спектра. Для наблюдения доступны отдельные полосы поглощения продуктов. Спектральные картины при лакказном и пероксидазном окислении каждого субстрата идентичны между собой и совпадают с таковыми при окислении в отсутствие ферментов, что позволяет предположить идентичный состав продуктов. Единственное отличие представляет собой *м*-аминофенол, при неферментативном окислении которого спектральная картина иная и оценка начальных скоростей в этом случае условна.

По данным литературы [1, 6] и виду спектров реакционных смесей, вероятным сравнительно стабильным продуктом ферментативного окисления *пара*-аминофенола является *пара*-бензохинон, *орто*-аминофенола – димерное циклическое соединение 2-аминофеноксазин-3-он. При окислении *мета*-аминофенола возможно образование полимерного продукта, выпадением которого в осадок может объясняться снижение оптической плотности после максимума на кинетической кривой. Для пересчета значений оптической плотности в единицы концентрации

коэффициенты экстинкции продуктов окисления *орто*- и *пара*-аминофенолов оценивали по максимальной оптической интенсивности соответствующих полос поглощения в конце реакции, когда она оставалась постоянной, считая превращение полным. В случае *мета*-аминофенола использовали значение максимальной оптической плотности.

Для сопоставления эффективности окисления в присутствии разных ферментов таковые были взяты в концентрациях, обеспечивающих соизмеримую активность. В качестве внутреннего стандарта для установления активности лакказы и пероксидазы использовали *орто*-фенилендиамин.

Начальные скорости лакказного и пероксидазного окисления субстратов достаточно близки. В случае *мета*-аминофенола скорость пероксидазного окисления вдвое выше скорости лакказного, а в случае *орто*-аминофенола наоборот, лакказное окисление в несколько раз быстрее пероксидазного (см. таблицу).

Таблица – Спектральные характеристики продуктов окисления аминофенолов и начальные скорости их окисления (V_0) в присутствии и в отсутствие ферментов

Субстрат	λ_{max}, нм	ε, $(см \cdot М)^{-1}$	V_0, М/с			
			O_2	O_2/ TvL	H_2O_2	H_2O_2/ HRP
п-аминофенол	246	19416	$1.24 \cdot 10^{-10}$	$2.95 \cdot 10^{-7}$	$1.26 \cdot 10^{-10}$	$2.25 \cdot 10^{-7}$
м-аминофенол	425 (320)*	1852	$5.83 \cdot 10^{-10}$	$2.19 \cdot 10^{-8}$	$4.36 \cdot 10^{-10}$	$4.79 \cdot 10^{-8}$
о-аминофенол	427	10778	$4.42 \cdot 10^{-10}$	$6.56 \cdot 10^{-7}$	$4.91 \cdot 10^{-10}$	$1.58 \cdot 10^{-7}$

* при окислении аминофенола в присутствии ферментов наблюдали накопление продукта при 425 нм, а в отсутствие – при 320 нм;
Лакказа *Trametes versicolor* [TvL] = 20 мг/л = 28 U/л, пероксидаза хрена [HRP] = 0,2 мг/л = 31 U/л, T = 308 K, pH 4.6, $[S]_0$ = 0.07 мМ, $[H_0O_2]_0$ = 0.07 мМ,

Расходование *пара*-аминофенола в присутствии пероксидазы хрена и грибной лакказы исследовали методом отбора проб, проводя реакцию в термостатируемом сосуде, снабженном системой барбатации.

Для наблюдения за расходованием субстрата использовали метод Фолина-Чикольте. Он не является селективным для аминофенолов и в случае образования в реакционной смеси других восстанавливающих соединений определяемые концентрации будут завышены, однако для оценки снижения суммарного содержания фенольных соединений при очистке воды этот метод годится. Как в случае лакказного, так и в случае пероксидазного окисления расходование аминофенола с практически постоянной скоростью наблюдается до снижения его концентрации до 20-30% от первоначальной. Начальная скорость окисления и степень конверсии субстрата в случае разных ферментов в условиях эксперимента практически идентичны (см. рисунок). Тот факт, что определяемое по методу Фолина-Чикольте количество субстрата не доходит до нуля, несмотря на высокую скорость окисления, может объясняться как резким

снижением активности ферментов из-за взаимодействия с компонентами реакционной смеси, так и образованием в ней веществ, восстанавливающих реактив Фолина-Чикольте, но не являющихся субстратами исследуемых ферментов.

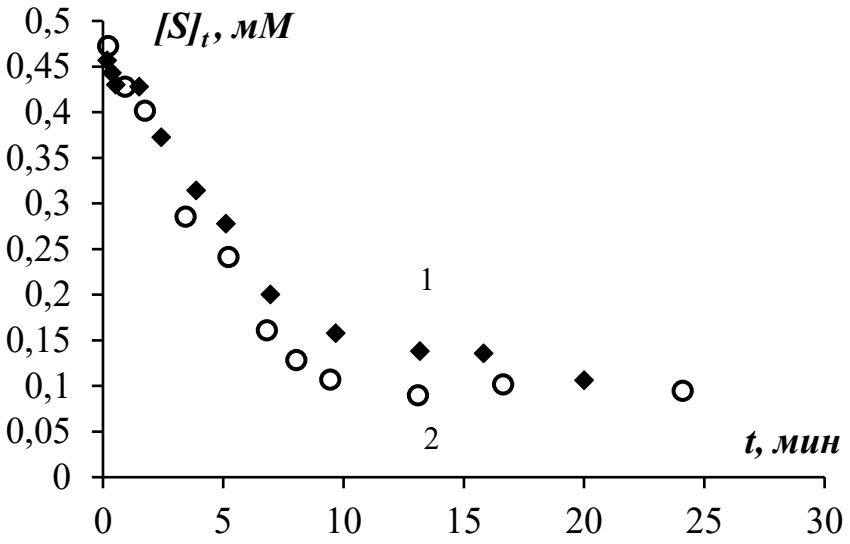


Рис. – Кинетические кривые расходования п-аминофенола при его ферментативном окислении. [S] = 0.4 мМ, T = 308 K, pH 4.6.
1. - [TvL] = 10 мг/л = 14 U/л, 2. - [HRP] = 0,12 мг/л = 18 U/л (по окислению *орто*-фенилендиамина), $[H_2O_2]_0$ = 0,8 мг/л.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1025031300063-2-1.4.3 Антиоксидантные синергические системы природного происхождения).

Литература

1. Mitchell, S. C. Aminophenols / S. C. Mitchell, P. Carmichael, R. Waring // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol 2. – 2000. P. 652-676. DOI: 10.1002/0471238961.0113091413092003.a01.pub2

2. Источники загрязнения водной среды, современные средства мониторинга и коррекции / Н. П. Зуев, С. Н. Зуев, В. Д. Буханов [и др.] // Мичур. агр. вестник. – 2019. – № 1. – С. 116-125. – EDN OHCKNY.

3. Rani, M. Sunlight assisted degradation of toxic phenols by zinc oxide doped prussian blue nanocomposite / M. Rani, U. Shanker // J. Environ. Chem. Eng.. – 2020. – Vol. 8. – No. 4. – C. 104040. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104040

4. Carbon nanotube as a nanoreactor for efficient degradation of 3-aminophenol over CoOx/CNT catalyst / C. Fang, Z. Hao, Y. Wang et al // Journal of Cleaner Production. 2023 – Vol. 405, P. 136912. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136912

5. Češík M. Comparison of horseradish peroxidase, mushroom laccase, and tyrosinase in the biodegradation of hair dyes residues / M. Češík, P. Šimůnek, M. Sýs // Int. Biodeterior. Biodegrad.– 2026. – Vol. 211. – P. 106332. DOI: 10.1016/j.ibiod.2026.106332

6. Spectroelectrochemical study of the oxidation of aminophenols on platinum electrode in acid medium / H. J. Salavagione, J. Arias-Pardilla, P. G. Terradillos et al. // J. Electroanal. Chem.– 2004. – Vol. 565. – №. 2. – P. 375-383. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.11.005

УДК 547.833.3

Многокомпонентный синтез *бис*-тетрагидроизохинолинов

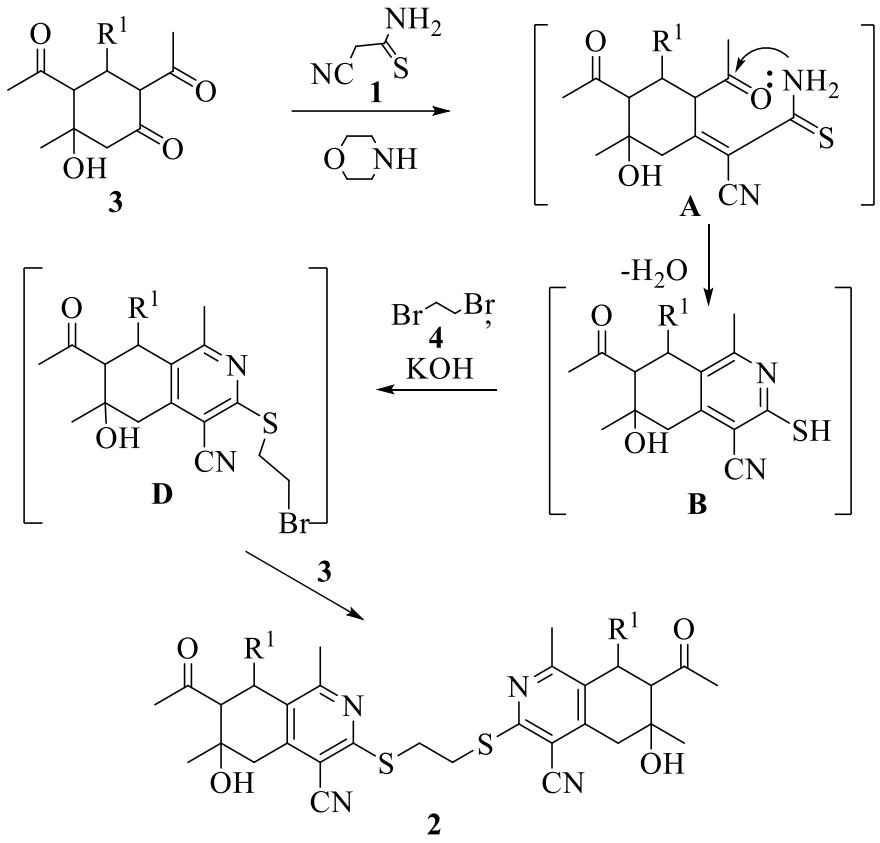
Калюжная А.А., Сукач С.М., канд. хим. наук
ФГБОУ ВО «Луганский государственный педагогический университет», Луганск, Россия
E-mail: svetlana_genzyr@mail.ru

Алкилирование гетероциклических соединений является одним из фундаментальных методов в органической химии, позволяющим целенаправленно вводить алкильные заместители в молекулу. Реакции *N*- и *S*-алкилирования особенно важны для модификации свойств широкого круга природных и синтетических соединений. В последние годы наблюдается значительный прогресс в этой области, связанный с разработкой селективных каталитических систем, «зеленых» протоколов и новых синтетических подходов. Данная работа посвящена исследованию алкилирования потенциально биологически активных производных частично гидрированных изохинолинов.

Однореакторные многокомпонентные реакции представляют собой мощный и элегантный инструмент органического синтеза, в котором три или более исходных реагента соединяются в одной реакционной ёмкости, последовательно или одновременно, с образованием сложной молекулы, включающей фрагменты всех компонентов [1]. За последние десятилетия значимость этого подхода неуклонно возрастает, и сегодня он занимает одно из центральных мест в методологии синтеза биологически активных соединений, природных продуктов и функциональных материалов. Цианотиоацетамид **1** – удобный реагент для многокомпонентных реакций [2]. В представленной работе такая стратегия применена для синтеза новых соединений типа **2**, относящихся к классу 3-алкилсульфанил-5,6,7,8-тетрагидроизохинолинов.

Экспериментально установлено, что при нагревании до 60°C смеси функционально замещенных 2,4-диацетилциклогексанонов **3**, цианотиоацетамида **1** и 1,2-дибромэтана **4** в присутствии морфолина образуются S-замещённые *бис*-производные **2** (схема 1).

Предполагаемый механизм реакции включает несколько последовательных стадий. Сначала формируется алкен Кневенагеля **A**, затем из него образуются 3-меркаптоизохинолины **B**. На завершающем этапе в основной среде происходит региоселективное алкилирование этих интермедиатов, приводящее к тиоэфирам **D**, которые взаимодействуют со второй молекулой реагента **3** [3].



R^1 = Ar, HetAr.

Схема 1. Синтез *бис*-тетрагидроизохинолинов

Литература

1. Многокомпонентный синтез циклоалка[*b*]пиридинов и пиранов / И. В. Дяченко, В. Д. Дяченко, П. В. Дороватовский, В. Н. Хрусталев, В. Г. Ненайденко // Журнал органической химии. – 2023. –Т. 59, № 7. – С. 920–934.

2. Дяченко, В. Д. Цианотиоацетамид – полифункциональный реагент с большими синтетическими возможностями / В. Д. Дяченко, И. В. Дяченко, В. Г. Ненайденко // Успехи химии. – 2018. – Т. 87, № 1. – С. 1–27.

3. Сукач, С.М. Синтез замещенных 3-(алкилсульфанил)-8-арил(гетарил)-7-ацетил-6-гидрокси-1,6-диметил-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-4-карбонитрилов методом многокомпонентной конденсации / С.М. Сукач, В.Д. Дяченко // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51. – №7. – С. 1037-1042.

УДК 547.(241+824)+549.69

Новые композиты органических фосфонатов

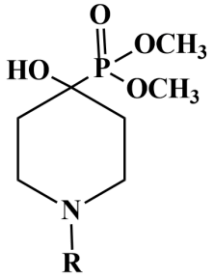
Капар Б. Е.[1,2], Жарқынбек Т. Е.[1,2], Тюсюпова Б. Б.[2], Ю В. К.[1]

[1]АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Казахстан

[2]Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

E-mail: kaparb13@gmail.com

Основной отраслью агропромышленного комплекса Республики Казахстан является зерновое земледелие. Более половины из 22,5–24 миллионов гектаров пахотных земель страны традиционно используются под выращивание пшеницы. Однако динамика продуктивности в последние годы (2020–2025) указывает на высокую зависимость зернового земледелия от климатических факторов. Повышение адаптивности зерновых культур к абиотическим стрессам в условиях засушливого климата Казахстана требует разработки препаратов пролонгированного действия. Перспективным направлением является иммобилизация активных органических молекул на минеральные носители, что позволяет регулировать скорость высвобождения действующего вещества и минимизировать его потери в почве.



Объектами исследования выступили пиперидин-содержащие оксифосфонаты под лабораторным шифром – Каз-6 и Каз-21. В качестве минеральных носителей использовались таганский бентонит и каолинит. Качество и наличие сорбций оценивали методом сталагмометрии. Полноту протекания сорбции контролировали методом тонкослойной хроматографии. Структура полученных нанокомпозитов подтверждена методами ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа. Биологический скрининг проводился на мягкой яровой пшенице в аппарате Якобсона. Заключительным этапом исследования стало проведение экспериментов по выращиванию пшеницы с использованием полученных композитов, нанесенным на семена.

Сталагмометрические измерения подтвердили поверхностную активность синтезированных фосфонатов. Данные ТСХ после сорбционного взаимодействия зафиксировали отсутствие остаточных количеств фосфонатов в маточных растворах при низких концентрациях, что указывает на высокую эффективность связывания, особенно на бентоните. Данные РФА указывают на различный механизм взаимодействия стимуляторов с минералами. Для системы «Каз-21–бентонит» зафиксировано увеличение межплоскостного расстояния d (001), что свидетельствует об интеркаляции органических молекул в межслоевое пространство монтмориллонита. В случае каолинита взаимодействие

ограничивается внешней поверхностной адсорбцией. ИК-спектроскопические данные подтверждают формирование системы водородных связей между фосфорильными группами (P=O) соединений и гидроксильными группами (–OH) силикатов.

В ходе биологического скрининга на пшенице выявлена высокая эффективность композита Каз-21–бентонит. Энергия прорастания семян составила 83,5 % (контроль – 34 %), а лабораторная всхожесть – 91,8 %. Морфометрический анализ показал увеличение длины корневой системы до 7,2 см, что свидетельствует о высокой физиологической активности препарата на ранних стадиях вегетации.



Рис. 1. Сравнительная оценка влияния индивидуальных компонентов и органомодифицированных комплексов на развитие проростков пшеницы

Представленные данные визуального мониторинга (рис. 1) наглядно демонстрируют синергетический эффект при использовании композитных форм. В частности, для системы «Каз-21–бентонит» наблюдается наиболее интенсивное развитие наземной части растений по сравнению с контрольной группой и индивидуальным фосфонатом Каз-21. Это визуальное различие коррелирует с данными морфометрического анализа и подтверждает эффективность иммобилизации активных молекул на минеральной матрице для достижения пролонгированного действия.

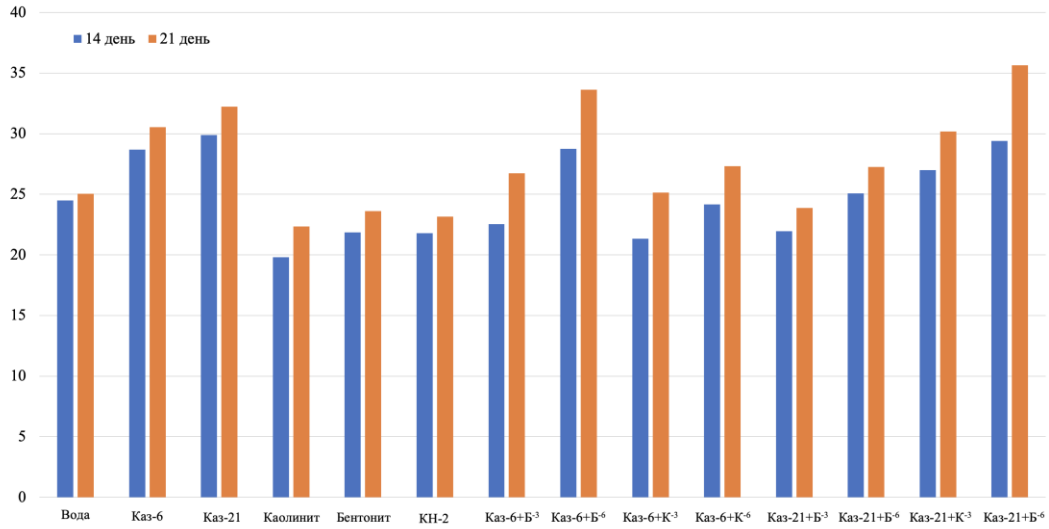


Рис. 2. Диаграмма размеров всходов пшеницы в различных системах

Оценка динамики развития проростков на 14-е и 21-е сутки эксперимента подтвердила эффект пролонгированного действия разработанных композитов. В то время как чистые фосфонаты (Каз-6, Каз-21) проявляют максимальную активность на начальных этапах, их стимулирующий эффект постепенно уменьшается. В противоположность этому, образцы, иммобилизованные на бентонит и каолинит, обеспечивают стабильный прирост вегетативной массы на протяжении всего периода наблюдения (рис. 2). Наилучшие результаты наблюдались на образцах, обработанных композитом Каз-21–бентонит. Данный феномен объясняется постепенной десорбцией активного вещества из межслоевого пространства минерала, что предотвращает его быструю деградацию и обеспечивает непрерывную стимуляцию метаболических процессов растения.

В результате проведенного исследования научно обоснована эффективность создания композитных стимуляторов на основе новых органических фосфонатов и природных минералов. Комплексный анализ методами ТСХ, сталагмометрии и РФА позволил подтвердить чистоту синтезированных соединений и выявить механизм их взаимодействия с силикатными матрицами. Установлено, что наиболее выраженной ростостимулирующей активностью обладает композит Каз-21–бентонит, обеспечивающий увеличение энергии прорастания в 2,4 раза и способствующий формированию мощной корневой системы. Полученные данные о динамике роста доказывают, что использование минерального носителя позволяет достичь эффекта пролонгации, что является ключевым фактором для повышения жизнеспособности пшеницы в условиях нестабильного увлажнения. Разработанные составы представляют практический интерес для агропромышленного комплекса как основа для создания новых экологически безопасных и высокоэффективных биостимуляторов.

Работа выполнена в рамках ПЦФ КН МНВО РК BR27101179.

УДК 547.415.3

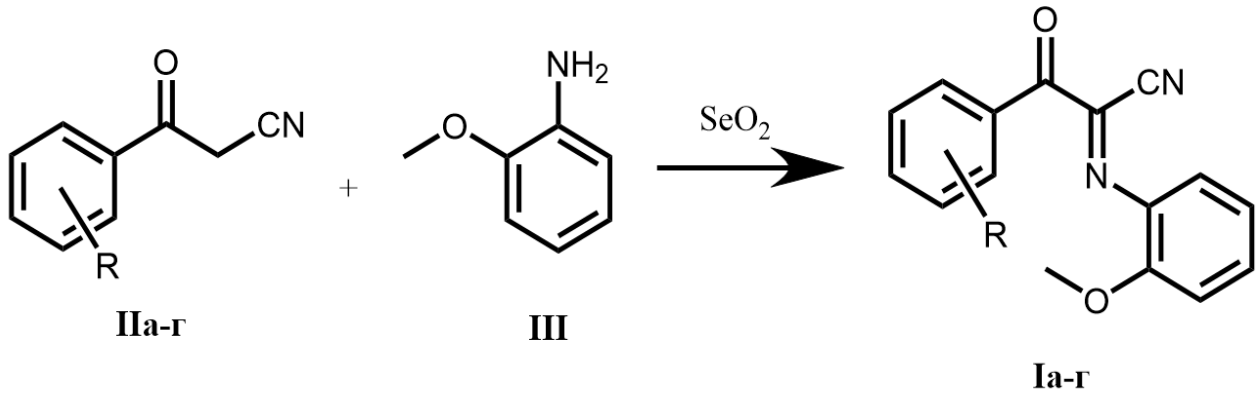
Новый способ получения ароматических иминов окислительным сочетанием ароилацетонитрилов с о-анизидином действием оксида селена (IV)

Кучешов М. А., Качанов А. В., канд. хим. наук,
Слабко О. Ю., канд. хим. наук, доц.
ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия
E-mail: kucheshov.m@mail.ru

Имины хорошо изученный класс органических соединений [1]. В органическом синтезе ароматические имины – основания Шиффа, широко используются в мультикомпонентных реакциях [2]. Описана их фармацевтическая значимость [3].

Среди способов синтеза иминов выделяются две группы – получение на основе конденсации карбонильных соединений и первичных аминов, и способ, основанный на конденсации нитрозо-соединений с метилен-активными субстратами (реакция Эрлиха-Закса) [4]. Примеров использования реакции окислительного сочетания в синтезе иминов в литературе не обнаружено.

Ранее нами уже изучались реакции ароилацетонитрилов и оксида селена (IV). Было показано, что при длительном кипячении в толуоле реакция сопровождается образованием цианозамещенных 1,3-оксаселенолов [5]. Нами обнаружено, что если реакцию проводить в присутствии первичного ароматического амина, довольно быстро образуются арилимины с высокими выходами (92–96%). (схема 1). На примере взаимодействия ароилацетонитрилов **IIа-г** и о-анизидина **III** показаны возможности реакции.



IIа-г **III** **Iа-г**

I, II а: R=H; **б:** R=*p*-OCH_3; **в:** R=*m*-NO_2; **г:** R=*p*-NO_2.

Схема 1. Реакция окислительного сочетания ароилацетонитрилов с о-анизидином

Соединения **Iа-г** являются новыми и ранее не описанными. Строение продуктов реакции доказано методами ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C спектроскопии и GC/MS-спектрометрии.

Таким образом нам удалось получить арилимины с электронодонорным заместителем в о-положении анилинового фрагмента. Дополнительный координационный центр делает их перспективными лигандами в реакциях комплексообразования, а также перспективными в отношении биологической активности.

Новый способ позволяет получать имины с сохранением карбонильной группы, что является невозможным при синтезе иминов конденсацией карбонильных соединений с ароматическими аминами.

Литература

1. Layer, R. W. The Chemistry of imines. / R. W. Layer // Chemical Reviews. – 1963. – Vol. 63. – P. 489-510.

2. Choudhury, L. H. Recent advances in the chemistry of imine-based multicomponent reactions (MCRs). / L. H. Choudhury, T. Parvin. // Tetrahedron. – 2011. – Vol. 67. – P. 8213-8228.

3. Irfan, M. Pharmaceutical significance of Schiff bases: an overview. / M. Irfan, A. Maqbool, S. Muhammad. // Future J. Pharm. Sci. – 2024. DOI: 10.1186/s43094-024 -00594-5.

4. Laskar, D. Lythium bromide catalyzed Ehrlich-Sachs reactions using solvent free conditions. / D. Laskar, D. Prajapati, J.S. Sandhu. // Synthetic Communications. – 2001. – Vol. 31. – P. 1427-1432.

5. Kachanov, A. V. New cyano-group-containing 1,3-oxaselenoles: nucleophilic substitution of cyano group with rearrangement. / A. V. Kachanov, A. V. Zamaraev, A. V. Gerasimenko, K. V. Maslov, O. Yu. Slabko, V. A. Kaminskii // Synlett. – 2018. – Vol. 29. – P. 2035-2038.

УДК 547.298.4:547.46.055.3:547.77:547.794.3:547.825

Синтез новых бис(3-цианопирид-2-ил)дисульфидов и 1,2,4-тиадиазолов

Лихоман А.Е. [1]***, Дахно П.Г.*** [1]***, В.В. Доценко*** [1-3]***, д-р хим. наук, доц.***
[1]*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*
[2]*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия*
[3]*Луганский государственный университет им. Владимира Даля, г. Луганск, Россия*
E-mail: nastahbrv@gmail.com

Соединения класса 1,2,4-тиадиазола представляют ценность для фармацевтики и агрохимии. Помимо этого, они обладают противоопухолевой активностью, выступают в роли блокаторов натриевых каналов с антиишемическим действием, а также могут применяться при лечении ряда нейродегенеративных заболеваний. Ранее нами было установлено, что при взаимодействии легкодоступных тиоакриламидов **2**, получаемых из тиоамида цианоуксусной кислоты **1**, с системой диметилсульфоксид–соляная кислота [1], диэтилсульфоксид–HCl, бромнитрометаном, $NaNO_2$ в AcOH [2], а также с Br_2 или I_2 в ДМФА образуются тиадиазолы **3** – продукты окислительной димеризации. К числу известных способов синтеза замещённых бис(пирид-2-ил)дисульфидов **4** относится окисление тионов 5 или соответствующих пиридин-2-тиолатов **6** (схема 1):

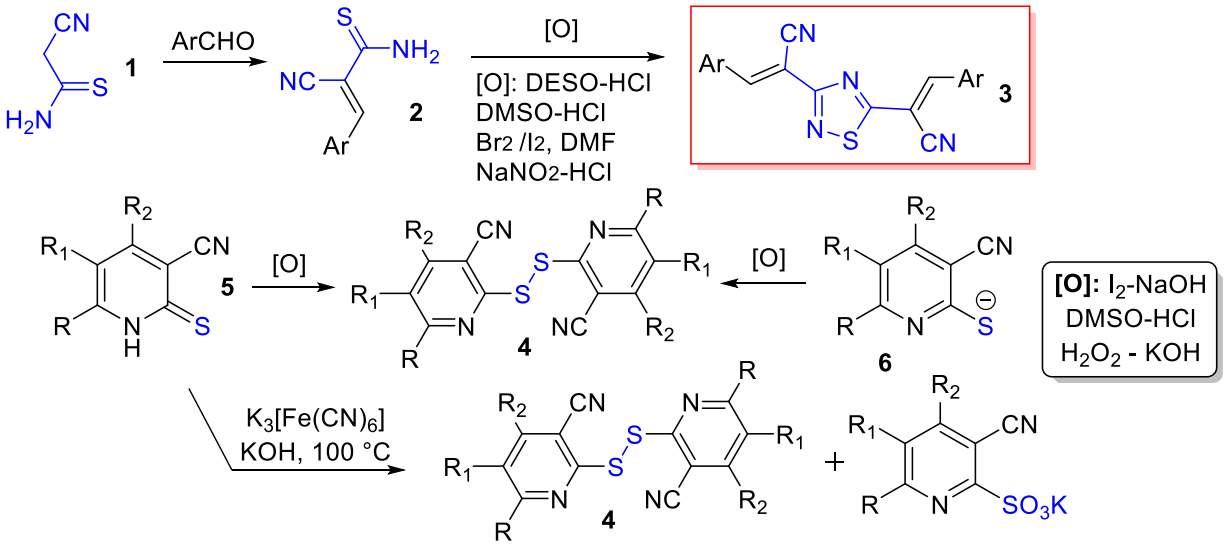


Схема 1

В данном исследовании 2-цианотиоакриламиды **2** подвергали окислению с использованием смеси триметилхлорсилан–диметилсульфоксид. Было обнаружено, что в результате этого

взаимодействия тоже образуются производные 1,2,4-тиадиазола **3** (схема 2). Полученные вещества представляют собой порошки жёлтого и оранжевого цвета, легко растворяются в Me2C=O и ДМФА, в EtOAc – умеренно.

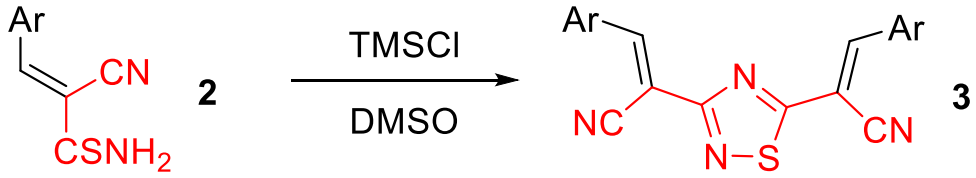


Схема 2

Производные 2-тиоксопиридина 4 в этих же условиях превращаются в бис(пирид-2-ил)дисульфиды 5, как показано на схеме 3:

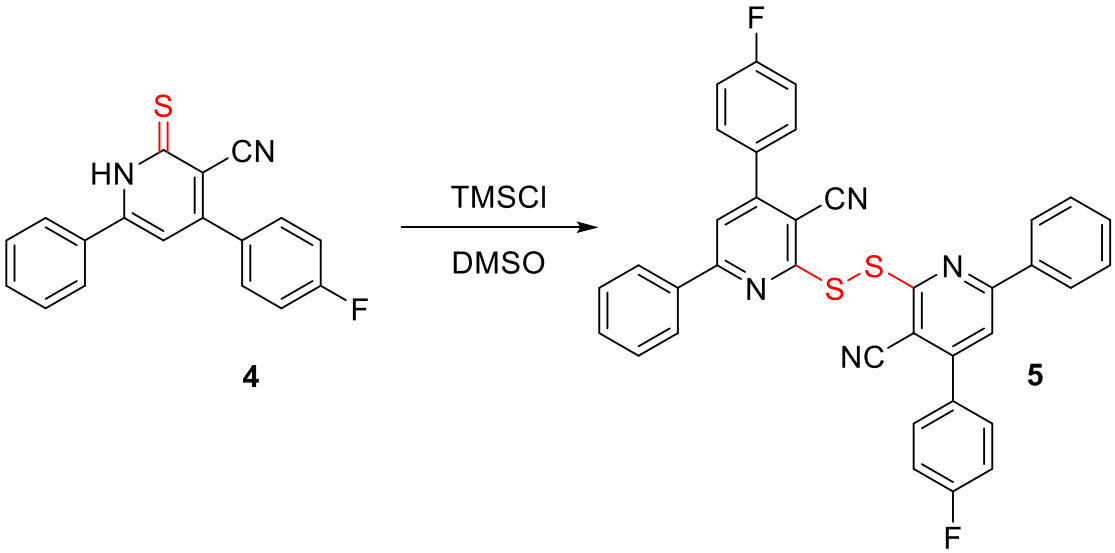


Схема 3

Литература

1. Доценко, В. В. Окисление тиоамидов системой ДМСО–HCl: удобный и эффективный метод синтеза 1,2,4-тиадиазолов, изотиазоло[5,4-b]пиридинов и гетероциклических дисульфидов / В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско // Химия гетероцикл. соед. – 2013. – № 4. – С. 682–690.

2. Окисление 2-цианотиоакриламидов нитритом натрия в кислой среде / П.Г. Дахно, Д.М. Жиляев, В. В. Доценко [и др] // Журнал общей химии. – 2022. – Т. 92, № 9. – С. 1421–1431.

УДК: 547.532 + 574.635 + 577.151.02

Эффективность растительных пероксидаз для снижения концентрации фенола в воде

Макурина О.В., студент, Кравченко Е. М.,
Баранова О. В., канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»
olya.makurina.03@mail.ru

Пероксидазы – гемсодержащие ферменты, которые обладают высокой активностью и широкой субстратной специфичностью. Растительные пероксидазы ответственны за множество функций: биосинтез и разложение лигнина, антиоксидантная защита, детоксикация ксенобиотиков. Высокая активность, широкая субстратная специфичность и доступность сырья для выделения делают их перспективными объектами биотехнологии [1].

Фенольные соединения широко используются в различных отраслях промышленности и являются устойчивыми токсичными загрязнителями сточных, грунтовых и поверхностных вод. Фенолы обладают канцерогенным, тератогенным и мутагенным действием [2].

Разрабатываются методы удаления фенольных соединений из промышленных, бытовых и городских отходов перед их сбросом в водоемы, основанные на процессах как реакция Фентона, полимеризация, фотодеградация и экстракция. [3]. Могут быть предложены эффективные и экологически безопасные окислительные системы с использованием ферментов, например, лакказ и пероксидаз [4].

В данной работе исследовали эффективность окисления фенола под действием двух растительных пероксидаз – коммерческой пероксидазы хрена высокой степени очистки и частично очищенного нами препарата пероксидазы капусты. Процедура очистки включала экстракцию, криоконцентрирование, осаждение сульфатом аммония, диализ с подсушиванием и приводила к удалению значительной части низкомолекулярных примесей и воды, а также частичному удалению балластных белков. Активность препарата соответствует активности раствора пероксидазы хрена в концентрации ~ 0,3 г/л [5].

При пероксидазном окислении фенола наблюдается образование окрашенного продукта при λ_{max} = 400 нм, по накоплению которого наблюдали за процессом.

Подбор оптимальных условий окисления осуществляли на примере коммерческого препарата пероксидазы хрена. Установленный ранее оптимум pH реакции находится в слабощелочной среде (~ 7,9)

При увеличении начальной концентрации фенола и фермента начальная скорость образования продукта и максимальная оптическая плотность реакционной смеси возрастают. При повышении концентрации

пероксида водорода начальная скорость и максимальная оптическая плотность почти не меняются до достижения многократного избытка субстрата – окислителя, после чего снижаются. Слабо выраженный оптимум концентрации пероксида водорода наблюдается при равных концентрациях окислителя и восстановителя (0,8 мМ). В случае одновременного увеличения концентраций обоих субстратов скорость и наблюдаемый выход возрастают до оптимума (0,7-1,0 мМ), после которого снижаются.

Оценку убыли фенольных соединений в ходе пероксидазного окисления фенола проводили по методу Фолина-Чикольте.

Начальная скорость процесса и степень конверсии субстрата возрастают при увеличении концентрации пероксидазы хрена, но окисление во всех случаях достаточно быстро прекращается. При использовании соответствующих по активности количеств препарата пероксидазы капусты начальные скорости окисления равны в пределах погрешности. Однако, в этом случае полного прекращения окисления не происходит и процесс продолжается долгое время с невысокой скоростью, в результате чего содержание фенольных соединений снижается в несколько раз сильнее, чем в случае коммерческого препарата высокой степени чистоты (рис. 1 (а), (б)). В частности, в условиях эксперимента 2,0 и 4,0 мг пероксидазы хрена утилизировали 7,5 и 11,3 мг фенола, а равное по активности количество пероксидазы капусты – 26,3 и 32,0 мг фенола соответственно.

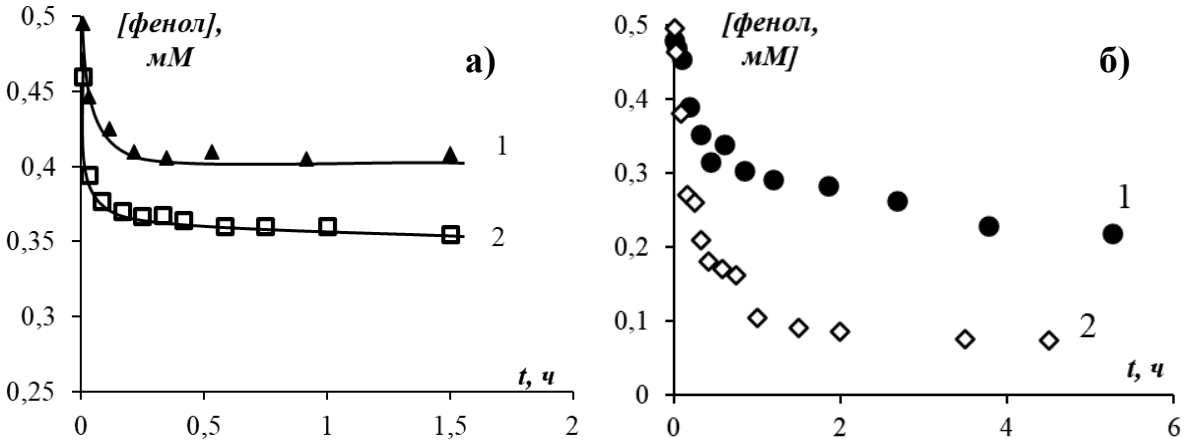


Рис. 1 – Кинетические кривые расходования фенола при его окислении в присутствии пероксидазы хрена (а) и концентрата пероксидазы капусты (активность по скорости окисления *орто*-фенилендиамина в пересчете на пероксидазу хрена) (б).
1. – $[E]_0$ = 2 мг/л, 2. – $[E]_0$ = 4 мг/л.
$[S]_0$ = 0,4 мМ, $[H_2O_2]_0$ = 0,8 мМ. Т = 308 К, pH 7.5,

Более высокую эффективность не до конца очищенной растительной пероксидазы наблюдали и другие исследователи [6], объясняя его свойствами нативной среды фермента, например, наличием низкомолекулярных активаторов. Другими возможными объяснениями

наблюдаемого, кроме биохимических свойств фермента как такового, полученного из другого сырья, могут быть эффекты, связанные с белками – не-пероксидазами, например, балластными белками, высокая концентрация которых снижает вероятность сорбции пероксидазы продуктом, выпадающим в осадок, или же оксидазами, также способными катализировать окисление фенолов. Хотя оксидазная активность полученного белкового концентрата низка и по отношению к фенолу не подтверждается, а барбатация воздухом достоверно расходование фенола не ускоряет, активность этих ферментов по отношению к другим компонентам реакционной смеси может играть роль на поздних стадиях окисления.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 124051400022- 7).

Литература

1. Pandey V.P. A Comprehensive Review on Function and Application of Plant / V.P. Pandey, M. Awasthi, S. Singh, S. Tiwari, U.N. Dwivedi // Biochemistry and Analytical Biochemistry. – 2017. – Vol. 6 (3). – P.1–16.

2. Chang Q. Enzymatic removal of chlorophenols using horseradish peroxidase immobilized on superparamagnetic Fe_3O_4 / graphene oxide nanocomposite / Q. Chang, G. Jiang, H. Tang, N. Li, J. Huang, L. Wu // Chinese Journal of Catalysis. – 2015. – Vol. 36 (7). – P.961–968.

3. Ahmaruzzaman Md. Phenolic compounds in water: From toxicity and source to sustainable solutions - An integrated review of removal methods, advanced technologies, cost analysis, and future prospects / Md. Ahmaruzzaman, S.R. Mishra, V. Gadore, G. Yadav, S. Roy, B. Bhattacharjee, B. Bhuyan, B. Hazarika, J. Darabdhara, K. Kumari // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2024. – Vol.12 (3). – P. 11 – 29.

4. Wu X. Efficient catalytic removal of phenolic pollutants by laccase from Coriolopsis gallica: Binding interaction and polymerization mechanism / X. Wu X, C. Cai, Q. Cen, G. Fu, X. Lu, H. Zheng, Q. Zheng, X. Cui, Y. Liu // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – Vol. 279 (3). – P. 135-272.

5. Кравченко, Е. М. Простые способы концентрирования растительной пероксидазы / Е. М. Кравченко, О. В. Макурина, В. С. Дорошкевич // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2025. – № 5. – С. 41-46. – DOI 10.5281/zenodo.17950941. – EDN HFCBWL

6. Mohammed W.A. Extraction and purification techniques of the bio-catalyst cabbage peroxidase enzyme to remove reactive dyes and bisphenol-A pollutants / W.A. Mohammed, M.J. M-ridha // Results in Engineering. – 2024. – Vol. 21. – P.1-9.

УДК 543.9

Определение содержания и влияния протеина в комбикорме на рост и развитие форели

Мамочкина Е.Д., студент, 4 курс,
Веролайнен Н.В., канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
mamochckina.e@yandex.ru

Форель – рыба семейства лососевых. Этот вид рыбы является хищным, отсюда особенности ее выращивания. Форель в сутки съедает 5-10% корма от массы тела, в зависимости от породы и условий содержания. Сухие корма достаточно эффективны для выращивания, так как основными компонентами являются рыбная мука, в которую добавляют кормовые дрожжи; пшеничную, кукурузную, водорослевую, сенную муку; подсолнечные и соевый шроты – продукты с высоким содержанием протеина.

Для анализа были взяты два вида корма: «Форель СТАРТ» и «Форель РОСТ». Эти комбикорма отличаются по содержанию протеина, который необходим для роста и развития рыбы.

В ходе работы по определению протеина был использован метод Кьельдаля. Он основан на разрушении концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора пептидных связей в молекуле белка для образования ионов аммония. После чего полученные ионы аммония подвергаются воздействию концентрированной щелочи, отгоняя аммиак в приемную колбу с борной кислотой и смешанным индикатором. Выделенный аммиак определяется тетриметрическим методом с помощью соляной кислоты.

Метод Кьельдаля широко применяется при производстве комбикормов, так как этот метод позволяет узнать точное содержание сырого протеина независимо от состава образца, что помогает определить качество комбикорма и сырья и в случае несоответствия сообщить о выявленном браке.

В качестве белка выступали образцы комбикормов. Навеска для корма «Форель СТАРТ» составила 0,5026 г; навеска для корма «Форель РОСТ» составила 0,5015 г. При титровании титр для корма «Форель СТАРТ» составил 15,1 мл; для корма «Форель РОСТ» составил 11,8 мл. В соответствии с ГОСТом 32044.1-2012 расчет содержания протеина вычисляли по формуле:

$$W_{пр} = \frac{1750{,}875 * V_т}{1000 * m_н},$$

где $W_{пр}$ – массовая доля содержания протеина (%); Vт – объем соляной кислоты, пошедшей на титрование; $m_н$ – масса навески образца.

Соответственно для корма «Форель СТАРТ» содержание протеина составило 52,6%, для корма «Форель РОСТ» содержание протеина составило 41,2%.

Для «молодняка» в период роста и развития критически важно содержание протеина, так как он является источником энергии для рыбы, поэтому недопустимо использование корма с низким содержанием белка. При недостатке протеина в комбикорме у рыбы будет наблюдаться замедление роста мышечной массы, в худшем случае может быть потеря массы тела, при этом голова становится неестественно большой на фоне тела. Также печень увеличивается и становится хрупкой. Такая печень теряет способность синтезировать пищеварительные ферменты.

В данном случае содержание протеина в корме «Форель СТАРТ» превышает 50%, что указывает на то, что при употреблении этого корма малек будет получать нужное количество энергии для своего роста и развития. В корме «Форель РОСТ» содержание протеина незначительно превышает 40%. Этого количества протеина вполне хватает взрослой рыбе для поддержания здоровья и роста. В случае, когда рыба получает нужное количество белка, будет наблюдаться быстрый рост массы тела и мышечной массы, будет нормализована работа печени, аминокислоты беспрепятственно поступают в мышцы.

По итогам анализа можно сделать вывод, что чем больше содержание протеина в корме, тем моложе должна быть рыба для усвоения источника энергии и достаточной питательности, чтобы рост происходил равномерно. Образцы, взятые для анализа, соответствуют требованиям для равномерного роста и развития, следовательно при разведении не будет возникать проблем в виде дефицита массы тела и в виде затруднения работы печени.

Список литературы

1. Миколайчик И. Н. Технохимический контроль сельскохозяйственного сырья и продуктов переработки / И.Н. Миколайчик, Л.А. Морозова, Н.А. Субботина. — Санкт-Петербург: Лань, 2025. — 284 с. С. 89-91.

2. Пономарев С.В. Индустриальное рыбоводство / С.В. Пономарев, Ю.Н. Грозеску, А.А. Бахарева. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 416 с. С. 68-70.

УДК 547.26

Оптимизация многофункциональных растворов для контактных линз путем подбора эффективных ПАВ

Немытышева И. А., Веролайнен Н.В, канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО«Тверской государственный университет», Тверь, Россия
E-mail: ira.nemytysheva@yandex.ru

Выбор эффективных и биосовместимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) в составе полифункциональных растворов (ПФР) для ухода за контактными линзами (КЛ) остается актуальной задачей [1, 2]. Была проведена оценка воздействия различных классов ПАВ (неионогенных, анионных и катионных) на физико-химические свойства силикон-гидрогелевых КЛ и морфологию переднего отдела глазного яблока экспериментальных животных.

Производилось исследование массы и линейного размера линз, погруженных в растворы ПАВ (каждые 24 часа в течение 5 суток), чтобы оценить изменения параметров КЛ. С целью объективной оценки потенциального взаимодействия материала силикон-гидрогелевых контактных линз с растворами, содержащими ионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), была проведена pH-метрия системы «линза–раствор». Биосовместимость оценивалась по таким параметрам как отек, слезотечение, гиперемия, изменения роговицы на лабораторных животных (кроликах), которым проводили ежедневно в течение 5 дней инстилляции растворов ПАВ по 1 капле (0,05 мл) в каждый глаз.

Анализ показал значительное изменение массы (M) и размеров (L) КЛ при воздействии SLS. Другие растворы существенно не влияли на характеристики КЛ.

В ходе проведения исследования изменения pH в системе ПАВ+силиконгидрогели было зафиксировано изменения pH растворов, что является доказательством ионообменных процессов между ПАВ и силиконгидрогелем. Это подтверждает литературные данные о подобном взаимодействии, которое может инициировать процессы усиленной сорбции компонентов многофункциональных растворов на поверхности линзы с их последующей десорбцией в слезную жидкость, что потенциально может снижать переносимость контактной коррекции, уменьшать комплаенс пациентов в отношении соблюдения режимов ухода за линзами и повышать риск развития осложнений [3, 4].

Таблица 1. Изменение массы и размера КЛ в растворах разных ПАВ

Раствор	M,г	L, мм	Раствор	M,г	L, мм
Эмуксол 268 2 г/л	0,034±0,002	15,7±0,5	Эмуксол 268 10 г/л + ферол А 10 г/л	0,047±0,001	15,7±0,5
Эмуксол 268 5 г/л	0,034±0,002	15,7±0,5	SLS* 10^{-2} г/моль	0,074±0,001	22,6±0,5
Эмуксол 268 10 г/л	0,036±0,003	15,7±0,5	SLS 10^{-3} г/моль	0,045±0,002	15,7±0,5
Ферол А 2 г/л	0,039±0,00	15,7±0,5	ЦПБ** 10^{-2} г/моль	0,053±0,001	18,0
Ферол А 5 г/л	0,043±0,001	15,7±0,5	ЦПБ 10^{-3} г/моль	0,041±0,003	15,7±0,5
Ферол А 10 г/л	0,045±0,001	15,7±0,5	SLS 10^{-2} г/моль + ЦПБ 10^{-2} г/моль	0,049±0,001	17,7±0,5
Эмуксол 268 2 г/л + ферол А 2 г/л	0,044±0,002	15,7±0,5	SLS 10^{-3} г/моль + ЦПБ 10^{-3} г/моль	0,048±0,001	16,7±0,5
Эмуксол 268 5 г/л + ферол А 5 г/л	0,047±0,001	15,7±0,5	*SLS – лаурилсульфат натрия, **ЦПБ – цетилпиридиний бромид. Исходные масса 0,029±0,6 г и размер 15±0,6 мм		

Таблица 2. Изменение показателя pH в растворах ионогенных ПАВ

Раствор	Показатель pH начальный	Показатель pH через сутки	Показатель pH через 5 дней
SLS 10^{-2} г/моль	5.754	6.782	6.854
SLS 10^{-3} г/моль	5.502	6.473	7.108
ЦПБ 10^{-2} г/моль	4.386	5.396	5.641
ЦПБ 10^{-3} г/моль	4.207	5.871	7.439
SLS 10^{-2} г/моль + ЦПБ 10^{-2} г/моль	5.131	5.722	7.311
SLS 10^{-3} г/моль + ЦПБ 10^{-3} г/моль	5.393	6.055	6.881

При проведении оценки биосовмстимости растворов было негативное влияние растворов ферола А и лаурилсульфата в высокой концентрации на ткани глаза. напротив, наиболее безопасными с позиций биосовместимости с тканями глаза являлись растворы эмуксола в концентрациях 2 и 5 мг/л, ЦПБ в концентрации 10^{-3} г/моль, лаурилсульфата 10^{-3} г/моль, а также сочетание лаурилсульфата 10^{-3} г/моль и ЦПБ 10^{-3} г/моль.

Таким образом, наиболее перспективными для применения в составе многофункциональных растворов для ухода за контактными линзами представляются поверхностно-активные вещества, такие как цетилпиридиния хлорид (ЦПБ) и эмуксол. Данные ПАВ продемонстрировали высокую биосовместимость с тканями глаза, не оказывая раздражающего действия, не приводили к значимым изменениям физико-химических характеристик материала силикон-гидрогелевых линз. Сочетание этих факторов позволяет рассматривать указанные вещества, как оптимальные компоненты для создания современных средств по уходу за контактными линзами, обеспечивающих безопасность и комфорт при длительном ношении.

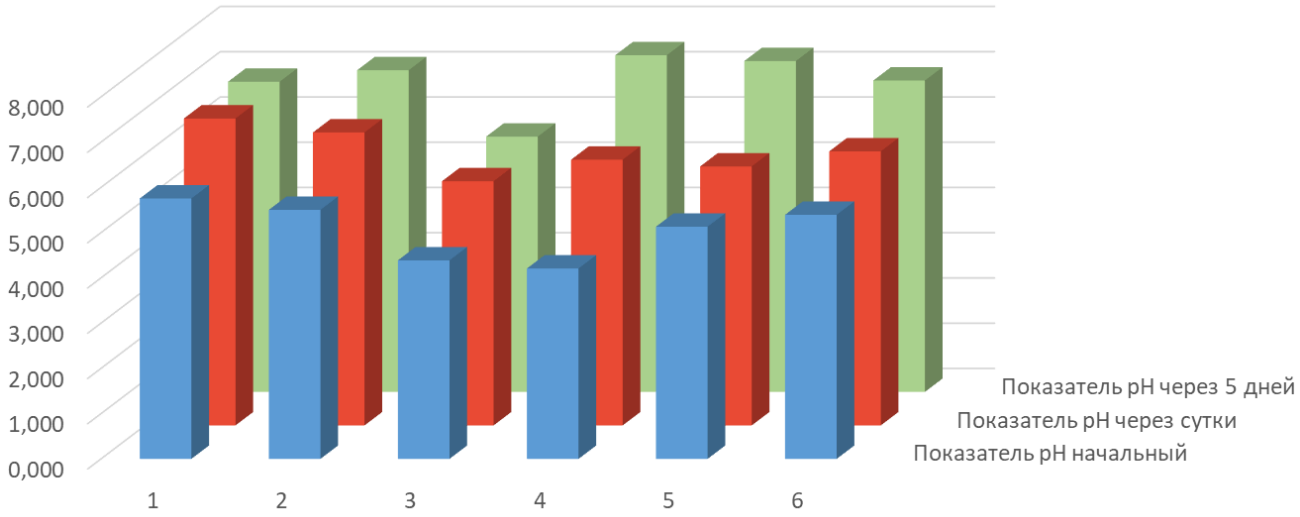


Рис. 1. Изменение показателя pH в растворах ионогенных ПАВ

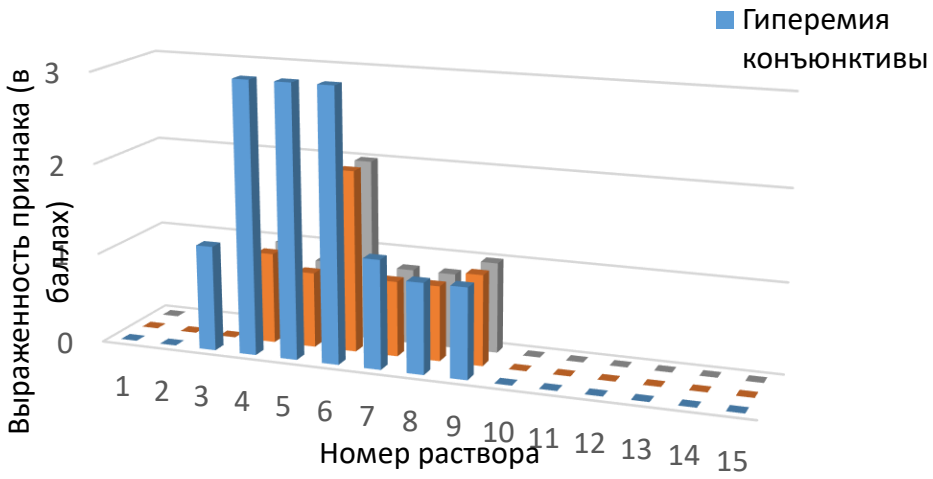


Рис. 2. Влияние растворов ПАВ на передний отдел глаза

Литература

1. Бажина, А. О. Разработка состава и технологии многофункционального раствора для ухода за контактными линзами / А. О. Бажина, Д. О. Шатилов, С. А. Кедик // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 6 (216). – С. 77–79.

2. Бажина А.А. Новые многофункциональные растворы для ухода за контактными линзами: Автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук: 14.04.02. - Пятигорск, 2011. - 6 окт. - 24 с.

3. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. — 528 с.

4. Carnt N., Stapleton F. Silicone hydrogel lens-solution interaction and inflammation. Eye Contact Lens. 2013 Jan;39(1):37-41.

УДК 547.825:547.834.22:547.859.1

Синтез и свойства тиоцианатоацетамидов, содержащих тиено[2,3-b]хинолиновый фрагмент

Новак В.В., Киндоп В.К., канд. хим. наук,
Доценко В.В., д-р хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», 350040, г. Краснодар, Россия
E-mail: varvara_no@mail.ru

Тиоционатоацетамиды, содержащие тиено[2,3-b]хинолиновый фрагмент, представляют интерес как вещества, обладающие биологической активностью. Такие соединения обладают фунгицидным, противовирусным, кардиотоническим, нейротропным, а также противоопухолевым действием. Ещё одно перспективное направление практического применения, пока недостаточно изученное — это агрохимический потенциал тиено[2,3-b]хинолинового фрагмента. Для аграрных регионов страны особый интерес представляют их свойства как антидотов гербицидов (например, 2,4-Д) и регуляторов роста растений.

Синтез целевых молекул проводили согласно схеме 1. Ацетамиды хлоруксусной кислоты **3** под действием роданида калия были превращены в роданоацетамиды **4**, которые под действием температуры циклизуются с образованием промежуточных 2-иминотиазолинов **5**. Последние, не выделяясь из реакционной смеси, подвергаются рециклизации, давая конечные продукты-пиридотиенопиримидины **6**.

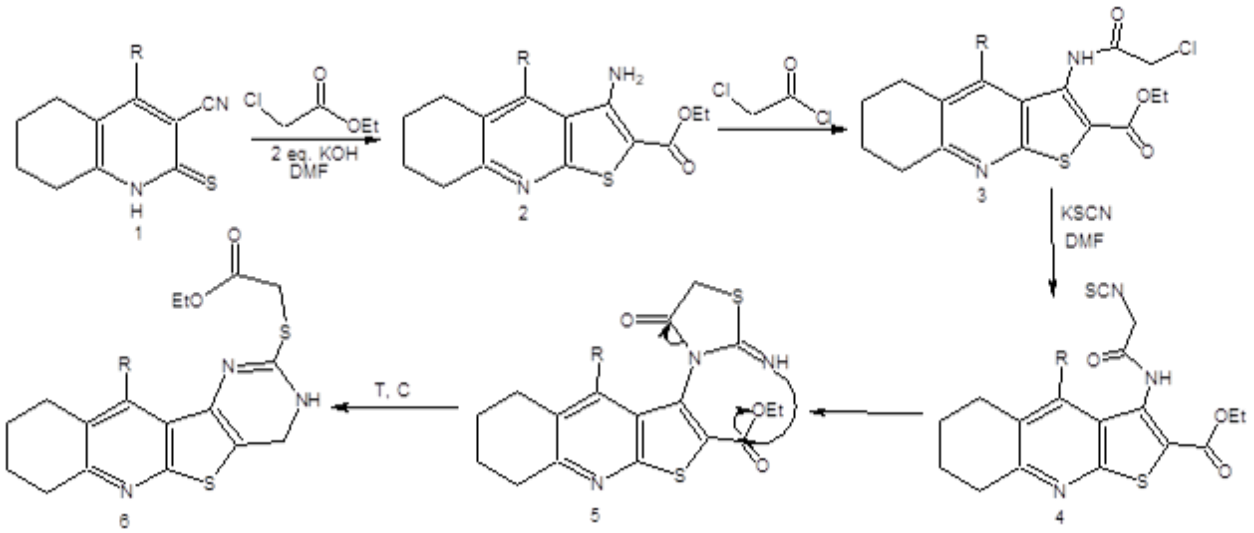


Схема 1. Синтез пиридотиенопиримидинов **6**

Строение полученных соединений подтверждено спектральными методами.(ИК, ЯМР-спектроскопия). Строение ацетамида хлоруксусной кислоты подтверждено данными РСА.

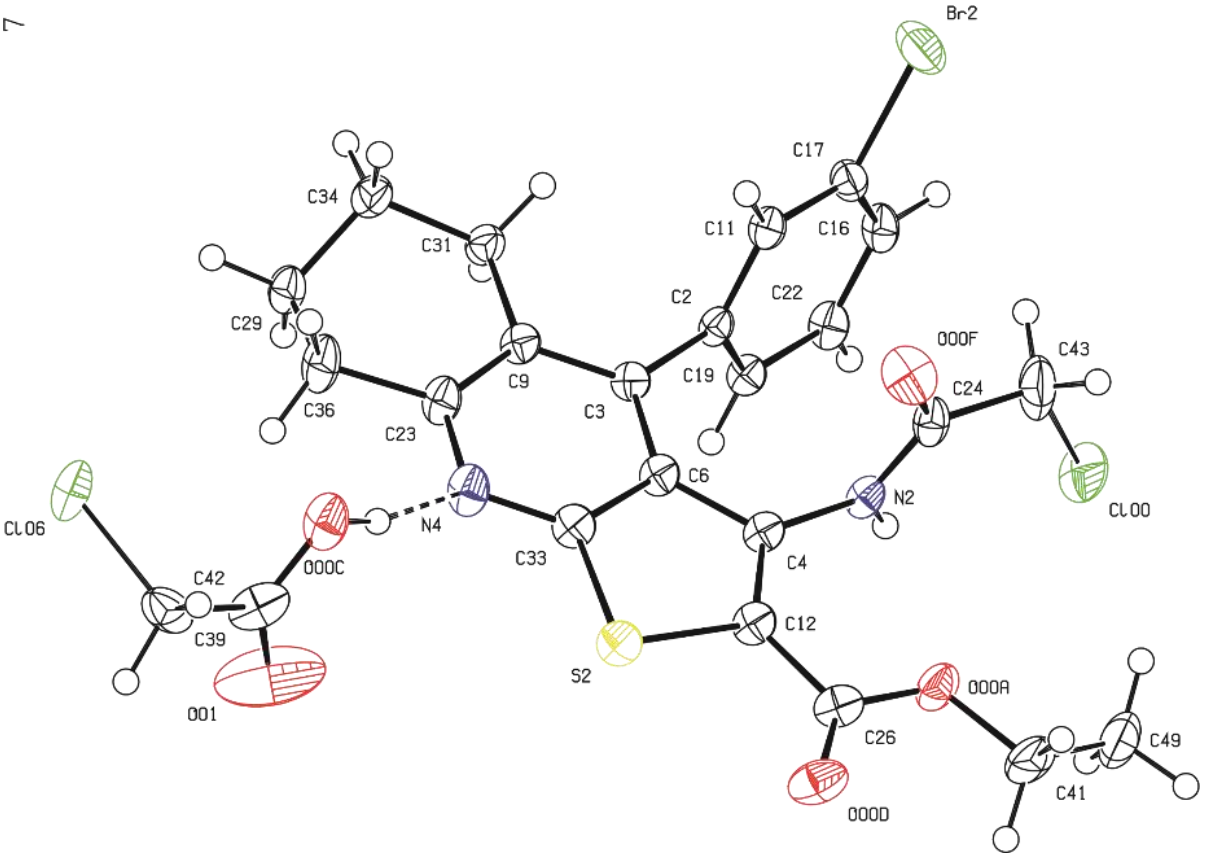


Рис. 1 Данные РСА для структуры **3**

Список литературы

1. Dotsenko V. V., Buryi D. S., Lukina D. Yu., Krivokolysko S. G. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. № 10. P. 1829–1858.

2. Litvinov, V.P., Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G. Thienopyridines: synthesis, properties, and biological activity // Russ Chem Bull. 2005. Vol. 54. P. 864-904.

3. Zeng, X. X., Novel thienopyridine derivatives as specific antihepatocellular carcinoma (HCC) agents: Synthesis, preliminary structure–activity relationships, and in vitro biological evaluation // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2010. Vol. 20(21). P. 6282-6285.

УДК 542.943 + 547.56 + 577.152.193

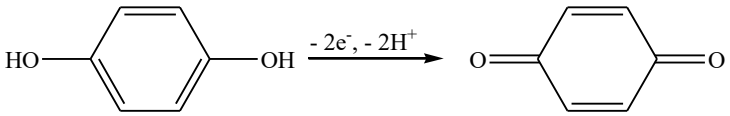
Определение pH-оптимума препарата пероксидазы, полученного из капусты белокочанной

Решетова Е. В.[1], Коротких Л. П.[1], Кравченко Е. М.[2]
[1]ГБОУ "Лицей "Интеллект" Г. О. Донецк", Донецк, Россия
[2]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия
elena_kravchenko1994@mail.ru

Процессы с использованием ферментов благодаря сравнительной безопасности и высокой эффективности привлекают интерес исследователей и находят все более широкое практическое применение. Растительные пероксидазы – гемсодержащие ферменты, катализирующие окисление веществ различной природы пероксидом водорода и выполняющие множество функций, от биосинтеза и разрушения лигнина клеточной стенки до обезвреживания токсинов. Перспективно применение пероксидаз в органическом синтезе, для биодеградации ксенобиотиков, получения полимеров [1]. Пероксидаза хрена используется повсеместно в клинической диагностике в методе иммуноферментного анализа и в других аналитических методиках [2].

Установление оптимальных условий действия ферментов (температура, pH, концентрации реагентов, наличие низкомолекулярных активаторов и ингибиторов) необходимо как с точки зрения исследования их биохимических свойств, так и при планировании производственных процессов с их участием. В данной работе исследуется pH-зависимость пероксидазной активности частично очищенного ферментного препарата, получаемого из белокочанной капусты [3].

В качестве модельного субстрата для определения ферментативной активности в работе использовали гидрохинон (ГХ), кинетику расходования которого наблюдали спектрофотометрически. Значение pH реакционной смеси задавали цитратными и фосфатными буферными растворами. Мерой активности выступала начальная скорость катализируемой реакции:



гидрохинон *n*-бензохинон

Учитывали активность ферментов оксидаз, также содержащихся в исследуемом ферментном препарате и катализирующих окисление большинства субстратов пероксидазы в тех же условиях. Для этого в каждом эксперименте измеряли скорость окисления ГХ молекулярным кислородом в течение некоторого времени (оксидазной акстивности), после чего вводили пероксид водорода и начинали измерение суммарной

активности оксидаз и пероксидаз. В отдельных экспериментах на модельных ферментах было показано, что пероксид водорода в используемых концентрациях не влияет на оксидазную активность и скорости оксидазного и пероксидазного окисления аддитивны, то есть определение оксидазной активности в одном эксперименте с пероксидазной корректно. Термически обработанный препарат ферментативной активности не проявляет.

Оксидазная активность исследуемого ферментного препарата очень мала, составляет порядка процента от суммарной. Оптимум pH пероксидазного окисления ГХ в присутствии ферментного препарата составил 6,2 в условиях эксперимента (рис. 1). Оптимум оксидазной активности находится в слабокислой среде – около 4,0. Повышение скорости окисления ГХ при переходе в щелочную область, в которой оксидазы обычно неактивны, объясняется неферментативным процессом – окислением кислородом воздуха феноксильного радикала, образующегося при диссоциации фенольного гидроксила (рис. 2).

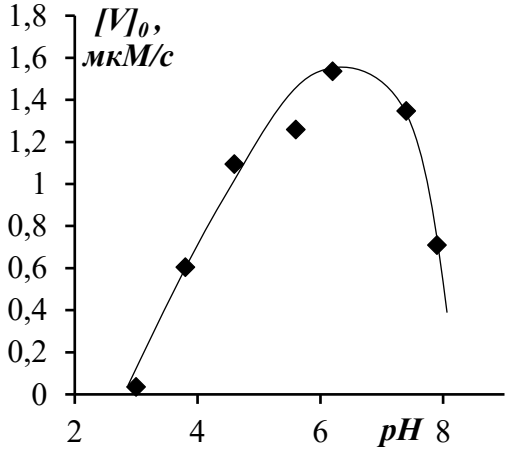


Рис. 1. Зависимость начальной скорости окисления ГХ H_2O_2 в присутствии ферментного препарата от pH раствора. T = 308 К, $[S]_0 = [H_2O_2]_0$ = 0,2 мМ.

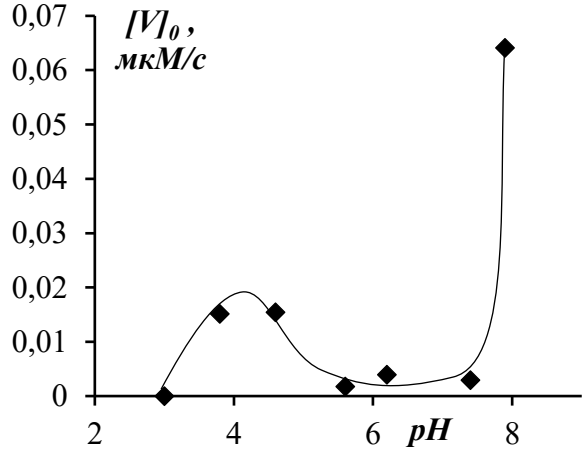


Рис. 2. Зависимость начальной скорости окисления ГХ молекулярным кислородом в присутствии ферментного препарата от pH раствора. T = 308 К, $[S]_0$ = 0,2 мМ.

Литература

1. Использование базидиальных грибов в технологиях переработки и утилизации техногенных отходов: фундаментальные и прикладные аспекты (обзор) [Текст] / Н. А. Куликова, О. И. Кляйн, Е.В. Степанова [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 619–634.

2. A Comprehensive Review on Function and Application of Plant Peroxidases [Text] / V. P. Pandey, M. Awasthi, S. Singh et al. // Biochemistry and Analytical Biochemistry. – 2017. – V. 6, № 1. – P. 1-16. DOI: 10.4172/2161-1009.1000308

3. Кравченко, Е. М. Простые способы концентрирования растительной пероксидазы / Е. М. Кравченко, О. В. Макурина, В. С. Дорошкевич // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2025. – № 5. – С. 41-46. – DOI 10.5281/zenodo.17950941. – EDN HFCBWL

УДК 544.463:547.992

Особенности взаимодействия гуминовых кислот с сорбитолом

Рогатко М.И.[1], Хилько С.Л.[1], Семенова Р.Г.[1], Макарова Р.А.[1], Скрипкина Т.С.[2], Ломовский И.О.[2]

[1]ФГБНУ Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, Россия

[2]ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: marina.rogatko@gmail.com

Сорбитол является органическим соединением, которое относится к классу полиолов. В отличие от сахаров структура его молекулы не имеет циклических фрагментов и существует в линейном виде. При дегидрировании сорбитола могут образовываться циклические эфиры (сорбитаны), которые применяются для получения поверхностно-активных веществ при их взаимодействии с жирными кислотами (спаны). Следует отметить, что химический процесс получения сорбитанов достаточно сложен, и связан с применением катализаторов (расплавы неорганических солей, кислоты, щелочи), и высоких температур (180-220 °С) [1].

Механохимический метод получения органических продуктов не требует катализаторов, процессы протекают при комнатной температуре в отсутствии растворителей, т.е. в твердой фазе [2].

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой высокомолекулярные полиоксиполикарбоновые кислоты, относящиеся к классу природных полиэлектролитов.

Цель работы – исследование возможности взаимодействия гуминовых кислот с сорбитолом методом твердофазного синтеза с последующим анализом продуктов реакции методом ИК спектроскопии.

Гуминовые кислоты получали однократной экстракцией 0.1 н раствором NaOH из бурого угля Александрийского месторождения при температуре 100 °С. В работе использовали сорбитол (CAS 50-70-4).

Механохимическую реакцию взаимодействия компонентов при соотношении по массе (1:1) проводили в планетарной мельнице «Активатор 2S» (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) с ускорением 23,8 g (при скорости вращения корпуса и сателлитов 500 об/мин) в течение 5 минут.

ИК спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре «СИМЕКС» ФТ-801 с приставкой НПВО на кристалле ZnSe (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск).

На рисунке приведены ИК спектры гуминовых кислот, сорбитола и продукта их твердофазного взаимодействия. Как следует из приведенных данных ИК спектр продукта реакции (ГК+сорбитол) отличается от ИК спектров исходных компонентов. В спектре продукта реакции наблюдается смещение полос поглощения ГК в области 1700-1600 $см^{-1}$, а также

изменение формы, положения и интенсивности полос, поглощения, принадлежащих сорбитолу, в области 1400 и 1080-980 см$^{-1}$. Можно предположить, что ГК и сорбитол способны взаимодействовать при механообработке в высокоэнергетической планетарной мельнице.

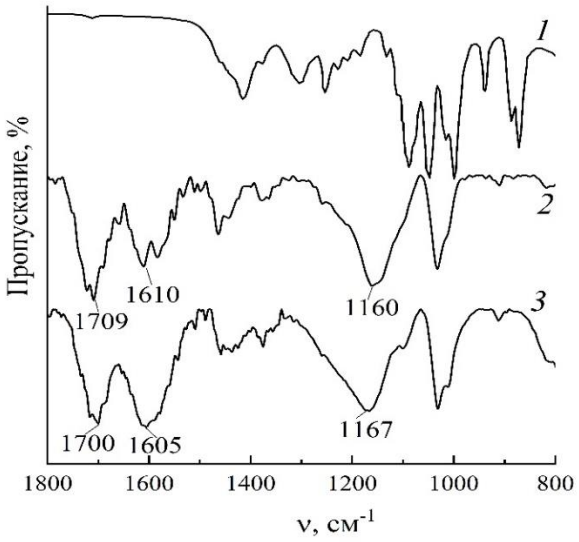
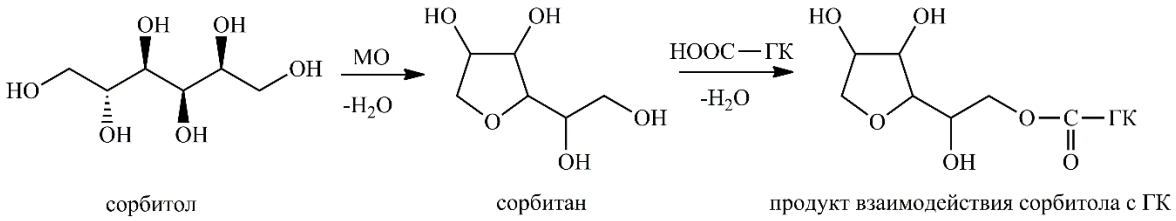


Рисунок. ИК спектры: сорбитол (1), гуминовые кислоты (2), продукт взаимодействия ГК+сорбитол (3).

Известно, что при измельчении сорбитола в планетарной мельнице возможна его трансформация, которая включает локальную аморфизацию, за которой следует полиморфное превращение γ→α формы [3].

Возможно дегидрирование сорбитола при механохимической обработке (МО) с образованием сорбитана и его взаимодействие с гуминовыми кислотами по схеме:



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FRES-2026-0012).

Литература

1. Sorbitol dehydration in a $ZnCl_2$ molten salt hydrate medium: molecular modeling / J. Li, W. Buijs, R.J. Berger [et al] // Catal. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 4. –P. 152-163.

2. Pagola, S. Outstanding advantages, current drawbacks, and significant recent developments in mechanochemistry: A perspective view (Review) / S. Pagola // Crystals. – 2023. –Vol. 13. – P. 124-157.

3. Dupont, A. Kinetics and mechanism of polymorphic transformation of sorbitol under mechanical milling / A. Dupont, M. Guerain, F. Danède // International Journal of Pharmaceutics. – 2020. – Vol. 590(7). – P. 119902.

УДК 615.322

Количественный анализ антоцианов и флавоноидов в траве Многоколосника фенхельного

Сошилов И. А., Романова Л.А.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный медицинский университет им. М. Горького» МЗ РФ, Донецк, Россия
E-mail: van.soshilov@mail.ru

Российский фармацевтический рынок испытывает острую нехватку фитопрепаратов, способных улучшать когнитивные функции мозга и предотвращать наступление болезни Альцгеймера, в связи с чем актуальным является поиск растений, обладающих данным действием. Одним из перспективных растений в данном вопросе является Многоколосник фенхельный (*Agastache foeniculum*). В народной медицине трава *A. foeniculum* традиционно используется как антибактериальное, фунгицидное, пилотропное, нестероидное противовоспалительное, гемостатическое, витаминное и ранозаживляющее средство. Однако в официальной фармации эти возможности не реализуются из-за недостаточного изучения его химического состава. Ранее на базе кафедры управления и экономики фармации, фармакогнозии и фармацевтической технологии ФГБОУ ВО ДонГМУ Им. Максима Горького проводился анализ количественного содержания таких биологически активных веществ, как аскорбиновая кислота, танин, хлоргеновая кислота, бета-каротин и яблочная кислота. Для лучшего понимания свойств данного растения и подтверждения теории о его способности улучшать когнитивные функции мозга было принято решение продолжить изучение химического состава растения на предмет содержания флавоноидов в пересчете на рутин и антоцианов в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид дабы полностью раскрыть потенциал применения исследуемого образца в различных областях медицины и сделать шаг на пути к его стандартизации.

Целью настоящей работы стало определение содержания цианидин-3-О-глюкозида в траве *A. foeniculum*. Материалы и методы: анализ литературы, фармакопейные спектрофотометрические методы. Исследования проводились на воздушно-сухом сырье с учетом влажности.

В ходе практического эксперимента на базе ФГБОУ ВО ДонГМУ имени М. Горького было проведено определение процентного содержания антоцианов в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид. Согласно фармакопее РФ в качестве источника данного биологически активного вещества используются плоды Аронии черноплодной, высушенные плоды которой содержат не менее 3% данного биологически активного вещества (БАВ), а также плоды черники, содержащей не менее 0,5%. Проведя несколько

повторностей с участием исследуемого растения, был получен результат равный 2,17%, что указывает на возможность использования травы Многоколосника фенхельного в качестве источника данного БАВ.

Также в траве *A. foeniculum* было определено процентное содержание флавоноидов в пересчете на рутин. Одним из фармакопейных источников флавоноидов является Горец перечный, трава которого содержит не менее 1,5% рутина. В ходе количественного определения было получено значение равное 0,0036%, что исключает возможность использования данного растения в качестве перспективного источника рутина как биологически активного вещества.

Исходя из вышеперечисленных данных можно сделать вывод о перспективности использования травы *A. foeniculum* как лекарственного растительного сырья, способного улучшить когнитивные функции мозга за счет высокого содержания цианидин-3-О-глюкозида.

Литература

1. Кустов, Д. Ю. Применение многоколосника фенхельного для коррекции системных аутоиммунных заболеваний в условиях техногенного региона / Д. Ю. Кустов, О. К. Кустова // Научно-практический журнал. – 2020. – № 3-4. – С. 114-121. – EDN VJOWPE.

2. Маяделец, М. А. Биологически активные вещества и антиоксидантная активность растений рода Agastache культивируемых в условиях среднего Урала / М. А. Маяделец Т. А. Кукушкина, Т. А. Воробьева, Т. М. Шалдаева // Химия растительного сырья. – 2014. – № 4. – С. 148-150. – DOI: 10.14258/jcprm.201404199.

3. Сборник материалов IX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых „Химические проблемы современности” / С.Г. Бахтин (отв. ред.) и др. – Донецк: ФГБОУ ВО Донецкий государственный университет. -2025.- с. 205-206.

4. Государственная фармакопея Российской Федерации: XV изд. – Текст: электронный // Институт фармакопеи и стандартизации в сфере обращения лекарственных средств. – 2022. Москва. – URL: https://minzdrav.gov.ru/ministry/61/10/gosudarstvennaya-farmakopeya-rossiyskoy-federatsii-xv-izdaniya (дата обращения: 20.02.2026).

5. Hana Baek Cyanidin-3-O-glucoside protects the brain and improves cognitive function in APPswe/ PS1ΔE9 transgenic mice model / Hana Baek, Sanjay, Miey Park Hae Jeung Lee // Journal of Neuroinflammation –2023– p. 5-11

УДК 544.47:577.152.1

Квантово-химические исследования прочности C-O связи производных фенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина

Съедин Д.В., Дорошкевич В.С.

ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия

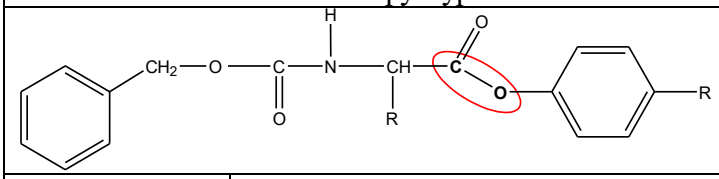
E-mail: v.doroshkevich@donnu.ru

Известно, что прочность связи между карбонильным атомом углерода и уходящей группой в реакциях щелочного гидролиза сложных эфиров определятся одновременным ослаблением связи C-Z (Z – нуклеофуг) и образовании новой связи C-Nu (Nu – нуклеофил) в переходном состоянии. Величина, характеризующая разрыв связи – энергия диссоциации связи (BDE).

Цель – расчет энергии диссоциации связи C-O при карбонильном атоме углерода для ряда производных фенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина.

Квантово-химические расчеты проведены в программе Gamess-US. Структурные формулы соединений представлены в таблице. Вначале была выполнена оптимизация геометрии производных фенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина с использованием метода DFT, базисного набора 6-311G (d, p). На основании полученных данных рассчитана энергия диссоциации связи C-O (BDE).

Таблица – Энергия диссоциации связи C-Z активированных эфиров N-бензилоксикарбонилглицина

Структура		BDE, ккал/моль
		
R	-H	81,90
	$-NO_2$	81,02
	$-CH_3$	83,52
	-COOH	82,09
	-Cl	85,93

Электронодонорные заместители (-OH, $-NH_2$, -Alk) повышают стабильность C-O связи, электроноакцепторные ($-NO_2$, -COOH) – значительно понижают. Гидролиз 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина проходит легче всего, по сравнению с фениловым эфиром N-бензилоксикарбонилглицина.

Исследования проведены в рамках НИР (номер госрегистрации 124051400022-7).

УДК 615.277.3

In silico исследование биологической активности тиосемикарбазонов на основе спиропиранов ряда 3,3-диметил [2H-1-безопиран-2,1-[2]-оксаиндана]

Тимохина М. В., Зантман А. А

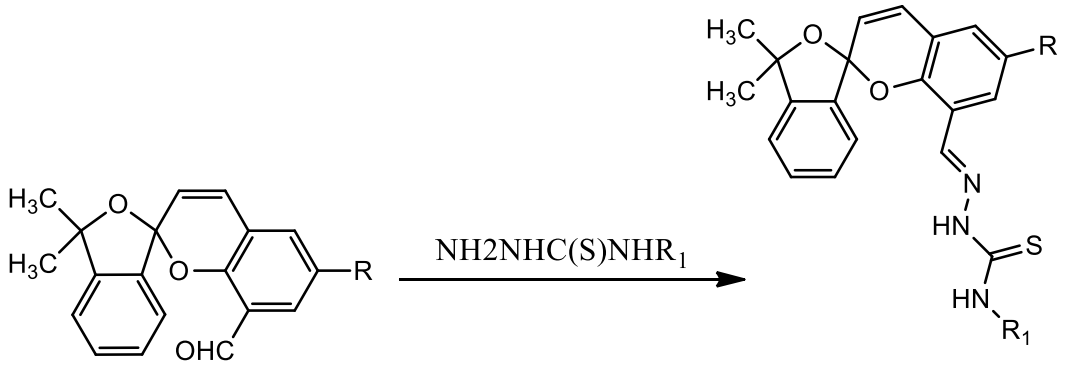
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: timokhina@sfedu.ru

Тиосемикарбазоны достаточно широко изучены благодаря их высокой биологической активности [1]. Конденсация тиосемикарбазидов с ароматическими альдегидами позволяет получать широкие серии тиосемикарбазонов обладающих биологической активностью. Для расширения спектра воздействия и усиления биологической активности используется введение в молекулы тиосемикарбазидов конформационно-нежестких гетероароматических фрагментов, получая тем самым новые производные зачастую обладающих значительной цитотоксической активностью.

Спиропираны, как органические фотохромные вещества позволяют варьировать их физико-химические характеристики путем введения в молекулу заместителей, меняющих распределение электронной плотности, в дальнейшем определяющих ее биологическую активность. Также, целенаправленный синтез новых производных спиропиранов, позволяет синтезировать координационные соединения на их основе, содержащие фрагменты, обладающие взаимным влиянием в рамках одной молекулы, что также может обуславливать проявление специфической биологической активности (антиоксидантной, противовирусной, цитотоксической и т. п.). До настоящего времени прикладное использование спиропиранов, ограничивалось рамками создания новых оптических материалов и веществ для спинтроники [2]. Однако в последнее время возникли новые области применения спиропиранов: флуоресцентные метки для биологических целей, высокоселективные биосенсоры органических молекул, а также вещества проявляющие противоопухолевую активность. Таким образом получение новых тиосемикарбазонов, являющихся производными 4-замещенных тиосемикарбазидов и спиропиранов оксаинданового ряда, позволяет в дальнейшем исследовать биологическую активность таких молекул в рамках поиска новых потенциальных противотуберкулезных и цитостатических агентов.

Путем конденсации спиропиранов оксаинданового ряда типа **1** и 4-замещенных тиосемикарбазидов были синтезированы новые тиосемикарбазоны типа **2** по общей схеме 1.



R = 1) t-Butyl, 2) CH_3, 3) OCH_3

1

R_1 = 1) H; 2) i-Pr; 3) t-Bu; 4) Ph; 5) p-CH_3Ph

2

Схема 1. Синтез тиосемикарбазонов на основе спиропиранов оксаинданового ряда

Состав и строение соединений **2** были установлены методами ^{1}H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии.

Квантово-химическое моделирование структуры тиосемикарбазонов **2** в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP позволило рассмотреть влияние растворителя на относительную устойчивость изомерных форм соединений типа **2**. По данные расчетов указывают, что тиосемикарбазоны **2** могут существовать в растворе в мерацианиновой форме, что расходится с экспериментальными данными. Такие результаты моделирования можно объяснить переоценкой вклада электростатического взаимодействия мерацианиновой формы с растворителем в рамках модели непрерывной поляризуемой среды.

ADMET прогнозирование активности, соединений **2** показывает соответствие всем правилам лекарственного подобия (правила Липински, Вебера и Эгана), при этом для всех молекул отсутствуют нарушения более одного критерия ADMET.

Трехмерная структура молекул тиосемикарбазонов типа **2** обусловленная, наличием спиропиранового фрагмента определяет их повышенное структурное сродство к некоторым биологическим мишеням (inhA – *mycobacterium tuberculosis*, HepG2 – карцинома человека, EGFR2 – карцинома легкого). Исследование противоопухолевой активности методом молекулярного моделирования (docking) показывает хорошую противотуберкулезную и противораковую активность полученных тиосемикарбазонов.

Литература

1. The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarbazones and their metal complexes / H. Beraldo, D. Gambinob // Mini Rev. Med. Chem. – 2004. – Vol. 4. – P. 31- 39.

2. Light-controlled molecular switches based on bistable spirocyclic organic and coordination compounds / V. I. Minkin. // Russian Chemical Reviews – 2013. – Vol. 82. – № 1. – P. 1–26.

УДК 543.42:547.458.8:543:51

Экспресс-определение содержания метокси- и гидроксиэтокси-групп в гидроксиэтилметилцеллюлозе методом ИК-Фурье-спектроскопии с применением регрессионного анализа

Файзрахманов Ш.А., аспирант 2 года обучения, Кострюков С.Г.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, Саранск, Россия
E-mail: Sh.Faizrahmanov@yandex.ru

Гидроксиэтилметилцеллюлоза (ГЭМЦ) широко применяется в строительстве, фармацевтике и пищевой промышленности для регулирования реологических свойств водных систем [1]. Её физико-химические свойства определяются степенью замещения гидроксильных групп и распределением заместителей вдоль цепи [2]. Наиболее точный метод определения состава ГЭМЦ – ЯМР ^{13}C спектроскопия [3], однако он трудоёмок и требует дорогого оборудования, что ограничивает его использование для рутинного входного контроля сырья.

В связи с этим актуальной задачей является разработка экспресс-ИК-методик для количественного определения метокси- и гидроксиэтокси-групп в ГЭМЦ, так как ИК-спектроскопия чувствительна к составу и структуре полимера [4]. Цель нашего исследования – установить корреляцию параметров ИК-спектров с содержанием заместителей (по ЯМР ^{13}C) и создать расчётные алгоритмы для экспресс-анализа.

Исследовано 9 коммерческих образцов ГЭМЦ с различной вязкостью (таблица 1), различных производителей (Shandong Head Group, Dow (DOW Wolff), Shin-Etsu (SE Tylose), Shandong Eton New Material). Содержание OCH_3 и OC_2H_4OH вычисляли по формулам 1 и 2:

$$X_{OCH3} = \frac{31m \times 100\%}{M_0}, \quad (1) \qquad X_{OCH2CH2OH} = \frac{61k \times 100\%}{M_0}, \quad (2)$$

где m – степень замещения метоксильными группами, k – степень замещения гидроксиэтоксильными группами, M_o – молекулярная масса элементарного звена гидроксиэтилметилцеллюлозы, 31 и 61 – молярные массы групп OCH_3 и OCH_2CH_2OH соответственно.

Степени замещения m и k были вычислены по спектрам ЯМР ^{13}C продуктов кислотного гидролиза образцов ГЭМЦ по аналогии с работой [3]. Молекулярная масса элементарного звена конкретного образца гидроксиэтилметилцеллюлозы была вычислена по следующей формуле: $M_o = 162 - 17m + 31m - 17k + 45k = 162 + 14m + 28k$.

ИК-спектры пропускания регистрировали на Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» (Люмэкс, Россия) в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 2 $см^{-1}$ (64 сканирования). Образцы готовили в виде тонких пленок путем испарения 0,5% раствора в воде, налитого в чашку Петри, высота слоя жидкости 4-5 мм.

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов ГЭМЦ

№	Марка ГЭМЦ	Вязкость 2% р-ра, мПа·с	Производитель
1	Headcel ME 15M	42000–60000	Shandong Head Group
2	Walocel MT 400 PFV	56000–65000	Dow (DOW Wolff)
3	Walocel xtra 40-50	40000–50000	Dow (DOW Wolff)
4	Tylose MHS 15000 P6	12000–18000	Shin-Etsu (SE Tylose)
5	Walocel MKX 60000 PF15	56000–71000	Dow (DOW Wolff)
6	Tylose MHS 150000 P4	120000–160000	Shin-Etsu (SE Tylose)
7	MH 2000 YP2	2000–2500	Shandong Eton New Material
8	MH 30000 YP4	24000–36000	Shandong Eton New Material
9	Tylose MB 15009 P2	14000–16000	Shin-Etsu (SE Tylose)

ИК спектры всех образцов ГЭМЦ имеют характерные полосы: широкую полосу 3600–3100 $см^{-1}$ (валентные колебания ОН-групп, вовлечённых в водородные связи), полосы 2970–2880 $см^{-1}$ (валентные колебания CH_3 и CH_2 групп), 1460 $см^{-1}$ (деформационные колебания CH_2), 1060 $см^{-1}$ (валентные колебания С–О–С простых эфирных связей) и 949 $см^{-1}$ (скелетные колебания пиранозного цикла). Самая интенсивная полоса 1150-1000 $см^{-1}$, которая отвечает валентным колебаниям С–О–С-связям, которые присутствуют как в самом пиранозном кольце, так и в гликозидных связях (мостиках) между мономерными звеньями, а также в простых эфирных связях. Кроме того, сюда же попадают валентные колебания связей С–ОН. Таким образом, полоса 1150-1000 $см^{-1}$ является суперпозицией (наложением) всех этих колебаний.

Для решения поставленных задач нами были выбраны полоса 1373 $см^{-1}$ для метоксильной и полоса 1312 $см^{-1}$ для гидроксиэтоксильной групп. На рисунке 1 приведены ИК спектры в диапазоне от 410 до 1800 $см^{-1}$.

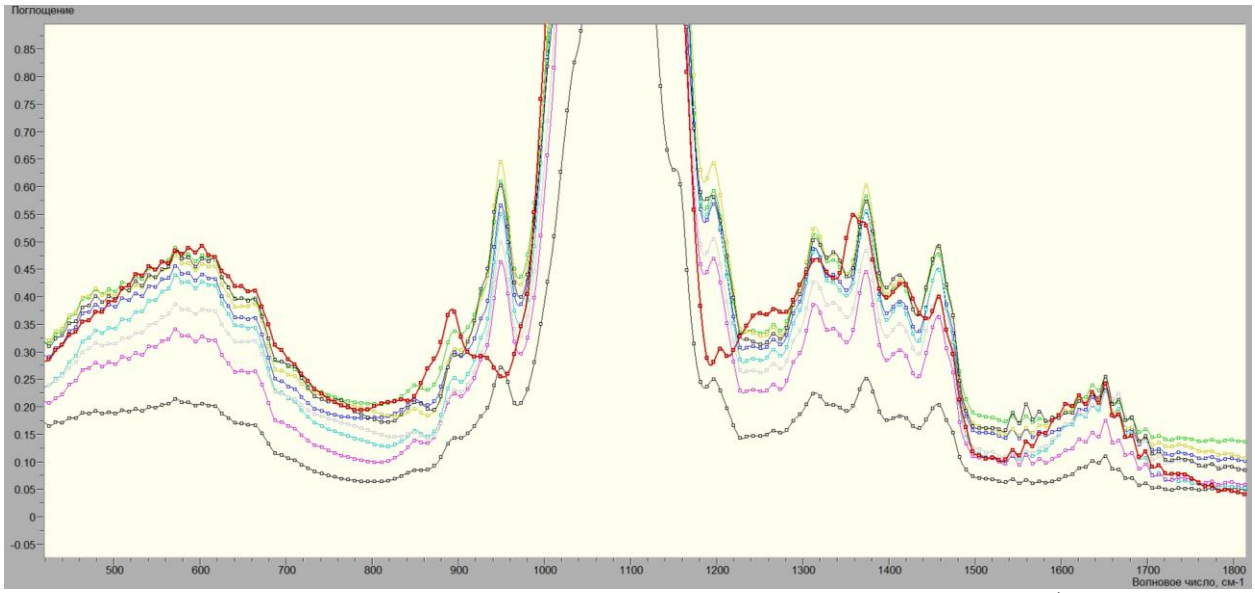


Рис. 1. ИК спектры образцов ГЭМЦ 1-9 в диапазоне от 410 до 1800 $см^{-1}$.

В таблице 2 приведены рассчитанные спектральные параметры.

Таблица 2. Относительные интенсивности характеристических полос в ИК-спектрах ГЭМЦ и содержание функциональных групп по данным ЯМР ^{13}C спектроскопии

№ образца ГЭМЦ	Относительная интенсивность полосы 1373 см$^{-1}$			Относительная интенсивность полосы 1312 см$^{-1}$		
	$\frac{D_{1373}}{D_{949}}$	$\frac{D_{1373}}{D_{1650}}$	Содержание метокси-групп (ЯМР ^{13}C), %	$\frac{D_{1312}}{D_{949}}$	$\frac{D_{1312}}{D_{1650}}$	Содержание гидроксиэтокси-групп (ЯМР ^{13}C), %
1	0,976	2,266	26,0	0,826	2,021	8,2
2	0,925	2,202	24,6	0,720	1,932	5,4
3	0,987	2,301	27,1	0,892	2,276	12,1
4	0,918	2,155	23,5	0,863	2,050	11,3
5	0,930	2,055	24,6	0,816	2,015	7,8
6	0,930	2,105	24,6	0,833	2,107	9,5
7	0,991	2,434	27,1	0,792	1,951	5,4
8	0,912	2,063	23,5	0,856	2,192	11,3
9	0,942	2,215	24,6	0,835	2,149	10,1

Для установления количественных зависимостей использовали классический регрессионный анализ. Предикторы – относительные интенсивности полосы 1373 см$^{-1}$ (деформационные колебания CH_3, метокси-группы), нормированные на полосу 949 см$^{-1}$ (скелетные колебания) или 1650 см$^{-1}$ (адсорбированная вода). Нормировка компенсирует различия в толщине плёнки. В качестве референсных значений выступали данные о содержании заместителей, полученные методом ЯМР ^{13}C спектроскопии [3].

Нами были получены линейные регрессионные модели, описывающие зависимости содержания заместителей (вес. %) от относительных интенсивностей полос 1373 см$^{-1}$ и 1312 см$^{-1}$.

Линейная регрессионная модель 1, описывающая зависимость содержания метокси-групп (Y, %) от относительной интенсивности полосы поглощения 1373 см$^{-1}$ с нормировкой на полосу 949 см$^{-1}$ ($X = D_{1373}/D_{949}$) имеет следующий вид: $Y = 43{,}47 \cdot X - 16{,}04$. Коэффициент детерминации $R^2 = 0{,}9515$, а среднеквадратичная ошибка предсказания RMSE = 0,284 %, таким образом, можно говорить о том, что модель линейной регрессии демонстрирует отличное качество подгонки и низкую ошибку предсказания, что позволяет использовать её для оценки содержания метокси-групп по данным ИК-спектроскопии.

Аналогичная регрессионная модель 2, отличающаяся нормированием полосы поглощения 1373 см$^{-1}$ на полосу 1650 см$^{-1}$ ($X = D_{1373}/D_{1650}$) имеет следующий вид: $Y = 4{,}38 + 9{,}40 \cdot X$. Коэффициент детерминации для этой

модели R^2 = 0,714 и среднеквадратичная ошибка предсказания RMSE = 0,689 %.

Линейная регрессионная модель 3, описывающая зависимость содержания гидроксиэтокси-групп (Y, %) от относительной интенсивности полосы поглощения 1312 $см^{-1}$ с нормировкой на полосу 949 $см^{-1}$ ($X = D_{1312}/D_{949}$) имеет следующий вид: $Y = 46,15 \cdot X - 29,11$. Коэффициент детерминации данной модели R^2 = 0,825, а среднеквадратичная ошибка предсказания RMSE = 0,98 %.

Аналогичная регрессионная модель 4, отличающаяся нормированием полосы поглощения 1312 $см^{-1}$ на полосу 1650 $см^{-1}$ ($X = D_{1312}/D_{1650}$) имеет следующий вид: $Y = -31,28 + 19,40 \cdot X$. Коэффициент детерминации для этой модели R^2 = 0,785 и среднеквадратичная ошибка предсказания RMSE = 1,09 %.

Таким образом, лучшей является модель 1 для метокси-групп, а для гидроксиэтокси-групп лучше модель 3 (нормировка в обоих моделях на полосу 949 $см^{-1}$).

Предложенные ИК-спектроскопическая методика позволяет существенно сократить время и стоимость анализа по сравнению с ЯМР ^{13}C или ГЖХ, сохраняя достаточную точность для рутинного входного контроля сырья при производстве строительных смесей, фармацевтических и пищевых композиций.

Литература

1. Wüstenberg, T. Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications / T. Wüstenberg. – Wiley-VCH, 2022. – 560 p. – DOI 10.1002/9783527682935.

2. Arca, H. C. Pharmaceutical applications of cellulose ethers and cellulose ether esters / Arca H.C., Mosquera-Giraldo L.I., Bi V., Xu D., Taylor L.S., Edgar K.J. // Biomacromolecules. – 2018. – Vol. 19, № 7. – P. 2351–2376.

3. Kostryukov, S.G. Hydrolysis of hydroxyethyl methylcellulose with perchloric acid and determination of chemical structure via ^{13}C NMR spectroscopy / S.G. Kostryukov, P.S. Petrov, V.A. Kalyazin, W. Ullah, V.S. Tezikova, A.A. Odnopolov, Y.Y. Masterova, D.H.K. Alalwan // Cellulose Chemistry and Technology. – 2020. – Vol. 54, № 5-6. – P. 439–450. – DOI 10.35812/CelluloseChemTechnol.2020.54.45.

4. Fan, M. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres / M. Fan, D. Dai, B. Huang // Fourier Transform - Materials Analysis. – InTech, 2021. – P. 45–68. – DOI 10.5772/35482.

УДК 661.74

Ароматизаторы на основе сложных эфиров и их применение в пищевой промышленности

Филиппская Д.Д., студентка 2 курса бакалавриата, Сибирцева И.А., Ищенко А.В., канд. хим. наук

ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского», Донецк

E-mail: isibirceva_chim_66@mail.ru

Сложные эфиры – это органические вещества, получаемые при взаимодействии карбоновых кислот и спиртов, часто обладают узнаваемыми запахами, способными вызывать приятные ощущения. Их ароматы – это настоящая палитра природы, где каждый эфир раскрывает свою уникальную ноту. От нежных цветочных оттенков до насыщенных фруктовых аккордов, эти соединения играют ключевую роль в парфюмерии и пищевой промышленности, создавая те неповторимые букеты, которые мы так ценим.

В статье рассматриваются химическая природа, свойства и технологические преимущества ароматизаторов на основе сложных эфиров, широко применяемых в пищевой промышленности для формирования и коррекции органолептических характеристик продукции. Освещены особенности получения пищевых эфиров химическими и биотехнологическими методами, требования к их безопасности и качеству, а также современные тенденции развития рынка пищевых ароматизаторов. Показано, что сложные эфиры являются ключевыми компонентами вкусо-ароматических композиций благодаря высокой летучести, специфичности аромата и стабильности в технологических процессах.

Одним из важнейших факторов, определяющих конкурентоспособность пищевой продукции, являются её органолептические свойства, прежде всего вкус и аромат. В процессе переработки сырья, хранения, пастеризации и других технологических воздействий естественный аромат компонентов частично или полностью утрачивается. В связи с этим возрастает значимость применения пищевых ароматизаторов, среди которых особую роль занимают сложные эфиры – летучие органические соединения, формирующие основу большинства фруктовых и цветочных ароматов.

С химической точки зрения сложные эфиры представляют собой продукты этерификации спиртов и карбоновых кислот, что отражается в общей формуле RCOOR′. Низшие алкиловые эфиры характеризуются высокой парциальной летучестью и способностью взаимодействовать с рецепторным аппаратом человека, формируя узнаваемые пищевые ароматы. Так, ацетат изоамиловый ассоциируется с ароматом банана, этилбутаноат –

ананаса, этилгексаноат – яблока, а метилсалицилат обладает мятно-ягодным запахом. Структурные особенности молекулы эфира, такие как длина углеродной цепи и её разветвлённость, определяют характер восприятия аромата, его интенсивность и тональность.

В современном производстве применяются два принципиально различных подхода к получению пищевых ароматизаторов: химический синтез и биотрансформация природного сырья. Химический способ основан на кислотно-каталитической этерификации и остаётся наиболее экономически выгодным, обеспечивая массовый выпуск продукции. Вместе с тем ужесточение требований к экологической безопасности создаёт стимул для внедрения биотехнологических методов, включающих ферментативный синтез с использованием липаз, а также микробиологические процессы. Такие ароматизаторы могут классифицироваться как «натуральные», что обуславливает высокую востребованность этого направления на рынке.

Сложные эфиры широко внедрены в производство напитков, кондитерских изделий, мороженого, йогуртов, хлебобулочной продукции, быстрозамороженных продуктов, пищевых концентратов и функционального питания. Они выполняют не только роль усилителей пищевой привлекательности, но и компенсируют потерю естественного аромата, стабилизируют вкусовой профиль в течение всего срока годности. Их использование регламентируется международными нормативами, в числе которых GRAS и европейские стандарты по пищевым ароматизаторам, включающие строгие требования по токсикологической безопасности и степени очистки.

Особый интерес представляют современные технологии стабилизации летучих соединений, поскольку высокая испаряемость эфиров может приводить к их потерям в термолабильных продуктах. Внедрение микрокапсулирования в полисахаридных и белковых структурах значительно повышает устойчивость ароматизаторов к нагреву, окислению и взаимодействию с ингредиентами пищевых систем. Это создаёт основу для расширения применения сложных эфиров в продуктах с интенсивной тепловой обработкой.

Анализ рынка показывает устойчивую тенденцию роста спроса на натуральные ароматизаторы, полученные из растительного сырья, а также на комбинированные вкусо-ароматические композиции, имитирующие сложные сенсорные профили натуральных продуктов. Учитывая развитие аналитических методов – газовой хроматографии и масс-спектрометрии – сформировалась возможность точного воспроизведения аромата натуральных фруктов и ягод посредством подбора оптимального сочетания эфиров и сопутствующих летучих компонентов.

Ароматизаторы на основе сложных эфиров представляют собой важную группу пищевых добавок, обеспечивающих привлекательный вкус

и аромат широкого ассортимента продуктов. Благодаря выраженным органолептическим характеристикам, доступности производства и безопасности, сложные эфиры остаются ведущими компонентами вкусо-ароматических композиций. Перспективы развития связаны с биотехнологическими методами синтеза, совершенствованием контроля качества и повышением доли натуральных компонентов в составе пищевых ароматизаторов. Значительный научный интерес вызывает расширение сырьевой базы для получения эфиров путём ферментативных и микробиологических процессов, что способствует снижению себестоимости и экологической нагрузки. Одновременно усиливается внимание к токсикологическим аспектам использования ароматизаторов, необходимости изучения их поведения в различных пищевых системах и влияния на потребительское восприятие. Инновации в области стабилизации летучих соединений, включая микрокапсулирование и использование функциональных носителей, обеспечат повышение устойчивости эфиров к нагреву, окислительным процессам и взаимодействию с ингредиентами продуктов. Ароматизаторы на основе сложных эфиров сохраняют высокую стратегическую значимость для пищевой промышленности, а развитие научных подходов к их получению, анализу и применению позволит расширить возможности создания продуктов с улучшенными сенсорными свойствами, отвечающих современным требованиям качества, безопасности и потребительских ожиданий.

Литература

1. Бобылев В.Г., Суркова А.И. Пищевые ароматизаторы: классификация, свойства и применение. – М.: Пищевая промышленность, 2020. – 256 с.
2. Карпов С.А. Технология производства и использования пищевых эссенций и ароматизаторов. – СПб.: ГИОРД, 2018. – 312 с.
3. Кочеткова А.А., Несветайло О.Ю. Пищевые добавки: безопасность и контроль качества. – М.: КолосС, 2019. – 344 с.
4. Шобер С.Е. Органическая химия ароматических и ароматизирующих веществ. – М.: Академия, 2021. – 228 с.
5. Гершкович А.И., Плотников В.Г. Биотехнологические методы синтеза сложных эфиров для пищевой промышленности // Пищевая наука и технологии. – 2022. – №4. – С. 15–23.
6. Смирнов А.В. Микрокапсулирование ароматических веществ: современные подходы и перспективы применения // Вопросы питания. – 2021. – Т. 90, №6. – С. 95–103.
7. Тарасов Д.М. Стабильность пищевых ароматизаторов и методы её повышения // Химия и технология пищевых продуктов. – 2023. – Т. 47, №2. – С. 42–51.

УДК 547.77+547.898

Построение макроциклических азотсодержащих систем на основе кетокислот гетероциклов

Харанеко А.О.,[1] канд. хим. наук, Харанеко О.И.,[2] канд. хим. наук

[1]Научно-исследовательский институт физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

E-mail:antonhar08@rambler.ru

[2]ФГБНУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", ул. Р. Люксембург 70, Донецк, 283048 Россия

Ранее мы показали, что гетарены с двумя карбонилсодержащими группами в соседних положениях дают гидразинопроизводные, склонные к внутримолекулярным циклизациям с замыканием диазепинового или триазепинового гетерокольца. Пример такого синтеза представлен на рис.1

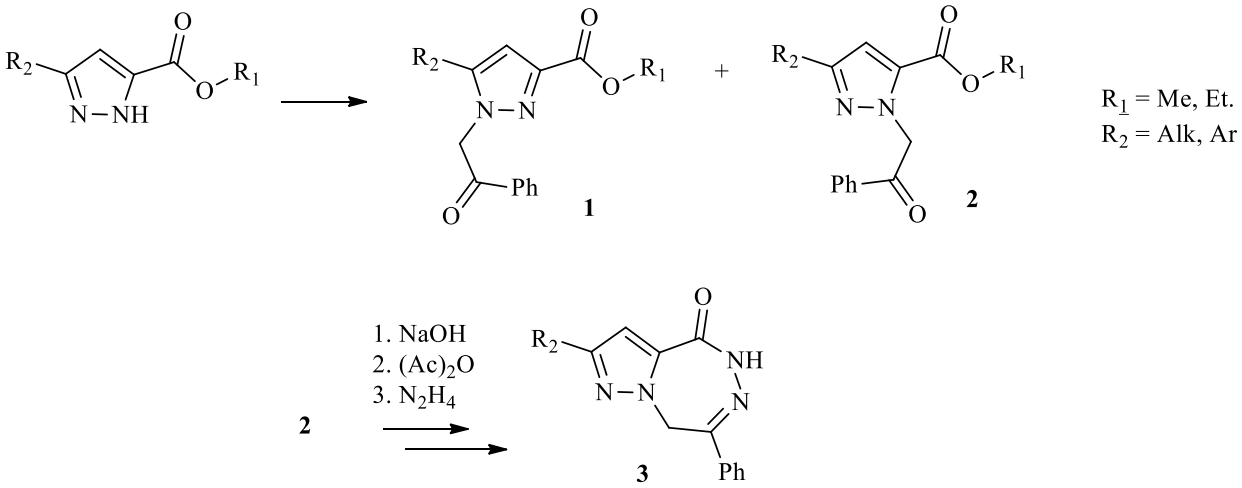


Рис. 1. Пример синтеза пиразоло[5,1-*d*][1,2,5]триазепин-4-она

В реакции дикарбонильных производных гетероаренов с не соседним расположением карбонилсодержащих заместителей (например, соединение **1**) в аналогичных условиях такая внутримолекулярная реакция с образованием аннелированных семичленных азациклов не реализуется, вероятно, в связи с тем, что такой путь реакции привел бы к образованию стерически сильно напряженных продуктов циклизации с пониженной ароматичностью их гетареновых циклов.

Можно было предположить, что удлинение линкера между карбонильными центрами дикарбонильных производных гетероаренов с не соседним расположением карбонилсодержащих заместителей приведет к образованию восьмичленных циклов. Однако такие продукты нами обнаружены не были.

Мы нашли, что реакция пиразола **1** с не соседним 1,3-расположением двух карбонилсодержащих групп с избытком гидразингидрата в кипящем метаноле приводит к образованию гидразоногидразида **4**. При кипячении **4** в ледяной MeCOOH образуется трудно растворимый в этой кислоте и в метаноле кристаллический продукт **5** – производное ранее неизвестной, состоящей из двух гидразоногидразидных фрагментов, макроциклической системы – 1,4,5,10,13,14,19,20-октаазатрицикло[14.2.1.1^{7,10}]икоса-3,7(20),8,12,16(19),17-гексаен-6,15-диона (рисунок 2).

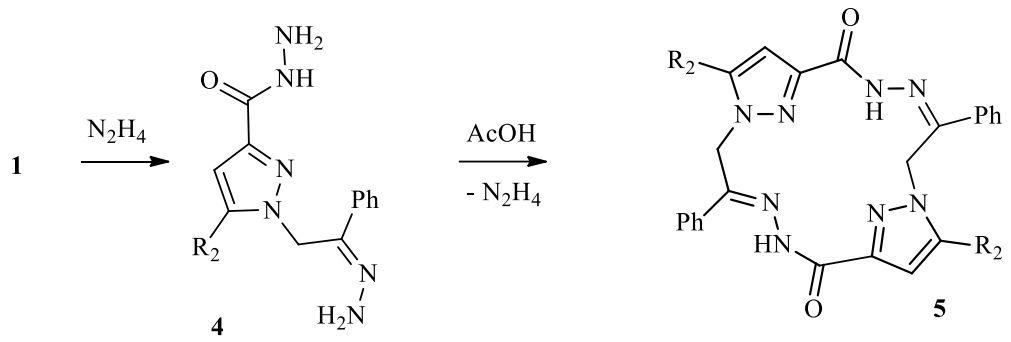


Рис. 2. Циклоконденсация (Z)-1-(2-гидразино-2-фенилэтил)-5-R_2-1*H*-пиразол-3-карбогидразида **1**

Структура соединения **5** доказана методами ЯМР, РСА, масс-спектрометрии.

Таким образом, кетоэфир **1** является удобным исходным соединением для эффективного построения 18-членной N-макроциклической системы состоящей из двух одинаковых пиразолоилгидразоновых фрагментов, соединенных через положения 1,3 пиразольных циклов по типу «голова к хвосту».

Макроциклы на основе ацилгидразонов имеют большую значимость для химии, биологии и медицины макроциклических соединений. Это определяется их свойствами как лигандов для получения металлокомплексов и для различного рода важных биомишеней. Наличие в структуре макроциклов ацилгидразонных фрагментов делает возможным их модификацию фармакофорными группами. Макроциклы на основе пиразолов привлекают внимание как потенциальные антибактериальные и противоопухолевые агенты, для создания катализаторов, молекулярных рецепторов и нанорецепторов и др.

В работе также получены и охарактеризованы макроциклы на основе других производных пиразола, карбазола.

Пиразол **7** в отличие от N-фенацилированного пиразола **1** является ацилированным по C(4) пиразольного ядра. Его гидразинолиз в зависимости от количества взятого гидразингидрата может приводить к 2-(4-ацетил-3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)ацетогидразиду **8** или к 2-{4-[(1E,*Z*)-этангидазоноил]-3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил}ацетогидразиду **9** (рис. 3).

Кипячение пиразолов **8** или **9** в AcOH не привело к макроциклической системе **10**. Нагревание пиразола **8** до 190°С так же, как и его кипячение в AcOH, даёт некристаллизующиеся смолы.

Однако нагревание пиразола **9** до 190°С в течение часа приводит к макроциклической системе 6,8,15,17,19,20-гексаметил-1,4,5,9,10,13,14,18-октаазатрицикло[14.2.1.1^{7,10}]икоса-5,7(20),8,14,16(19),17-гексаен-3,12-диону **10** с 50% выходом (рис. 3).

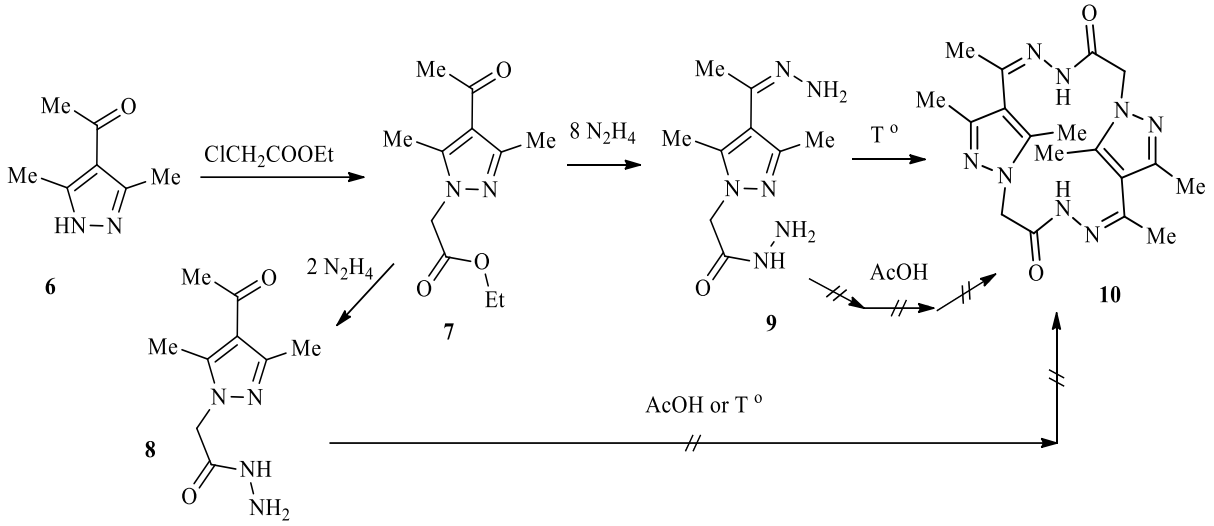


Рис. 3. Циклоконденсация этил 2-(4-ацетил-3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)ацетата

Ранее на примере пиразола **11**, имеющего три карбонилсодержащих заместителя, нами была показана возможность его трансформации по пути внутримолекулярной циклизации с образованием триазепинона **13** (рис. 4). Вовлечь пиразол **11** в реакцию макроциклического синтеза нам не удалось.

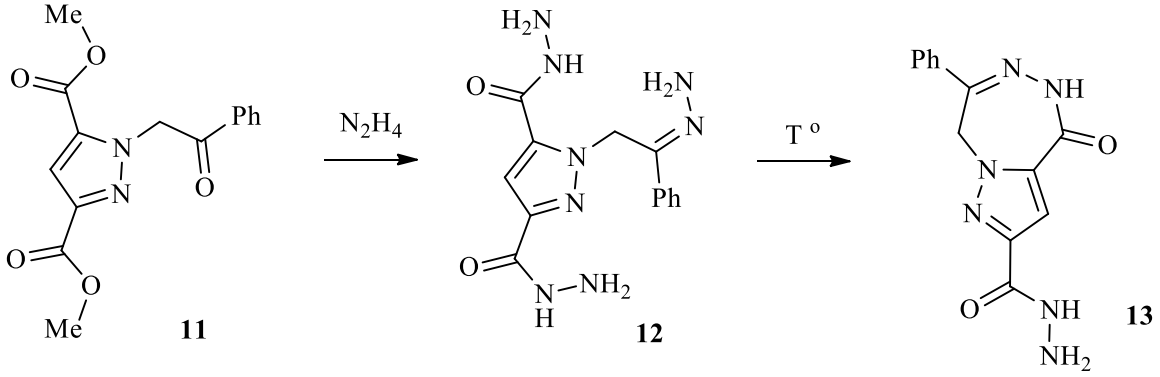


Рис. 4. Реакция циклизации пиразола **12**

На рис. 5 представлена реакция синтеза ацилгидразонного макроцикла с ядрами карбазола в цикле.

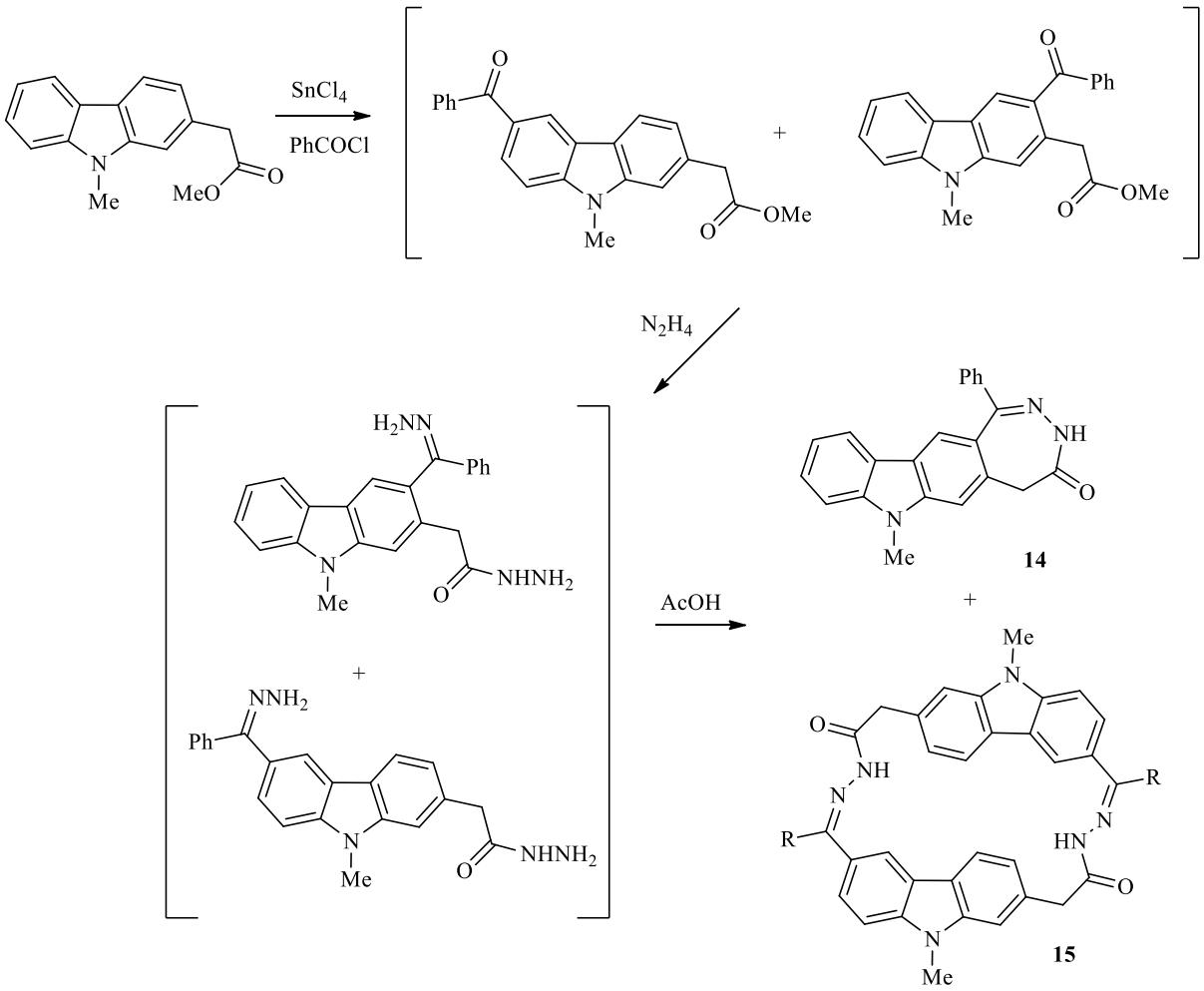


Рис. 5. Синтез карбазолодиазепина и макроцикла

В силу низкой растворимости в органических растворителях макроцикла **15** он легко был отделён от диазепинона **14**.

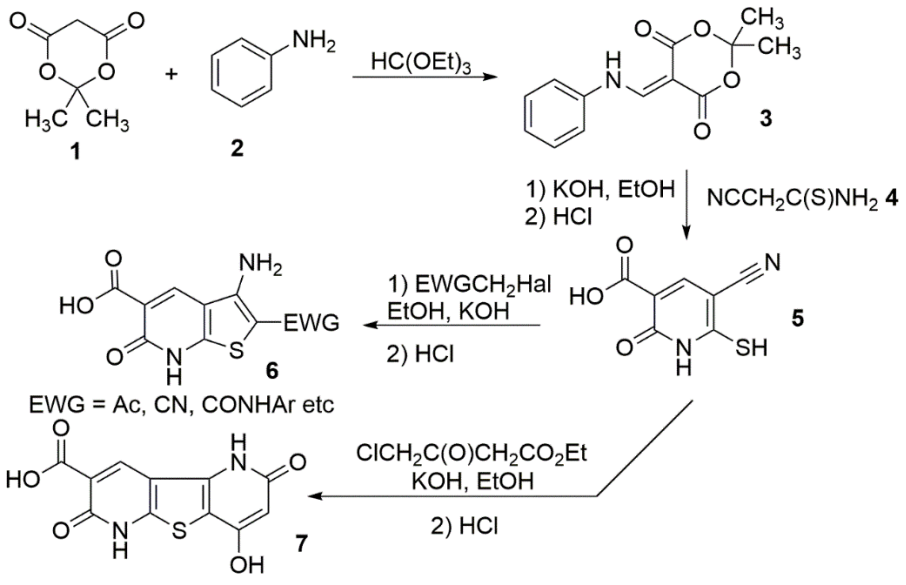
Таким образом, гидразиногидразоновые структуры карбазола и пиразольных соединений посредством реакции бимолекулярной циклоконденсации могут быть трансформированы в макроциклические структуры.

УДК 547.825

Реакции гетероциклизации на основе цианотиоацетамида и аминометилиденовых производных кислоты Мельдрума

Хомякова А. Ю., Русских А. А., Доценко В. В., д-р хим. наук
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия
E-mail: anutka.homyakova@gmail.com

Известно, что производные никотиновой кислоты (пиридин-3-карбоновой) проявляют широкий спектр биологической активности. Синтез одного из таких соединений осуществлен нами по следующей схеме: из кислоты Мельдрума **1** и незамещенного анилина **2** с использованием триэтилортоформиата в качестве растворителя и реагента получен интермедиат **3** (2,2-диметил-5-фениламинометилен-1,3-диоксан-4,6-дион). Далее, при взаимодействии соединения **3** с цианотиоацетамидом **4** в этаноле в щелочной среде (KOH) с последующим подкислением был выделен продукт **5** – производное 2-оксоникотиновой кислоты. На завершающем этапе проводится алкилирование соединения **5** алкилгалогенидами, имеющими электроноакцепторную группу (EWG), что приводит к образованию продуктов циклизации по Торпу-Циглеру – тиено[2,3-b]пиридинов **6**, без возможности выделения промежуточно образующихся продуктов S-алкилирования. При введении в реакцию γ-хлорацетоуксусного эфира в качестве финального продукта каскадной циклизации получен дипиридотиофен **7** с невысоким выходом. Нами проведен расчет параметров биологической активности *in silico* и молекулярный докинг, которые показали перспективность использования полученных соединений в качестве регуляторов активности широкого круга белковых мишеней.



УДК 544.03

Исследование взаимной растворимости в системе «эпоксидная смола – изопропиловый спирт»

Шавшина А.Н., Афанасьев В.В., Пересадченко А.Н., Алехов Ю.А.
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», Донецк, Россия
E-mail: laboratoriaotskm@mail.ru

Магнитно-абразивная обработка (МАО) была изобретена в прошлом веке как один из вариантов абразивной обработки. Отличительной особенностью МАО является то, что в качестве абразивного инструмента используется свободно скоординированный коллектив частиц порошка, обладающих одновременно абразивными и магнитными свойствами. Способность магнитного поля воздействовать на ферромагнитные тела с силой, достаточной для абразивного резания, позволила создать такой процесс абразивной обработки, при котором под действием магнитного поля и взаимного движения поверхности детали и массы порошка создаются условия механического резания непосредственно в зоне обработки без каких-либо промежуточных механизмов. МАО дает возможность не только интенсифицировать и автоматизировать весь процесс обработки, но и существенно повысить уровень качества и износостойкость изделия благодаря мягкому и непрерывному воздействию абразивной массы на его поверхность.

Одним из многообразных композиционных материалов, применяемых для финишной обработки деталей машин и инструментов. является композиционный магнитно-абразивный порошок (КМАП). Основа КМАП представляет собой ферромагнитное ядро, на поверхности которого связующим материалом закреплены абразивные частицы. Одной из важнейших характеристик КМАП, определяющей эффективность магнитно-абразивной обработки, является стойкость к изнашиванию во время эксплуатации, которая в значительной степени зависит от свойств связующего материала [1].

Связующий материал должен обладать хорошими адгезионными свойствами как к магнитной матрице, так и к абразиву; высоким уровнем прочности, твердости, термостойкости, а также химической стойкости к охлаждающей жидкости**.** В качестве связующего материала наиболее широкое применение получили термопластичные полимеры и термореактивные смолы [2].

Для синтеза КМАП использовали эпоксидную смолу марки ЭД 20, обладающую оптимальной, с точки зрения простоты технологии изготовления таких композитов, вязкостью и временем желатинизации. (табл.1).

Таблица 1 - Физико-химические свойства эпоксидной смолы ЭД 20 [3]

Наименование	Уровень
Динамическая вязкость, Па х с, при (25±0,1) ºС	8–12
Время желатинизации, ч, не менее	1,5

На рисунке 1 схематично отражена взаимосвязь структуры и свойств эпоксидных смол (ЭС).

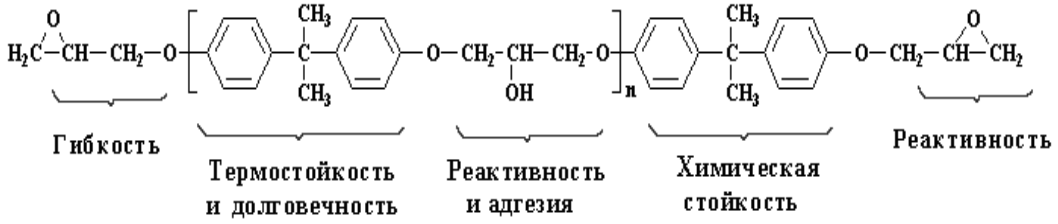


Рис. 1. Структура и свойства эпоксидных смол [2]

В качестве отвердителя для эпоксидной смолы наиболее подходящим является полиэтиленполиаминполиэфирамид (ПЭПА) - классический отвердитель, содержащий наибольшее количество аминогрупп, вступающих в реакцию полимеризации.

При получении КМАП, обладающих развитой поверхностью, необходимо нанести на большую поверхность очень тонкий слой эпоксидной смолы, однако, из-за ее высокой вязкости, возникает необходимость разбавить эпоксидную смолу растворителем. После испарения растворителя образуется достаточно тонкий слой эпоксидной смолы на поверхности материала-носителя.

Для разбавления эпоксидной смолы используются растворители, которые снижают её вязкость, улучшают текучесть. Выбор растворителя зависит от конкретных задач, типа смолы, условий работы и доступности.

Растворители принято классифицировать по растворяющей способности на полярные и неполярные. Одним из физических свойств полярности является дипольный момент молекулы растворителя, являющийся суммой дипольных моментов отдельных связей молекулы, поэтому симметричные растворители (четырёххлористый углерод, бензол) имеют нулевой дипольный момент. Менее симметричные молекулы с полярными связями (спирты, сложные эфиры) имеют более высокий дипольный момент (1,6–1,9 Д); гликоли и кетоны имеют ещё более высокий дипольный момент (2,3–2,9 Д) [3].

В работе использовали два типа растворителя: диметилкетон и изопропиловый спирт в разных соотношениях, оптимальных для изготовления КМАП. Взаимная растворимость в системе «диметилкетон–ЭД 20» практически неограниченная в положительном интервале температур, а данные о взаимной растворимости ЭД 20 - ИПС отсутствуют.

В настоящей работе проведено исследование растворимости системы «ЭД 20 – ИПС» методом Алексеева. Данный способ позволяет определить зависимость взаимной растворимости жидкостей от температуры, используется для изучения систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, где две жидкости образуют раствор в определенной области концентраций и температур, а при иных условиях система расслаивается на два разных слоя [4].

Опыт проводили в пробирке с притертой пробкой, содержащей смесь ЭД 20 и ИПС в разных соотношениях. Пробирку погружали в водяную баню. Температуру в бане с помощью термостата медленно повышали со скоростью 1 ºС в мин. Пробирку непрерывно встряхивали в водяной бане и постоянно наблюдали за смесью. Отмечали температуру, при которой смесь становится прозрачной (однофазной, гомогенной). После этого баню с водой медленно охлаждали, отмечали температуру, при которой смесь становится мутной (двухфазной, гетерогенной). Температура гомогенизации и температура гетерогенизации различались примерно на один градус. С каждой смесью опыт проводили три раза и определяли три температуры гомогенизациии и три температуры гетерогенизации. Для построения диаграммы растворимости брали среднюю из шести значений температуры, полученных в опыте.

По результатам опытов построили диаграмму взаимной растворимости в системе ЭД20 – ИПС, представленную на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что линия расслоения akb разделяет два фазовых поля: вне кривой поле 1 - поле гомогенной бивариантной системы и внутри кривой поле 2 - поле гетерогенной моновариантной системы, состоящих из двух сопряженных фаз. Составы сопряженных растворов можно определить с помощью коннод по точкам пересечения их с линией расслоения. При температуре T_1, T_2 конноды pq и nm показывают, что сопряженные растворы имеют составы p` и q`, и m` и n`, соответственно. По мере повышения температуры составы сопряженных фаз все более сближаются друг с другом, и когда фигуративная точка достигает линии расслоения при температуре T_3, они становятся одинаковыми. При этом система становится гомогенной (происходит гомогенизация), так как выше этой температуры наступает полное смешивание компонентов. Температура T_3 (≈50 ºС) является критической температурой гомогенизации.



Рис. 2. Диаграмма взаимной растворимости ЭД 20 и ИПС

В результате проведенных исследований построена диаграмма взаимной растворимости ЭД 20 и ИПС, позволяющая синтезировать КМАП оптимального состава с экстремальным уровнем эксплуатационных свойств.

Литература

1. Полищук, В.С. Модельные порошки-инструменты для магнитно-абразивной обработки сталей, твердых сплавов и цветных металлов: монография / В.С. Полищук, Ю.А. Алехов, А. Н. Пересадченко. – Донецк : Издательство ИП Ильина Н.Б., 2023. – 208 с. – ISBN: 978-5-6050172-2-6.

2. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов / М.К. Сокольская, А.С. Колосова, И.А. Виткалова [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2017 – № 10–2. – С. 290–295.

3. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А., Дипольные моменты в органической химии. Л., 1968;

4. Воробьев, А. Эпоксидные смолы / А. Воробьев // Компоненты и технологии. – 2003. – № 8. – С. 170-173.

УДК 547.75 : 547.816 : 547.854

Новые молекулярные гибриды индолин-2-она и пирано[3,2-b]пирана: синтез через функционализацию α-тиоцианатоацетофенона и хлоркойевой кислоты

Шраменко В.В.[1], Беспалов А. В.[1], канд. хим. наук, доц.,
Доценко В.В.[1-3], д-р хим. наук, доц.
[1]ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, кафедра органической химии и технологий, Краснодар, Россия
[2]ФГАОУ ВО Северо-Кавказский федеральный университет, кафедра органической химии, Ставрополь, Россия
[3]ФГБОУ ВО Луганский государственный университет имени Владимира Даля, лаборатория «Химэкс», Луганск, Россия
E-mail: vladislava.19991211@gmail.com

Производные пирано[3,2-b]пирана относятся к классу кислородсодержащих гетероциклов, проявляющих широкий спектр биологической активности, включая антибактериальную, антиоксидантную, противовоспалительную и фермент-ингибирующую. В частности, 2-амино-4-арил-8-оксо-4,8-дигидропирано[3,2-b]пиран-3-карбонитрилы и родственные структуры эффективно ингибируют α-глюкозидазу, что делает их перспективными для разработки средств лечения сахарного диабета II типа. С другой стороны, индолин-2-он (оксииндол) является важным фармакофором, входящим в состав многих природных алкалоидов и синтетических лекарственных препаратов. Производные индолин-2-она демонстрируют противосудорожную, анксиолитическую, антипролиферативную, антимикробную и нейропротекторную активность.

Создание гибридных (гетеродимерных) молекул, сочетающих в одной структуре фрагменты индолин-2-она и пирано[3,2-b]пирана, представляет интерес для медицинской химии. Такие мультитаргетные соединения способны одновременно воздействовать на несколько биологических мишеней, что повышает терапевтическую эффективность и снижает вероятность развития резистентности. В литературе описаны примеры успешного комбинирования пирановых и индольных систем для получения высокоактивных ингибиторов ферментов и противораковых агентов.

В рамках настоящей работы разработан многостадийный подход к синтезу ранее не описанных гетеродимеров, содержащих фрагменты индолин-2-она и 2-амино-4-арил-8-оксо-4,8-дигидропирано[3,2-b]пиран-3-карбонитрила. Ключевым промежуточным соединением является тиолат **1**, полученный путём взаимодействия α-тиоцианатоацетофенона с изатином в присутствии органического основания.

α-Тиоцианатоацетофенон был синтезирован нуклеофильным замещением атома брома в фенацилбромиде под действием тиоцианата калия в этаноле при комнатной температуре с выходом 88-93 %. Реакция тиоцианатоацетофенона с изатином в этилацетате в присутствии избытка триэтиламина при 50–60 °C в течение 4–6 ч приводит к образованию тиолата **1** с выходом до 86 %.

Далее тиолат 1 подвергали S-алкилированию хлоркойевой кислотой в ДМФА, что позволило получить гетеродимер **2**, содержащий остатки койевой кислоты и индолин-2-она, с выходами 78–84 %. Соединение **2** вводили в реакцию трёхкомпонентной конденсации с ароматическими альдегидами и малононитрилом в присутствии основания (морфолин или триэтиламин, этанол, кипячение 2–4 ч). Эта стадия протекает как домино-процесс: сначала происходит конденсация Кнёвенагеля альдегида с малононитрилом с образованием арилиденмалононитрила (акцептора Михаэля), затем следует внутримолекулярная циклизация с участием енольной формы койевой кислоты и тиоэфирного фрагмента, приводящая к целевым гетеродимерам **3** с выходами 27–42% в зависимости от природы арильного заместителя и основания.

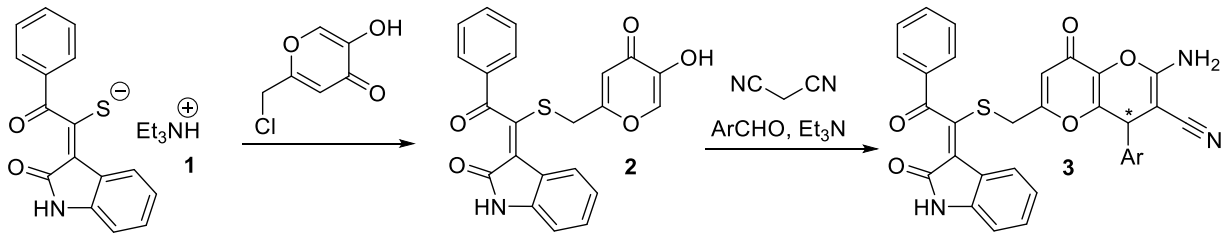


Схема 1 – Синтез целевых 4,8-дигидропирано[3,2-b]пиран-3-карбонитрилов **3**

Полученные соединения **3** представляют собой рацематы благодаря возникновению нового хирального центра в положении 4 пиранового цикла. Синтезированные гетеродимеры **3** сочетают в себе два фармакофорных фрагмента и представляют интерес для дальнейшего биологического скрининга в качестве потенциальных ингибиторов ключевых ферментов (α-глюкозидаза, тирозинкиназы), антиоксидантов, а также регуляторов апоптоза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-23-01099.

Секция «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

УДК 547.821.3

Синтез, термическая стабильность и квантово-химические расчеты N-алкилпиридиниевых дибромдихлоркадматных ионных жидкостей

Арефьев А.А.
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия
E-mail: superzuckermann2000@gmail.com

Металлатные ионные жидкости (ИЖ) находят все большее применение в различных отраслях народного хозяйства благодаря их привлекательным свойствам как: нелетучесть, негорючесть, низкая токсичность, высокая термическая стабильность. Термическая стабильность задает предел температур, при котором соединение можно использовать, потому важно установить ее значение. Значения высшей занятой и низшей вырожденной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО) позволяют предсказать электрохимическую стабильность веществ.

Целью данной работы было синтезировать, изучить термическую стабильность на воздухе и вычислить значение энергий ВЗМО, НВМО и энергетической щели N-алкилпиридиниевых дибромдихлоркадматных ионных жидкостей.

Дибромдихлоркадматные ИЖ получали взаимодействием насыщенных водных растворов хлорида кадмия и соответствующего бромида N-алкилпиридиния (схема 1). Реакция протекала в течение суток при температуре кипения растворителя.

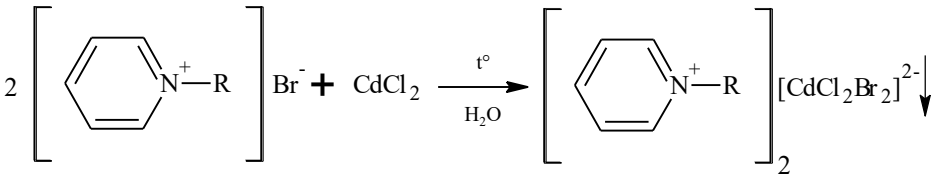


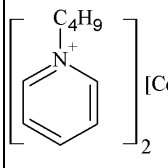
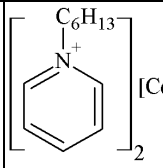
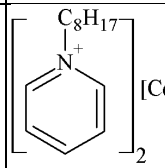
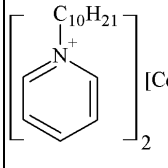
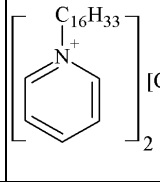
Схема 1. Получение N-алкилпиридиний дибромдихлоркадматных ИЖ (R: C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$,.$C_{16}H_{33}$)

Строение полученных соединений подтверждали методом ИК-спектроскопии. Характеристики полученных соединений приведены в таблице 1.

Для полученных соединений изучена термическая стабильность на воздухе в температурном интервале 25-600 °C. С помощью теории функционала плотности (DFT) были оптимизированы структуры полученных ИЖ, рассчитаны энергии взаимодействия катионов и аниона, а также энергии пограничных орбиталей. Для этих целей использовался функционал B97-D3M(BJ) и базис LACV3P**++, которые уже были

успешно применены для квантово-химических расчетов металлокомплексов с органическими лигандами [1].

Таблица 1. Выход, температура плавления, ИК-спектральные характеристики N-алкилпиридиний дибромдихлоркадматных ИЖ

№ п/п	Структурная формула	M, г/моль	Выход, %	$T_{плав}$, °C	Внешний вид	ИК, $см^{-1}$
1		615.6	48	86	бел. тв.	ν_{Ar}(C-H) 3056 ν_{sp^3}(C-H) 2956, 2933, 2873, 2863 ν_{Ar}(C-C, C-N^+) 1634, 1487 δ_{sp^3}(C-H) 1466, 1383 δ_{Ar}(C-H) 1178, 768, 680
2		671.7	44	>-30	бц. ж.	ν_{Ar}(C-H) 3056 ν_{sp^3}(C-H) 2955, 2929, 2858 ν_{Ar}(C-C, C-N^+) 1633, 1486 δ_{sp^3}(C-H) 1448, 1380 δ_{Ar}(C-H) 1172, 770, 682
3		727.8	62	-	бел. ам.	ν_{Ar}(C-H) 3087, 3053 ν_{sp^3}(C-H) 2955, 2924, 2854 ν_{Ar}(C-C, C-N^+) 1634, 1485 δ_{sp^3}(C-H) 1448, 1377 δ_{Ar}(C-H) 1175, 770, 685
4		783.9	76	45	бел. тв.	ν_{Ar}(C-H) 3088, 3053 ν_{sp^3}(C-H) 2955, 2923, 2853 ν_{Ar}(C-C, C-N^+) 1634, 1485 δ_{sp^3}(C-H) 1464, 1377 δ_{Ar}(C-H) 1176, 771, 684
5		952.2	64	125	бел. тв.	ν_{Ar}(C-H) 3086, 3059 ν_{sp^3}(C-H) 2952, 2916, 2849 ν_{Ar}(C-C, C-N^+) 1636, 1484 δ_{sp^3}(C-H) 1448, 1375 δ_{Ar}(C-H) 1175, 773, 684

Данные по термической стабильности и энергии взаимодействия катион-анион представлены в таблице 2, кривые потери масс приведены на рисунке 1, зависимости температур разложения и энергий взаимодействия катион-анион от длины алкильного радикала приведены на рисунке 2.

Таблица 2 Термическая стабильность и энергия взаимодействия катион-анион (рассчитано DFT) N-алкилпиридиниевых дибромдихлоркадматных ИЖ (нумерация по табл. 1)

№ п/п	$T_{разл.}$, °C	$T_{50\%}$, °C	-E, кДж/моль	m, %					
				T_{100}	T_{200}	T_{300}	T_{400}	T_{500}	T_{600}
1	308	396	1054.93	98	100	98	48	36	32
2	298	380	1050.73	98	97	91	42	34	17
3	318	400	1046.79	98	97	94	50	40	33
4	301	363	1042.85	99	99	94	35	30	26
5	317	370	1039.96	98	99	94	42	36	27

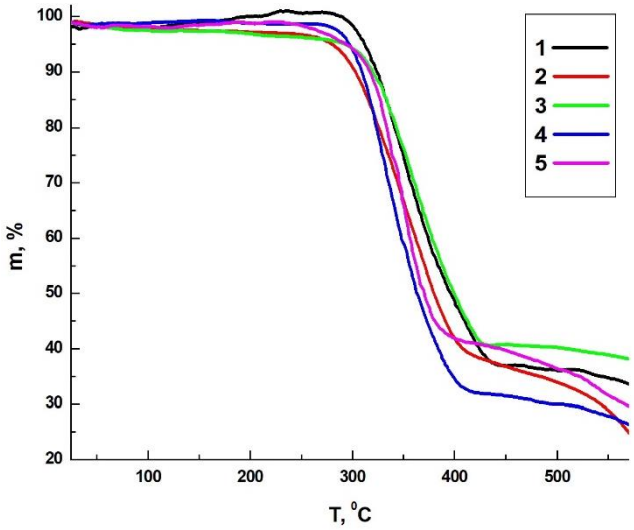


Рис. 1. Кривые потери массы галогенкадматов N-алкилпиридиния (нумерация по табл. 1)

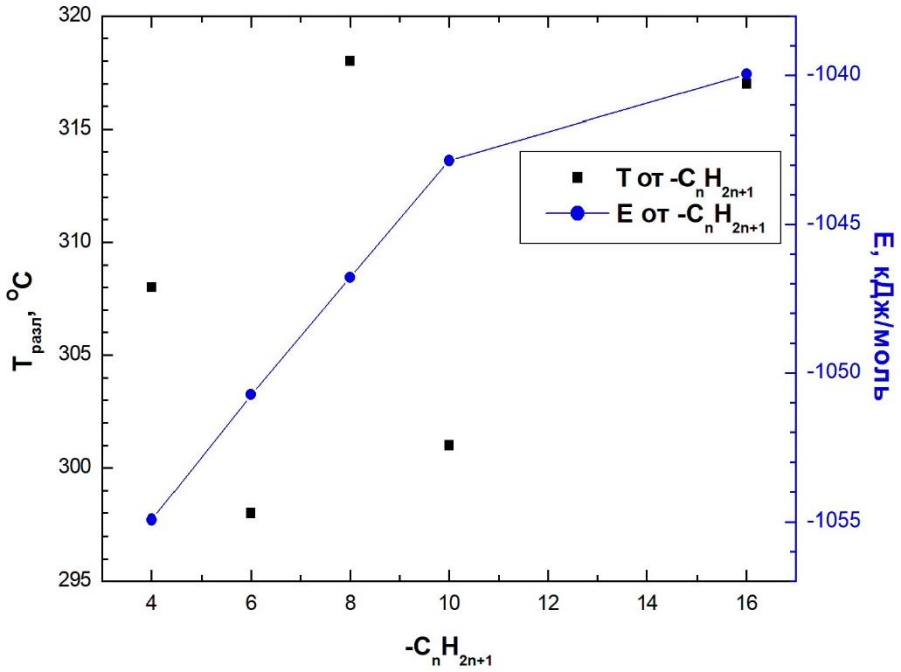


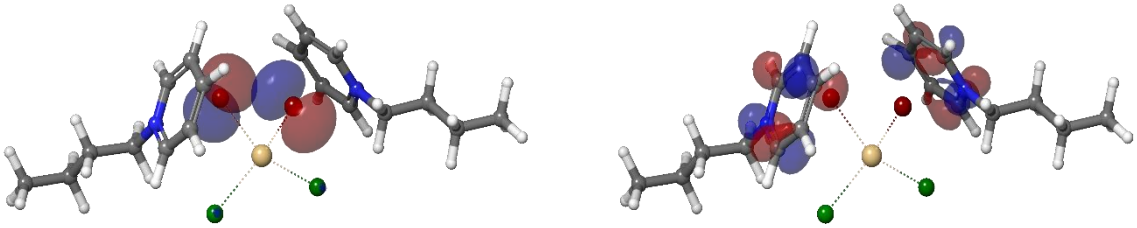
Рис. 2. Зависимости температур разложения и энергий взаимодействия катион-анион от длины алкильного радикала пиридиниевых галогенкадматных ИЖ

Все соединения термически стабильны до 295 °С, а разложение протекает в одну стадию. Четкой зависимости термической стабильности от длины алкильного заместителя не прослеживается. Стоит отметить, что ИЖ 3 и ИЖ 5 проявляют более высокую термическую стабильность по сравнению с другими изученными нами. Остаток после термической деструкции представлял собой бесцветные кристаллы, предположительно галогенида кадмия. По результатам квантово-химических расчетов с ростом длины алкильного радикала ИЖ ослабевает взаимодействие катиона с анионом. Предполагаемая корреляция энергии взаимодействия катиона и аниона с температурой разложения не наблюдается.

Рассчитанные DFT значения энергий пограничных орбиталей и энергетической щели приведены в таблице 3. В качестве примера представлены на рисунке 3 ВЗМО и НВМО ИЖ 1.

Таблица 3. Энергии пограничных орбиталей и энергетической щели N-алкилпиридиниевых дибромдихлоркадматных ИЖ (нумерация по табл. 1)

№ п/п	ВЗМО, эВ	НВМО, эВ	ΔE, эВ
1	-5.39	-2.90	2.49
2	-5.36	-2.90	2.46
3	-5.35	-2.90	2.45
4	-5.32	-2.89	2.43
5	-5.32	-2.89	2.43



а б

Рис. 3. Изображение пограничных орбиталей N-бутилпиридиний дибромдихлоркадмата: а – ВЗМО, б – НВМО (атомы: белый – H, серый – C, синий – N, зеленый – Cl, красный – Br, желтый – Cd)

Энергия НВМО расчета крайне близка для всех веществ. Для энергии ВЗМО наблюдается незначительный рост с увеличением длины радикала у соединений 1-4. Энергия для соединений 4-5 не изменяется. Энергетическая щель незначительно уменьшается с ростом длины радикала ИЖ 1-4 и далее не изменяется для 4-5. Электроны ВЗМО принадлежат p-орбитали брома в комплексном анионе. НВМО является p-сопряженной системой пиридиниевого кольца катиона.

Синтезированы N-алкилпиридиниевые дибромдихлоркадматные ИЖ, установлена их термическая стабильность на воздухе. Методом DFT оптимизирована структура данного ряда соединений, вычислены энергии взаимодействия катион-анион, пограничных орбиталей и энергетической щели.

1. Tuning of photophysical, photo- and electrochemical properties of unsymmetrical D–A_1–A_2 systems based on cymantrenyl diimides / L.N. Telegina, T.V. Strelkova, M.G. Ezernitskaya [et al] // Photochem Photobiol Sci. – 2025. – Vol. 24. – P. 1561–1573. DOI:10.1007/s43630-025-00778-9

УДК 544.723.232

Влияние состава подвижной фазы на сорбцию гидразидо-адамантановых производных хинолина в условиях ОФ ВЭЖХ

Голенко А. М., Курбатова С. В., д-р хим. наук, проф.
ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва», Самара, Россия
E-mail: andry.golenko2003@yandex.ru

Разработка эффективных хроматографических методов разделения сложных гетероциклических систем требует глубокого понимания взаимосвязи между молекулярной структурой аналита и механизмом его сорбции. Производные хинолина привлекают внимание исследователей прежде всего благодаря широкому спектру проявляемой ими биологической активности. В нашей работе в качестве объектов исследования выбраны гидразидо-адамантановые производные хинолина представляющие собой уникальный модельный объект для изучения влияния стерических и электронных факторов на удерживание в ОФ ВЭЖХ, поскольку включают жёсткий адамантановый фрагмент в положении 6 хинолинового ядра, полярную гидразидную группу в положении 4 и заместители различной химической природы в положении 2 хинолинового фрагмента. Общая формула исследованных соединений приведена на рисунке 1.

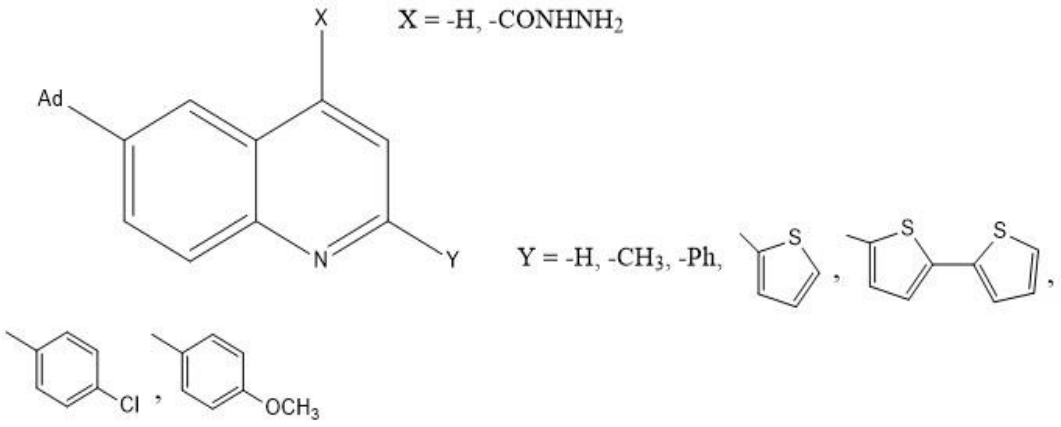


Рис. 1. Общая формула исследованных аналитов

Выбор положения 2 обусловлен его пространственной близостью к атому азота гетероцикла, что обеспечивает выраженное влияние заместителя на электронное распределение и полярные свойства молекулы, таким образом, варьирование природы заместителя в этом положении позволило оценить влияние этого фактора на сорбцию производных хинолина в условиях ВЭЖХ. Жесткий адамантановый каркас выступает в роли объемного гидрофобного центра, обеспечивающего основной вклад в дисперсионные взаимодействия с неполярной стационарной фазой, в то

время как природа варьируемых заместителей в хинолиновом ядре и наличие полярной гидразидной группы существенно модулируют электронную плотность молекулы, её дипольный момент и способность к специфическим взаимодействиям с компонентами подвижной фазы.

В работе методом обращенно-фазовой ВЭЖХ исследовано хроматографическое поведение серии таких соединений при изократическом режиме элюирования и использовании в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрил–вода в соотношениях 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2 и 9 : 1 при температуре 30 ˚C и объемной скорости потока элюента 200 мм^3/мин. Детектирование веществ проводили с помощью УФ спектрофотометра (λ = 254 нм). Адсорбент − октадецилсиликагель.

Полученные экспериментально значения фактора удерживания использованы для анализа влияния состава элюента на сорбцию исследованных соединений. Соответствующие зависимости были аппроксимированы моделями Скотта–Кучеры ($1/k = A + BX_m$) и Снайдера–Сочевинского ($lgk = a – nlgX_m$), связывающими фактор удерживания сорбатов (k) с мольной долей органического компонента в элюенте (X_m). Установлено, что обе модели вполне адекватно характеризуют зависимость удерживания исследованных соединений от состава элюента, однако, более строгая корреляция, с коэффициентом аппроксимации в пределах 0.9833 – 1, соответствует модели Снайдера–Сочевинского, что свидетельствует о возможном значительном вкладе гидрофобных взаимодействий в удерживание. Интересным фактом при этом, на наш взгляд, оказались более высокие значения коэффициента n этого уравнения. Для большинства исследованных нами соединений значения этого коэффициента лежат в диапазоне 2.5 – 3.3, то есть одна молекула исследованных сорбатов вытесняет с поверхности сорбента ~ 3 молекулы органического компонента подвижной фазы, что свидетельствует о существенном контакте молекул исследованных соединений с поверхностью сорбента Поскольку из полученных нами ранее соответствующих данных для других производных хинолина следовало, что значения n лежат в пределах 1.5 – 2.5 [1], можно предположить, что сорбция исследованных в данной работе производных хинолина реализуется с участием адамантанового фрагмента, увеличивающего площадь контакта молекул с поверхностью сорбента.

1. Капитонов А.В. Влияние строения производных пиридазино[4,5-c]хинолина и хинолина на их сорбцию на октадецилсиликагеле / А.В. Капитонов, С.А. Рыжкин, С.В. Курбатова и др. // Журн. физич. химии. – 2026. – Т. 99, № 9. – С. 1403–1410. DOI:10.7868/S3034553725090142

УДК 546.656'23'16:544.344

Фазовая диаграмма системы GdF_3 - Gd_2Se_3

Григорченко В.М.[1], Юрьев И.О.[1,2], Нестерова Н.В.[1], канд. хим. наук, доц., Андреев О. В.[1,3], д - р хим. наук, проф.

[1]ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Тюмень, Россия
[2]ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет», Курган, Россия
[3]ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: v.m.grigorchenko@utmn.ru

Фторселениды РЗЭ являются перспективными широкозонными полупроводниковыми материалами, свойства которых определяются сочетанием жёсткого F и мягкого Se анионов [1]. Свойства соединений LnSeF иттриевой подгруппы, в отличие от цериевой, практически не изучены [2]. Цель работы состоит в построении фазовой диаграммы системы GdF_3 - Gd_2Se_3.

Серию образцов (0 - 100 мол. % Gd_2Se_3) получали плавлением спрессованных смесей в графитовых тиглях в запаянных кварцевых ампулах на установке ТВЧ с последующей кристаллизацией и отжигом при 850 °С. Точки ликвидуса и солидуса определяли методом ВТА [3].

По данным РФА соединение GdSeF кристаллизуется в структурном типе (СТ) PbFCl в пространственной группе $P4/nmm$, a = 3,7577(8) Å, c = 7,0649(4) Å).

Впервые построена фазовая диаграмма системы GdF_3 - Gd_2Se_3 (рис. 1).

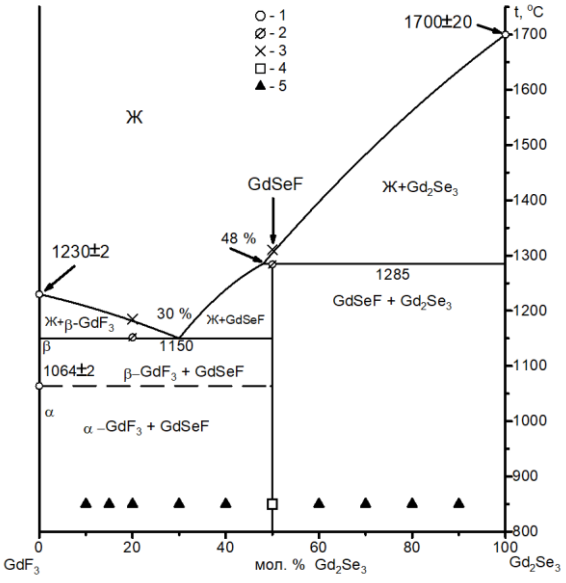


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы GdF_3 - Gd_2Se_3
Условные обозначения: 1 - данные из литературы; 2,3 - данные по ВТА; 4 - образующиеся соединение GdSeF; 5 - двухфазные образцы GdSeF

Зафиксировано 5 фазовых превращений (табл. 1): эвтектика 30 мол. % Gd_2Se_3 при 1150 °С; инконгруэнтное плавление GdSeF при 1285 °С. Данные о полиморфном переходе трифторида гадолиния и конгруэнтном плавлении фаз GdF_3 и Gd_2Se_3 взяты из исследований [4, 5].

Таблица 1. Температуры и уравнения фазовых превращений в системе GdF_3 - Gd_2Se_3

Вид фазового превращения	Координаты		Уравнения фазовых превращений
	Состав	t, °С	
Полиморфный переход	GdF_3	1064	α - GdF_3 (тв) ⇆ β - GdF_3 (тв)[4]
Конгруэнтное плавление	GdF_3	1230	β - GdF_3 (тв) ⇆ β - GdF_3 (ж) [4]
Плавление эвтектики	30 мол. % Gd_2Se_3	1150	0,308 β - GdF_3 + 0,692 GdSeF ⇆ Ж (0,30 Gd_2Se_3 + 0,70 GdF_3)
Инконгруэнтное плавление	GdSeF	1285	GdSeF ⇆ 0,641 Ж (0,48 Gd_2Se_3 + 0,52 GdF_3) + 0,026 Gd_2Se_3
Конгруэнтное плавление	Gd_2Se_3	1700	Gd_2Se_3 (тв) ⇆ Gd_2Se_3 (ж) [5]

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта "Фундаментальные проблемы методики разработки и связанного с ней правового и этического регулирования в сфере применения систем и моделей искусственного интеллекта" (FEWZ-2024-0052).

Литература

1. Zagorac, D. Band-gap engineering and unusual behavior of electronic properties during anion substitution of sulfur in LaFSe / D. Zagorac, J. Zagorac, M. B. Đorđević [et al.] // Crystal Growth & Design. - 2024. - Т. 24. – № 4. - С.1648 - 1657. DOI:10.1021/acs.cgd.3c01291

2. Dagron, C. Fluoroséléniures des éléments légers des terres rares / C. Dagron // Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences Série C. - 1971. - Т. 273. - № 1. - P. 352 - 355.

3. Grigorchenko, V. M. Properties of La_2F_4Se, B-LaFSe phases. Phase diagram of the LaF_3 - La_2Se_3 system / V. M. Grigorchenko, M. S. Molokeev, I. O. Yurev [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. - 2024. - Vol. 338. - P. 124880. DOI:10.1016/j.jssc.2024.124880

4. Abulkhaev, M. U. Properties of GdSF and phase diagram of the GdF_3 - Gd_2S_3 system / M. U. Abulkhaev, M. S. Molokeev, A. S. Oreshonkov [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. - 2023. - Т. 322. - С. 123991. DOI:10.1016/j.jssc.2023.123991

5. Pribyl'skii, N. Y. Phase equilibria of the Gd-Se system / N. Y. Pribyl'skii, I. G. Vasilieva, R. S. Gamidov // Materials Research Bulletin. - 1982. - Т. 17. - № 9. - С.1147 - 1153. DOI:10.1016/0025-5408(82)90062-9

УДК 678.6

Формирование эпоксидно-кремнеземных композитов и покрытий золь-гель методом

Дудар Д. Е.[1,2], Лыга Р. И.[1], канд. хим. наук, доцент, Глазунова В. А.[2], Беличко Д. Р.[2], канд. физ.-мат. наук

[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия

[2] ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», Донецк, Россия

E-mail: musia.2014@yandex.ru

Полимерные композиционные материалы широко применяются в качестве защитных покрытий благодаря их способности замедлять разрушение конструкционных сплавов. Особый интерес представляют эпоксидно-кремнеземные композиты – органо-неорганические системы, сочетающие высокую прочность, термостойкость, химическую инертность и хорошие адгезионные свойства. Их высокая эффективность обусловлена присутствием неорганического наполнителя, диоксида кремния (SiO_2), который благодаря своей химической стабильности и твёрдости улучшает механические и эксплуатационные характеристики материалов, способствует формированию жёсткого каркаса, снижает проницаемость для газов и жидкостей и повышает долговечность покрытий.

Несмотря на широкое применение диоксида кремния в эпоксидных композитах и покрытиях, закономерности и механизмы протекающих реакций при их формировании остаются недостаточно изученными. В данном исследовании с использованием ИК-спектроскопии изучены реакции гидролитической поликонденсации, которые играют ключевую роль при золь-гель синтезе эпоксидно-кремнеземных композитов одностадийным методом. Это позволило глубже понять механизм формирования неорганической фазы композитов, что является важным с точки зрения управления этим процессом.

Тетраэтоксисилан (ТЭОС), на основе которого получены эпоксидно-кремнеземные композиты, ввиду контакта с парами воды из воздуха уже изначально содержит гидроксильные группы, а используемый в работе амин является и дополнительным источником гидролитической воды, и катализатором гидролитической поликонденсации ТЭОС.

Доказано, что в условиях существенного недостатка воды в реакционной системе ТЭОС/амин протекают реакции гидролиза и последующей поликонденсации алкоксисилана. На ИК-спектрах было зафиксировано присутствие воды в амине, а по интенсивности и площади полос валентных колебаний О–Н групп и полученной калибровочной прямой определено её содержание в отвердителе (0,26 мас. %) (рис. 1). Условия жесткого недостатка воды в определенной мере компенсируются

ее образованием в реакциях конденсации гидролизованных групп алкоксисилана.

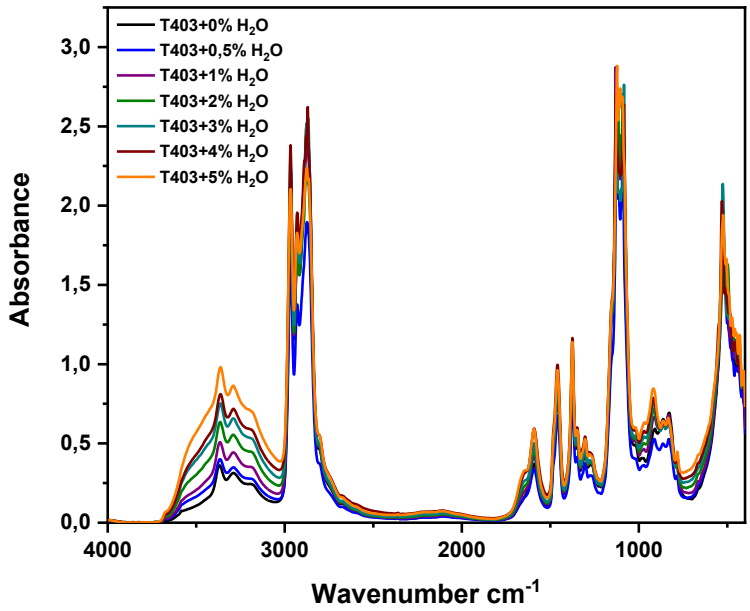


Рис. 1. ИК-спектры аминного отвердителя Jeffamine T403 с различным содержанием воды

Доказательством протекания гидролитической поликонденсации ТЭОС в полиамине является формирование геля по истечении 170 минут после смешения посредством образования мостиковых силоксановых групп. Их образование доказано ИК-спектроскопическим методом, однако в условиях недостатка воды полисилоксановая структура является дефектной.

Трехмерное структурообразование неорганической составляющей композитов продемонстрировано результатами микроскопических исследований: зафиксированы наночастицы диоксида кремния. Их размеры составляют 10-20 нм, при этом агрегации частиц не выявлено. Формирующийся трехмерный каркас из частиц кремнезема существенно влияет на различные свойства эпоксидно-аминных композитов: устойчивость к высоким температурам и окислительным условиям, термомеханические и адгезионные свойства, а также защитные антикоррозионные на поверхности алюминиевых сплавов. Присутствие кремнеземных частиц в объеме композитов изменяет механические свойства и характер поверхности разрушения образцов. Скорость деформации пленочных образцов при растягивающей нагрузке с увеличением степени наполнения композитов снижается в 3 раза.

Работа выполнена в рамках государственного задания FRRE-2026-0020 (номер госрегистрации 1025031300099-7-1.4.4), микроскопические исследования обсуждены также в рамках задания FREZ-2026-0005.

УДК 678.6

Эпоксидно-кремнеземные композиты: моделирование формирования, синтез и свойства

Душенко В. В., Лыга Р. И., канд. хим. наук, доц.,
Михальчук В. М., д-р хим. наук, проф., Радченко Д. Э.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия
E-mail: dushenko_vlad_1@mail.ru

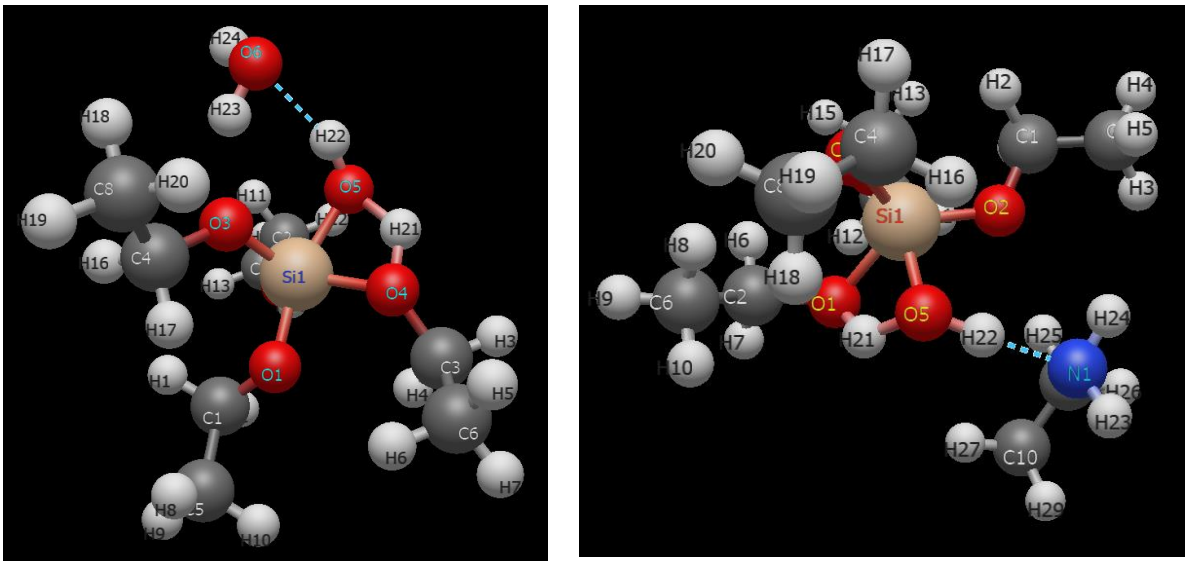
Золь-гель метод является наиболее перспективным способом получения наночастиц диоксида кремния (кремнезема) в полимерной органической матрице. Этот метод позволяет получать при низкой температуре полимерные композиты с заданной пористостью, размером, площадью поверхности, однородностью и морфологией наночастиц кремнезема [1, 2]. Другим преимуществом метода является возможность одновременного формирования органической и неорганической матрицы в реакционной смеси, что упрощает синтез композитных материалов. Экспериментальные методы часто не позволяют однозначно идентифицировать элементарные стадии и переходные состояния, поэтому применение квантово-химического моделирования является важным инструментом для установления термодинамических и кинетических параметров реакции.

Целью данной работы является получение и исследование свойств эпоксидно-кремнеземных композитов, а также квантово-химическое моделирование начальных стадий реакций золь-гель процесса, протекающих в среде формирующейся полимерной сетчатой структуры.

В качестве прекурсора использовали тетраэтоксисилан, гидролиз которого определяет кинетику образования золя и последующее структурообразование. Детальное понимание механизма гидролиза на молекулярном уровне необходимо для контролируемого синтеза материалов с заданными свойствами. Тетраэтоксисилан способен вступать в реакции гидролиза и последующие реакции поликонденсации с образованием силоксановых структур. Гидролиз алкоксида кремния проводили в среде полимерного связующего в условиях недостатка воды, вследствие чего реакции конденсации протекают до полного гидролиза прекурсора. Процессы гидролиза и конденсации катализировались основанием, в качестве которого выступал аминный отвердитель. Реакции, протекающие в реакционной системе, изучали Раман и ИК спектроскопическими методами.

Квантово-химическое моделирование базируется на применении теории функционала плотности (DFT) с использование гибридного функционала PBE0 и базисного набора def2-TZVP с коррекцией дисперсии D4 в программном пакете ORCA. Моделирование включало оптимизацию

геометрий реагентов, переходных состояний, найденных с помощью метода NEB, и продуктов. Впоследствии были рассчитаны энергии активации, энтальпии и энергии Гиббса реакций. Для учета влияния среды использовали континуальную модель растворителя CPCM. Установлено, что все реакции гидролиза протекают экзотермично. При этом участие дополнительной молекулы воды или этиламина способствует снижению энергии активации (рис. 1).



Переходное состояние в присутствии второй молекулы воды

Переходное состояние в присутствии этиламина

Рис. 1. Первая стадия реакции гидролиза тетраэтоксисилана

В результате по всему объему композита формируется неорганическая трехмерная сетка, которая существенно влияет на различные физико-химические свойства получаемых материалов: термомеханические, адгезионные свойства и устойчивость к воздействию агрессивных сред. Комплекс свойств полученных композитов позволяет применять такие материалы в качестве антикоррозионных покрытий для металлических подложек. Присутствие нанонаполнителя снижает температуру стеклования композитов, что делает защитные покрытия на их основе менее хрупкими.

Работа выполнена в рамках государственного задания FRRE-2026-0020 (номер госрегистрации 1025031300099-7-1.4.4).

Литература

1. Hydrolysis and condensation behavior of tetraethoxysilane, hexaethoxydisiloxane, and octaethoxytrisiloxane / Y. Sato, A. Sugimoto, T. Iwashina [et al.] // J. Sol-gel Sci. Technol. – 2023. – Vol. 108(2). – P. 377-391.

2. Davis, S. R. Formation of silica/epoxy hybrid network polymers / S. R. Davis, A. R. Brough, A. Atkinson // J. Non-Cryst. Sol. – 2003. – Vol. 315. – P. 197-205.

УДК 678.6

Влияние диоксида циркония на структуру и свойства эпоксидно-аминных композитов

Загреба В. А., Лыга Р. И., канд. хим. наук, доц.,
Михальчук В. М., д-р хим. наук, проф., Мальцева Н. А.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия
E-mail: vsematerialy28@gmail.com

Полимерные покрытия широко применяются для защиты металлов от коррозионного разрушения благодаря способности формировать барьер для агрессивных компонентов среды, таких как кислород, вода и ионы хлора. Однако из-за определенной проницаемости полимерной матрицы со временем возможна диффузия коррозионно-активных веществ к поверхности металла, что может приводить к снижению адгезии покрытия и развитию коррозионных процессов на границе раздела металл–покрытие. Одним из эффективных способов повышения эксплуатационных характеристик полимерных покрытий является введение неорганических нанонаполнителей, способных улучшать механические, термические и барьерные свойства композитов. Среди различных оксидных наполнителей особый интерес представляет диоксид циркония, обладающий высокой химической и термической стабильностью, радиационной стойкостью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред [1]. Благодаря этим свойствам соединения циркония рассматриваются как перспективные компоненты для модификации полимерных композитов, предназначенных для эксплуатации в условиях повышенных температур, агрессивных сред и воздействия ионизирующего излучения.

Целью работы является исследование влияния содержания диоксида циркония (1–50 мас. %) на структуру, свойства и устойчивость эпоксидно-аминных композитов к воздействию внешних факторов.

Композиты получали на основе эпоксидной смолы Eponex 1510 и аминного отвердителя Jeffamine T-403, в эпоксидную композицию вводили наноразмерный гидроксид цирконила (<10 нм), синтезированный методом химического осаждения, в количестве, обеспечивающем 1–50 мас. % ZrO_2 в отвержденных композитах.

Термомеханическим анализом установлено, что введение гидроксида цирконила оказывает армирующее влияние на эпоксидные композиты: при увеличении содержания наполнителя до 10 мас. % температура стеклования композитов возрастает от 61 до 68 °С. При этом в широком диапазоне концентраций наполнителя однородность структуры композитов не снижается, а наблюдаемое уменьшение

деформации пленочных образцов подтверждает армирующее влияние наполнителя. При увеличении степени наполнения композитов тенденция изменения термомеханических параметров изменяется, например, температура стеклования снижается.

Термоокислительная деградация полимера и композитов, подвергнувшихся облучению, изучена в неизотермических условиях. Установлено, что ZrO_2 снижает скорость и начальной потери массы, и основной стадии деградации композитов. При этом термическое поведение композитов определяется как дозой облучения, так и степенью наполнения оксидом циркония.

Ненаполненный полимер и композиты испытаны в качестве антикоррозионных покрытий для конструкционного алюминиевого сплава Д16. Эпоксидное покрытие без наполнителя характеризуется низкой стойкостью к воздействию соляного тумана: первые признаки коррозии появляются уже через 24 ч, а к 168 ч площадь повреждений достигает 23 % поверхности. Композитное покрытие с 2 мас. % ZrO_2 сохраняет целостность в течение 168 ч испытаний, при этом наблюдается лишь слабое потемнение поверхности без признаков отслаивания или развития коррозионных очагов.

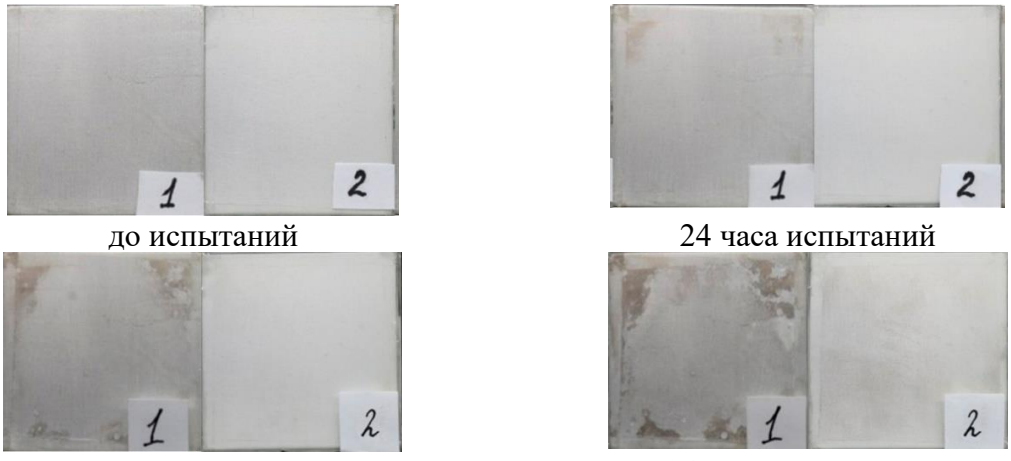


Рис.1. Результаты испытаний в камере соляного тумана полимера (1) и композита с содержанием 2 мас. % ZrO_2 (2)

Работа выполнена в рамках государственного задания FRRE-2026-0020 (номер госрегистрации 1025031300099-7-1.4.4).

Литература

1. Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zirconia / M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, K. Kabiri // Corros. Sci. – 2013. – Vol. 75. – P. 134-141.

УДК 554.45/555.4; 544.47

Gd- и Eu-замещённые твёрдые растворы на основе $BiVO_4$, полученные методом соосаждения: структура, транспортные и фотокаталитические свойства

Захаров Е.О.[1], Емельянова Ю.В.[1], Буянова Е.С.[1], Крылов А.А.[1,2]
[1]*Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург,*
[2]*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург*
e-mail: Eugen2003EZ@mail.ru

Ортованадат висмута $BiVO_4$ рассматривается как перспективный полупроводниковый материал для фотокатализа в видимой области спектра, однако его практическое применение ограничено сравнительно высокой скоростью рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. Одним из эффективных путей управления свойствами $BiVO_4$ является совместное легирование редкоземельными ионами, способное влиять на фазовый состав, край области поглощения, электропроводность и фотокаталитическую активность. В настоящей работе исследованы твёрдые растворы состава $Bi_{1-x-y}Gd_xEu_yVO_4$, где x = 0.07; y = 0.01, 0.02, 0.03, полученные методом соосаждения с последующей термообработкой.

Целью работы было установить, как совместное введение Gd^{3+} и Eu^{3+} в подрешётку Bi^{3+} влияет на структуру и свойства ортованадата висмута, полученных методом соосаждения. Для достижения этой цели были выполнены рентгенофазовый анализ, СЭМ-исследование, ИК- и рамановская спектроскопия, оценка края области поглощения по функции Кубелки–Мунка, измерение электропроводности методом импедансной спектроскопии и исследование фотокаталитической активности с помощью реакции разложения метиленового синего. В качестве фотокатализаторов использовали образцы, полученные по растворной технологии, поскольку они характеризуются более мелкой дисперсностью и более равномерным распределением элементов по сравнению с образцами, полученными твёрдофазным синтезом.

Рентгенофазовый анализ показал, что твёрдые растворы после прокаливания являются двухфазными (содержат моноклинную и тетрагональную модификации $BiVO_4$), а общий фазовый баланс системы чувствителен к составу допанта. Рассчитанные параметры элементарной ячейки для соосаждённых образцов близки между собой и соответствуют структурам I2/a и I41/amd, что подтверждает образование твёрдых растворов замещения.

СЭМ-исследование показало, что метод соосаждения обеспечивает получение более мелкодисперсных порошков: размер большинства зерен составляет менее 0.5 мкм. Кроме того, картирование, результаты которого представлены на рисунке 1, продемонстрировало равномерное

распределение элементов по объёму образца. Именно эта морфология делает образцы, полученные растворным методом, более перспективными для фотокаталитических испытаний, так как уменьшение размера частиц и рост удельной поверхности обычно благоприятствуют процессам поверхностного переноса заряда и взаимодействия с молекулами загрязнителя.

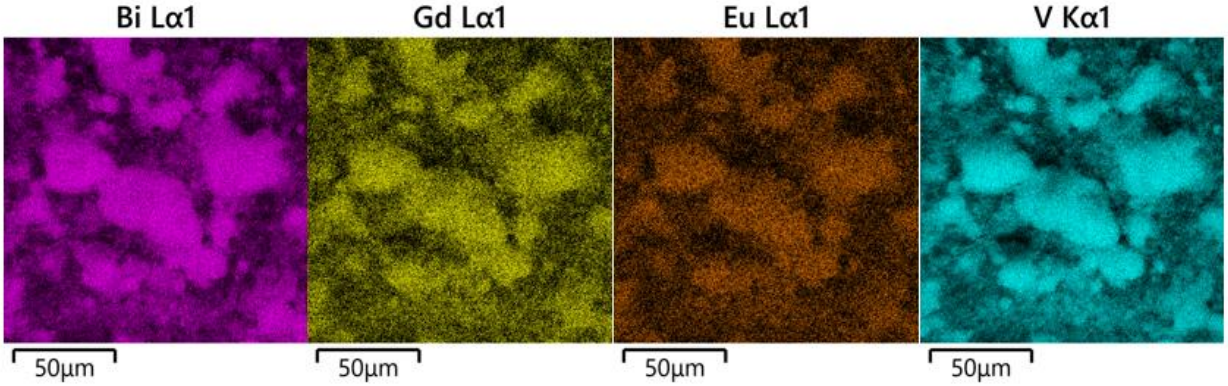


Рисунок 1 – Результаты картирования образца $Bi_{0.92}Gd_{0.07}Eu_{0.01}VO_4$, полученного методом соосаждения.

Значения края области поглощения, полученные по данным оптической спектроскопии образцов, замещенных ортованадата висмута, приведены в таблице 1. Для этих же образцов на зависимостях функции Кубелки–Мунка наблюдались два линейных участка, что связано с наличием в структуре двух фаз – моноклинной и тетрагональной. Уменьшение края области поглощения при повышении конечной температуры обработки образцов указывает на существенное влияние термического режима на электронную структуру материала и, как следствие, на его способность к фотоактивации видимым светом.

Таблица 1 – Значения края области поглощения твердых растворов

Состав	Край области поглощения, нм
$Bi_{0.92}Gd_{0.07}Eu_{0.01}VO_4$ (без отжига)	405.2
$Bi_{0.91}Gd_{0.07}Eu_{0.02}VO_4$ (без отжига)	406.6
$Bi_{0.9}Gd_{0.07}Eu_{0.03}VO_4$ (без отжига)	402.6
$Bi_{0.92}Gd_{0.07}Eu_{0.01}VO_4$ ($T_{отж}$ = 300 °C)	406.6
$Bi_{0.91}Gd_{0.07}Eu_{0.02}VO_4$ ($T_{отж}$ = 300 °C)	409.2
$Bi_{0.9}Gd_{0.07}Eu_{0.03}VO_4$ ($T_{отж}$ = 300 °C)	402.6
$Bi_{0.92}Gd_{0.07}Eu_{0.01}VO_4$ ($T_{отж}$ = 400 °C)	412.0
$Bi_{0.91}Gd_{0.07}Eu_{0.02}VO_4$ ($T_{отж}$ = 400 °C)	409.2
$Bi_{0.9}Gd_{0.07}Eu_{0.03}VO_4$ ($T_{отж}$ = 400 °C)	403.9

Исследование электропроводности методом импедансной спектроскопии проводили в интервале 600–200 °C для полученных образцов. Температурные зависимости проводимости, представленные на рисунке 2 имели типичный для $BiVO_4$ вид и содержали перегибы, соответствующие переходу из моноклинной в более проводящую тетрагональную модификацию. В целом увеличение концентрации допанта не приводило к резкому росту проводимости, однако изменяло фазовое соотношение и характер температурных переходов.

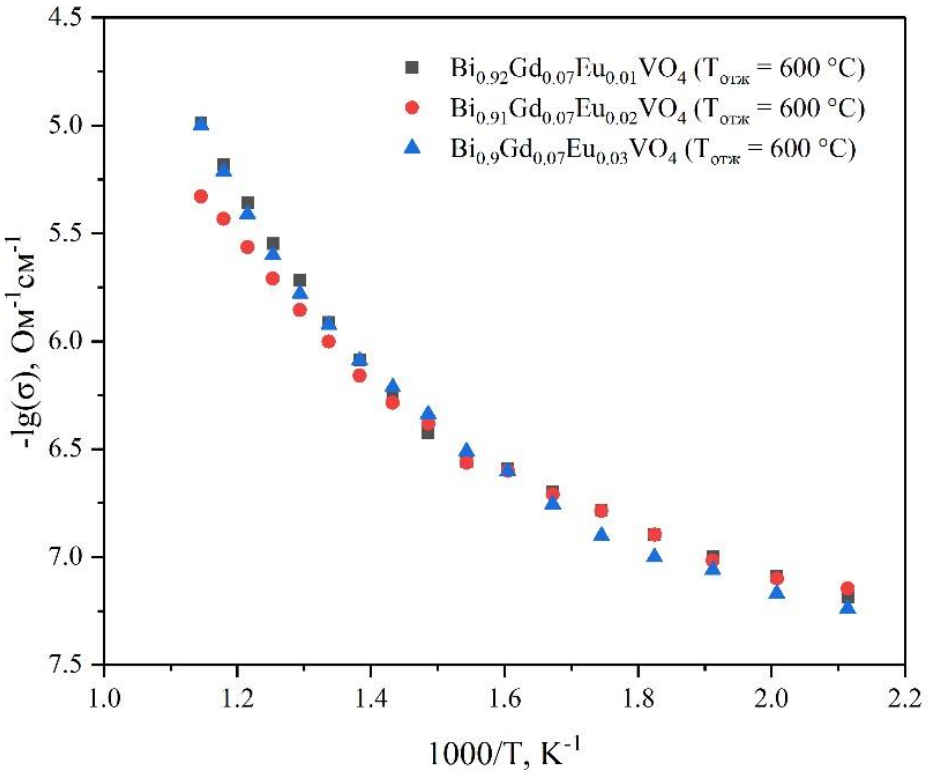


Рисунок 2 – Зависимость электропроводности полученных образцов от температуры

Фотокаталитические испытания в реакции разложения метиленового синего подтвердили, что соосаждённые образцы являются активными фотокатализаторами в видимом свете. Нулевой эксперимент по изучению сорбционной способности фотокатализатора показал, что время насыщения сорбционного слоя не превышает 1.5 часа, а раствор красителя устойчив в присутствии катализатора. Кинетика процесса хорошо описывается уравнением псевдопервого порядка. Наилучшие фотокаталитические свойства проявил состав $Bi_{0.9}Gd_{0.07}Eu_{0.03}VO_4$, отожжённый при 400 °C; его константа скорости, приведенная в таблице 2, превосходит значение для промышленного фотокатализатора DEGUSSA P25 TiO_2. Это позволяет

рассматривать совместное допирование Gd и Eu как эффективный инструмент повышения фотокаталитической активности $BiVO_4$.

Таблица 2 – Рассчитанные константы скорости реакции

Состав	K, $мин^{-1}$
TiO_2 (DEGUSSA P25)	0.047
$Bi_{0.92}Gd_{0.07}Eu_{0.01}VO_4$ (без отжига)	0.010
$Bi_{0.91}Gd_{0.07}Eu_{0.02}VO_4$ (без отжига)	0.016
$Bi_{0.9}Gd_{0.07}Eu_{0.03}VO_4$ (без отжига)	0.041
$Bi_{0.92}Gd_{0.07}Eu_{0.01}VO_4$ ($T_{отж}$ = 300 °C)	0.032
$Bi_{0.91}Gd_{0.07}Eu_{0.02}VO_4$ ($T_{отж}$ = 300 °C)	0.013
$Bi_{0.9}Gd_{0.07}Eu_{0.03}VO_4$ ($T_{отж}$ = 300 °C)	0.044
$Bi_{0.92}Gd_{0.07}Eu_{0.01}VO_4$ ($T_{отж}$ = 400 °C)	0.007
$Bi_{0.91}Gd_{0.07}Eu_{0.02}VO_4$ ($T_{отж}$ = 400 °C)	0.012
$Bi_{0.9}Gd_{0.07}Eu_{0.03}VO_4$ ($T_{отж}$ = 400 °C)	0.063

Таким образом, метод соосаждения позволяет получать Gd- и Eu-замещённые твёрдые растворы $BiVO_4$ с развитой мелкодисперсной морфологией, двухфазной структурой и перспективными фотокаталитическими свойствами. Установлено, что изменение концентрации европия и режима термообработки существенно влияет на фазовый состав, край области поглощения и скорость фотокаталитического разложения метиленового синего. Наиболее удачным по совокупности свойств оказался образец $Bi_{0.9}Gd_{0.}07Eu_{0.03}VO_4$ после отжига при 400 °C, сочетающий высокую фотокаталитическую активность с благоприятными структурными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FEUZ-2026-0011).

УДК 543.544

Влияние положения оксадиазольного заместителя на хроматографическое поведение производных хинолина

Капитонов А.В., Курбатова С. В., д-р хим. наук, проф.
ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», Самара, Россия
E-mail: alex_kapitonov90@mail.ru

Производные хинолина представляют собой важный класс азотсодержащих гетероциклических соединений, обладающих широким спектром биологической активности. Структурные особенности этих соединений – положение и природа заместителей, их локализация в пиридиновом или бензольном фрагментах, наличие дополнительных гетероатомов – оказывают существенное влияние на гидрофобность, поляризуемость и конформацию молекул. Понимание взаимосвязи между строением и хроматографическим удерживанием производных хинолина имеет важное значение для разработки эффективных методик их разделения и идентификации.

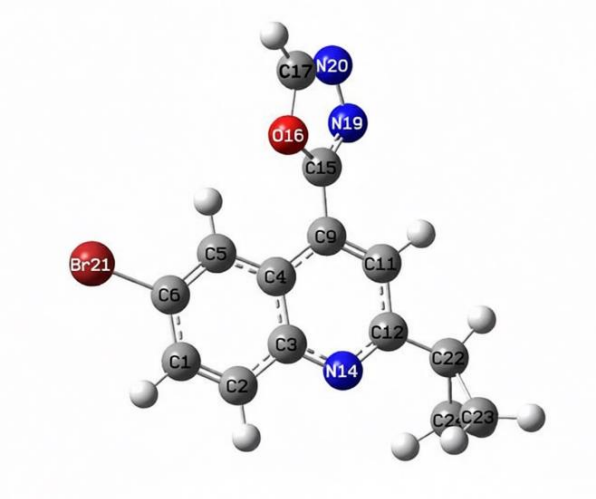
Целью настоящей работы явилось исследование влияния положения 1,3,4-оксадиазольного заместителя в хинолиновом ядре на сорбционные характеристики в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Особое внимание уделено изучению роли стереохимических факторов и их корреляции с физико-химическими параметрами молекул.

Объектами исследования служили производные хинолина, содержащие 1,3,4-оксадиазольный или 1,3,4-оксадиазол-2-тионовый фрагмент в положении 4 хинолинового ядра, а также различные по природе заместители в положениях 2 и 6. Элюирование проводили в изократическом режиме. В качестве подвижной фазы использовали смесь «ацетонитрил-вода» с объемным содержанием ацетонитрила от 50% до 80%. В качестве сорбента использовали октадецилсиликагель. Полную оптимизацию геометрии молекул проводили с использованием программы Gaussian 09 методом PM3. Расчет физико-химических параметров молекул (объем, площадь проекции молекулы на плоскость, липофильность, поляризуемость, дипольный момент) проводили с использованием библиотеки RDKit [1]. Значения торсионных углов определяли с учетом оптимизированной геометрии молекул исследованных веществ. Примеры оптимизированных структур молекул приведены на рисунке.

Было установлено, что наибольшее значение фактора удерживания (k = 11,73) характерно для 2-(2-циклопропил-6-бромохинолин-4-ил)-1,3,4-оксадиазола, вероятно, в связи с его сравнительно высокой липофильностью (logP = 3,93), присутствию легко поляризуемого атома брома в положении

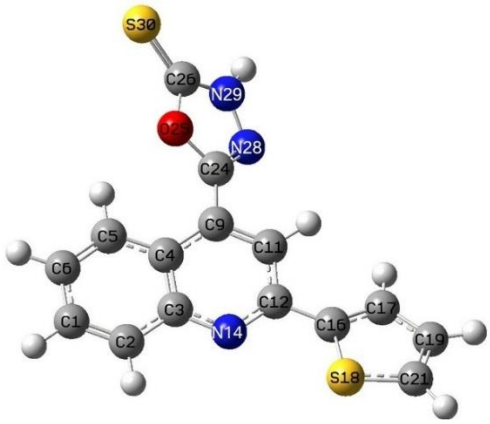
6 и умеренному отклонению циклопропила в положении 2 хинолинового фрагмента от планарности (36°), не создающему стерических препятствий для контакта с сорбентом.

7



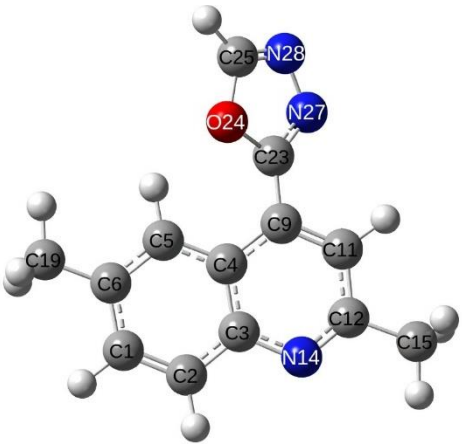
∠(C_{11}, C_9, C_{15}, O_{16}) = -138,13°
∠(N_{14}, C_{12}, C_{22}, C_{23}) = -36.06°

8



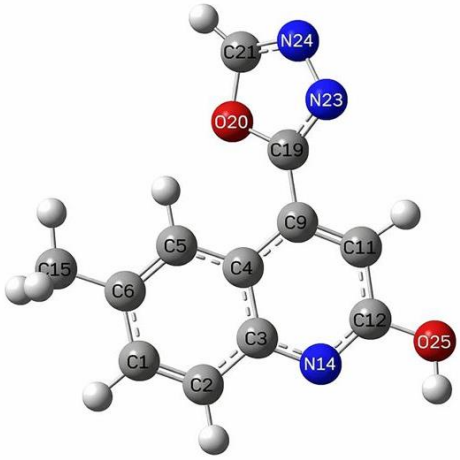
∠(C_{11}, C_9, C_{23}, O_{24}) = -137.66°
∠(N_{14}, C_{12}, C_{16}, S_{18}) = -18.06°

9



∠(C_{11}, C_9, C_{27}, O_{24}) = -138.77°

10



∠(C_{11}, C_9, C_{19}, O_{20}) = -137.22°

Рис. Пространственная структура и торсионные углы молекул 7-10

Противоположная картина характерна для 5-(2-тиенилхинолин-4-ил)-3H-1,3,4-оксадиазол-2-тиона с минимальным значением фактора удерживания (k = 0,11) при максимальном объеме молекулы (242 Å³). Можно предположить, что в данном случае присутствие нескольких гетероатомов (O, N, S) и низкая липофильность (logP = 1,68) обусловливают преобладание сольватации молекул этого сорбата в объемном растворе элюента над сорбцией. Наблюдающиеся небольшие значения фактора удерживания 2-(2,6-диметилхинолин-4-ил)-1,3,4-оксадиазола и 2-(2-гидроксо-6-метилхинолин-4-ил)-1,3,4-оксадиазола (k=1,73 и 0,57

соответственно) с планарной геометрией могут быть результатом влияния полярных групп, присутствующих в молекулах.

В целом же анализ полученных данных выявил отсутствие прямой корреляции между параметрами, ответственными за дисперсионные взаимодействия в обращенно-фазовом варианте жидкостной хроматографии (объем и липофильность) и хроматографическим удерживанием исследованных соединений.

Результаты квантово-химических расчетов показали, что во всех исследованных соединениях фрагменты 1,3,4-оксадиазола и 1,3,4-оксадиазол-2-тиона располагаются под углом примерно 137-139° по отношению к плоскости хинолинового ядра, что иллюстрирует приведенный выше рисунок. Таким образом, сравнительно существенное отклонение от копланарности с основным хинолиновым ядром молекул может ограничивать участие оксадиазольного фрагмента в дисперсионных взаимодействиях с поверхностью сорбента. При этом заместители в положении 2 проявляют различную степень отклонения от планарности: циклопропильный радикал в соединении располагается под углом 36° к хинолиновому ядру, тиенильный в соединении – под углом 18°, в то время как метильная и гидроксильная группы в соответствующих соединениях практически не нарушают планарности основного фрагмента.

Таким образом, хроматографическое поведение производных хинолина определяется сложным комплексом стереохимических и физико-химических факторов. Расположение оксадиазольного фрагмента под углом ~138° ограничивает его участие в контакте с сорбентом, в то время как природа и ориентация заместителей в положении 2 оказывают определяющее влияние. Неполярные заместители и поляризуемые атомы усиливают дисперсионные взаимодействия с неполярным сорбентом, полярные группы и гетероатомы способствуют сольватации в объеме элюента [2]. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования хроматографического поведения новых производных хинолина.

Литература

1. RDKit: Open-source cheminformatics. http://www.rdkit.org.n.d.

2. Kim, H. S. Retention behavior of quinolones in reversed-phase liquid chromatography / H. S. Kim, D. W. Lee // J. Chromatogr. A. – 1996. – Vol. 722. № 1–2. – P. 69–79.

УДК 547.821.3

Электропроводность растворов железосодержащих ионных жидкостей на основе солей 1-алкилпиридиния в ацетоне

Кафтанов А. Д.
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия
E-mail: kaftanov98@mail.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – органические соединения, состоящие из органического катиона и органического или неорганического аниона как правило обладающие температурой плавления ниже 100 °С. Разнообразие ИЖ обусловлено большим количеством подходящих комбинаций катионов и анионов, благодаря чему они могут обладать самыми различными свойствами и иметь широкое практическое применение. Способность проводить электрический ток позволяет использовать ионные жидкости в различных электрохимических процессах, например, в аккумуляторных батареях, суперконденсаторах или в процессах электрохимического осаждения металлов и сплавов.

Целью работы является изучение эквивалентной электропроводности (ЭП) растворов бромтрихлорферратов 1-алкилпиридиния в ацетоне и изучение процессов ионной ассоциации.

Была изучена зависимость эквивалентной электропроводности растворов в ацетоне от температуры в температурном интервале 298-318 °С. Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов бромтрихлорферратов 1-алкилпиридиния в ацетоне при увеличении концентрации монотонно снижается (рис.1). В данном диапазоне концентраций растворы бромтрихлорферрата 1-додецилпиридиния имеют наименьшие значения ЭП. В то же время значения электропроводности остальных соединений совпадают в пределах погрешности измерений.

Для обработки полученных концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности возможно использование различных уравнений (Питтса, Фуосса, Онзагера, Квинта, Вилларда и др.) [1]. Большинство этих уравнений дают достаточно близкие значения рассчитываемых параметров, поэтому выбор уравнения для расчётов является довольно субъективным.

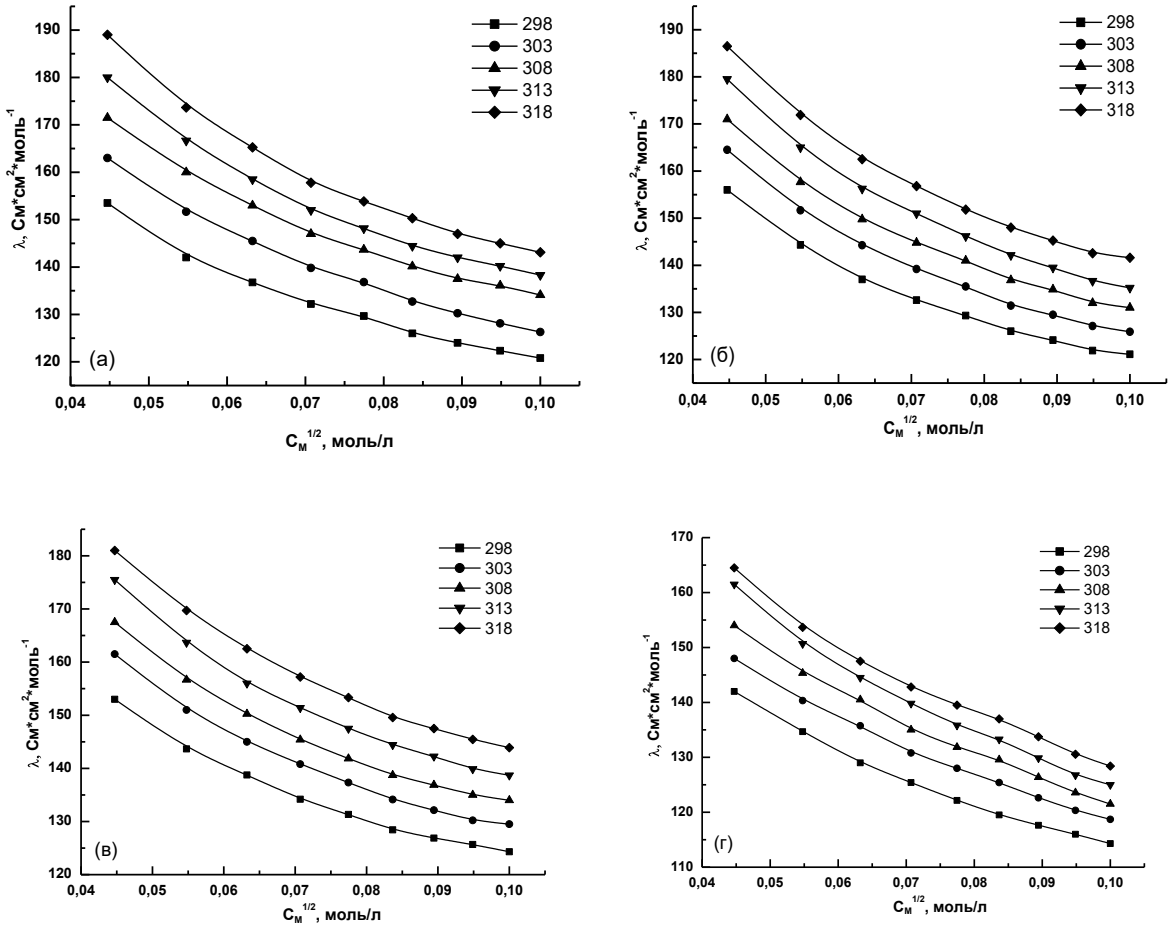
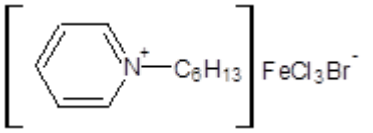
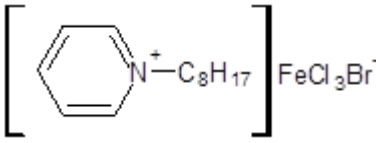
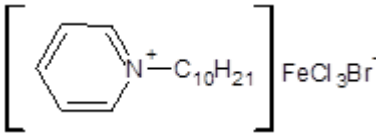
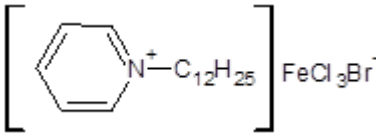


Рис. 1. Концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности растворов бромтрихлорферратов 1-гексилпиридиния (а), 1-октилпиридиния (б), 1-децилпиридиния (в) и 1-додецилпиридиния (г) в ацетоне; значения температур (К) указаны на графиках

Для расчета значений констант ионной ассоциации (K_a) и предельных молярных электрических проводимостей (λ_0) нами , как и авторами работы [2], было использовано уравнение Ли – Уитона в редакции Петибриджа, которое хорошо описывает зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации. Результаты расчетов λ_0 и K_a, а также произведения Вальдена-Писаржевского (λ_0*η) представлены в таблице 1.

Предельная молярная ЭП разбавленных растворов изученных соединений увеличивается с ростом температуры (рис. 2, табл. 1). С увеличением температуры снижается вязкость растворителя и его диэлектрическая проницаемость. Из-за этого происходит увеличение ионной подвижности в растворе и, в результате, приводит к повышению предельной эквивалентной ЭП. Пары соединений 1,2 и 3,4 имеют близкие значения температурных зависимостей предельной молярной ЭП. Несмотря на это наблюдается тенденция к снижению предельной электропроводности с увеличением длинны алкильной цепи заместителя в катионе.

Таблица 1. Предельные эквивалентные ЭП (λ_0, См*см^2*моль$^{-1}$), константы ионной ассоциации (K_a, л/моль), произведение Вальдена-Писаржевского (λ_0*η, См*см^2*моль$^{-1}$* мПа*с) изученных соединений в растворах ацетона

№	Формула	T, K	λ_0	K_a	λ_0*η
1		298	257±6	570±18	80.5±1.9
		303	269±4	615±16	80.5±1.2
		308	283±3	667±19	80.9±0.9
		313	297±3	725±13	81.2±0.8
		318	313±6	787±19	82.0±1.6
2		298	245±4	530±15	76.8±1.3
		303	259±5	572±12	77.5±1.5
		308	274±6	620±13	78.3±1.7
		313	294±7	680±15	80.4±1.9
		318	307±6	730±16	80.5±1.6
3		298	223±2	341±11	69.9±0.6
		303	233±3	369±9	69.7±0.9
		308	247±2	389±12	70.6±0.6
		313	263±3	421±12	71.9±0.8
		318	272±2	458±14	71.3±0.5
4		298	236±4	373±11	73.9±1.3
		303	239±3	417±14	71.5±0.9
		308	251±3	444±13	71.7±0.9
		313	259±3	491±15	70.8±0.8
		318	280±4	550±14	73.4±1.0

Показано, что с повышением температуры происходит увеличение константы ионной ассоциации наиболее ярко эффект выражен у соединений 1 и 2. Также можно отметить, что с ростом длины алкильного заместителя в катионе ионной жидкости уменьшается склонность к ассоциации в растворах.

Правило Вальдена-Писаржевского гласит, что произведение ионной проводимости на вязкость растворителя при данной температуре для любого однозарядного иона является функцией только ионного радиуса и, таким образом, является постоянной величиной (λ_0*η=const). Для исследованных растворов ИЖ данное правило выполняется с ошибкой, не превышающей 3%.

Вязкость (η, мПа*с) чистого растворителя при различных температурах (Т, К) находили по уравнению (1) [3].

$$\eta(T) = 2.836 - 0.014T + 1.857 * 10^{-5}T^2 \quad (1)$$

По данным, представленным в табл.1, величина произведения λ_0*η для растворов ионных жидкостей 1-4 в ацетоне в температурном интервале 298 – 318 К в среднем составляет 81.0±1.3, 78.7±1.6, 70.7±0.7 и

72.3±1.0 См*см^2*моль$^{-1}$* мПа*с соответственно. Из уменьшения произведения Вальдена-Писаржевского с увеличением длины алкильного радикала в катионе можно сделать вывод об ослаблении ион-дипольных взаимодействий в растворах ацетона для изученных соединений.

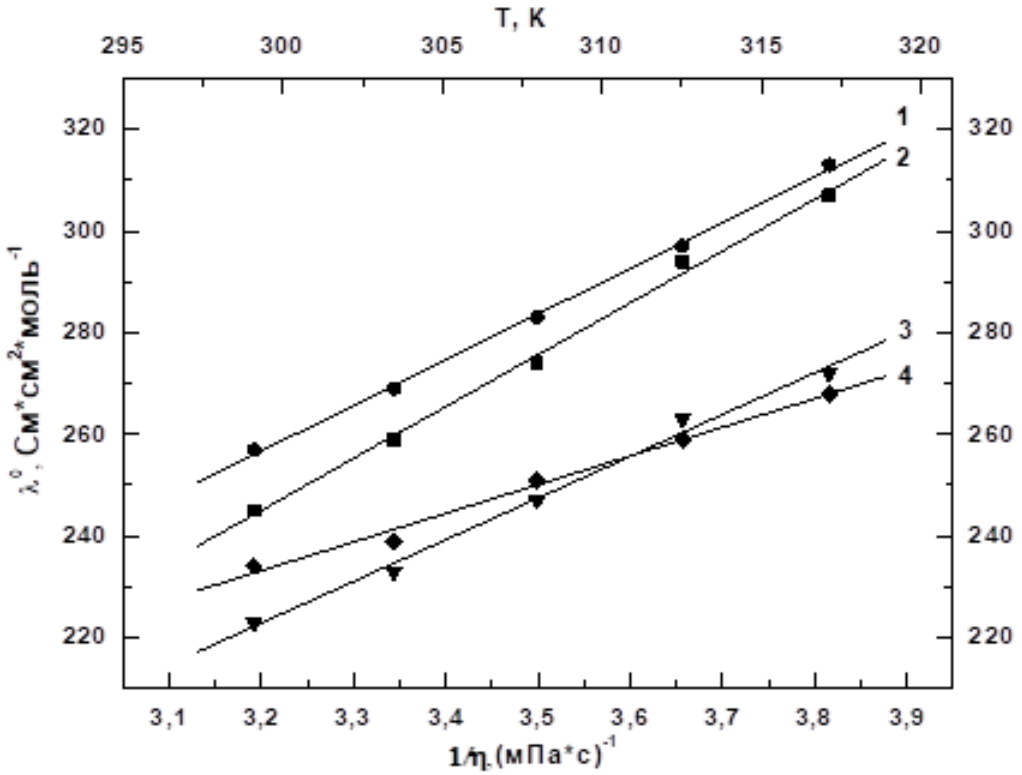


Рис. 2. Температурные зависимости предельной молярной ЭП от текучести: 1-ИЖ-1; 2-ИЖ-2; 3-ИЖ-3; 4-ИЖ-4

Таким образом, изучена электропроводность разбавленных растворов бромтрихлорферратов 1-алкилпиридиния в ацетоне. Установлено, что с ростом температуры в изученном температурном интервале электропроводность растворов ИЖ монотонно возрастает. Также с ростом температуры наблюдается увеличение констант ионной ассоциации и предельные эквивалентные ЭП.

Литература

1. Conductometry of electrolyte solutions / L.P.Safonova, A.M.Kolker // Russ. Chem. Rev. – 1992. – Vol 61 (9), – P. 959-973.

2. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range / O.N. Kalugin, I.V. Voroshylova, A.V. Riabchunova, E.V. Lukinova, V.V. Chaban // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 105. – P. 188-199.

3. Barthel J., Neueder R. In Chemistry Data Series: Eckermann R., Kreysa G., Eds.; DECHEMA Monographien; DECHEMA: Frankfurt, Germany, 1996; Vol. XII.

УДК 544.43:547.565

Прогностическая модель скрининга антирадикального синергического эффекта фенольно-сахаридных композиций

Качалова Е.А., аспирант 4 года обучения,
Белая Н.И., д-р хим. наук, доц., Белый А.В., канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия
E-mail: bbkatyy@mail.ru

Синергизм или сверхаддитивность возникает тогда, когда совместное действие двух и более веществ приводит к эффекту, превышающему сумму их аддитивного действия. Это явление имеет особое значение для фармацевтики, биологии и химии, поскольку позволяет снизить дозу комбинированного препарата, тем самым уменьшая вероятность протекания побочных реакций. В области исследования синергических комбинаций с антиканцерогенными, противоопухолевыми и антирадикальными свойствами особо востребованы работы по установлению механизма синергического действия веществ, а также по отбору и прогнозированию композиций препаратов с высокими сверхаддитивными эффектами.

Цель настоящего исследования заключается в проведении скрининга синергических эффектов смесей природных карбоксилсодержащих фенольных соединений (ArOH) с моносахаридами, относящимися к пентозам и гексозам (Sacch), изучении особенностей их комплексообразования, а также в разработке комбинированной модели для прогнозирования сверхаддитивных эффектов фенол-сахаридных систем в реакциях радикального окисления, протекающих в водной среде.

При выполнении исследований были использованы методы фотоколориметрии и активированной хемилюминесценции, УФ- и ЯМР-спектроскопии, а также методы теории функционала плотности (DFT), реализованные в программе ORCA 6.1.0.

Методом фотоколориметрии по начальным скоростям расходования радикала 2,2′-дифенил-1-пикрилгидразила ($DPPH^{\bullet}$) установлено, что в деоксигенированных кислых средах с pH 2 все исследованные ArOH дезактивируют $DPPH^{\bullet}$. Сахариды не взаимодействуют с радикалом, но при определенной концентрации в бинарной смеси с фенолокислотами усиливают их антирадикальное действие, проявляя функции синергиста.

Для отбора композиций с выраженной антирадикальной активностью варьировали соотношение фенольных кислот и моносахаридов в широком диапазоне при постоянной суммарной концентрации смеси.

Максимальный эффект синергизма (SE_{max}) проявляется при соотношении фенолокислота–моносахарид в растворе как 7:3 с суммарной концентрацией компонентов $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 1). Наиболее выраженные

эффекты сверхадитивности в кислых деоксигенированных средах проявили бинарные композиции синаповой, гентизиновой, феруловой и кофейной кислот с маннозой и галактозой (SE_{max} > 50 %).

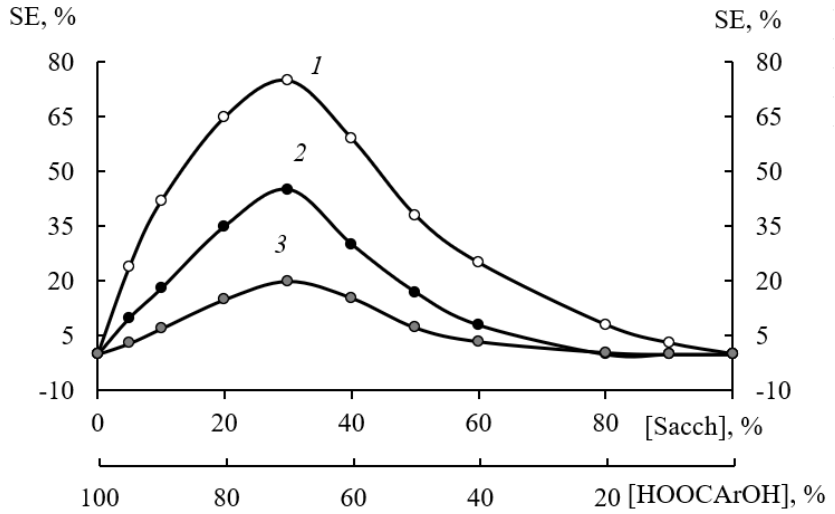


Рис. 1. Зависимость величины синергического эффекта (SE) в реакции с DPPH$^{\bullet}$ от состава смеси: 1 – гентизиновая кислота–галактоза; 2 – пирокатеховая кислота–манноза; 3 – галловая кислота–арабиноза. T = 293±2 K, растворитель – солянокислый деоксигенированный буфер с pH 2−ДМСО (9:1), соотношение ArOH–Sacch 7:3 с суммарной концентрацией $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Причина синергического действия смесей заключается в образовании межмолекулярных водородносвязанных комплексов фенолокислоты с моносахаридами в соотношении 1 : 1, реагирующих с радикалом быстрее, чем исходный антиоксидант.

Параметром восстановительных свойств фенолокислот является адиабатическая энергия ионизации (E_I) молекулы, которую вычисляли методом DFT как разность сумм полных электронно-ядерных энергий (E_{tot}) и энергий нулевых колебаний (E_{ZPE}) катион-радикалов, оптимизированных в их основном состоянии, и соответствующих молекул:

$$E_I = (E_{tot} + E_{ZPE})_{ArOH^{\bullet+}}) - (E_{tot} + E_{ZPE})_{ArOH} \,. \qquad (1)$$

Характеристикой основных свойств моносахаридов может быть энергия сродства к протону аниона (E_{PA}):

$$E_{PA} = ((E_{tot} + E_{ZPE})_{Sacch^-} + (E_{tot} + E_{ZPE})_{H^+}) - (E_{tot} + E_{ZPE})_{Sacch} \,. \qquad (2)$$

Методом однофакторного регрессионного анализа показано, что E_{PA} и E_I являются молекулярными дескрипторами, связанными с механизмом синергического антирадикального действия смеси ArOH–Sacch.

На основе систематизированного массива кинетической информации (более 100 бинарных композиций) предложена (рис. 2) комбинированная

модель отбора фенольно-сахаридных смесей с высоким SE_{max}, позволяющая проводить как выбор антиоксиданта (фенолокислоты) полуэмпирическим методом, так и синергиста (моносахарида) путем неэмпирического расчета.

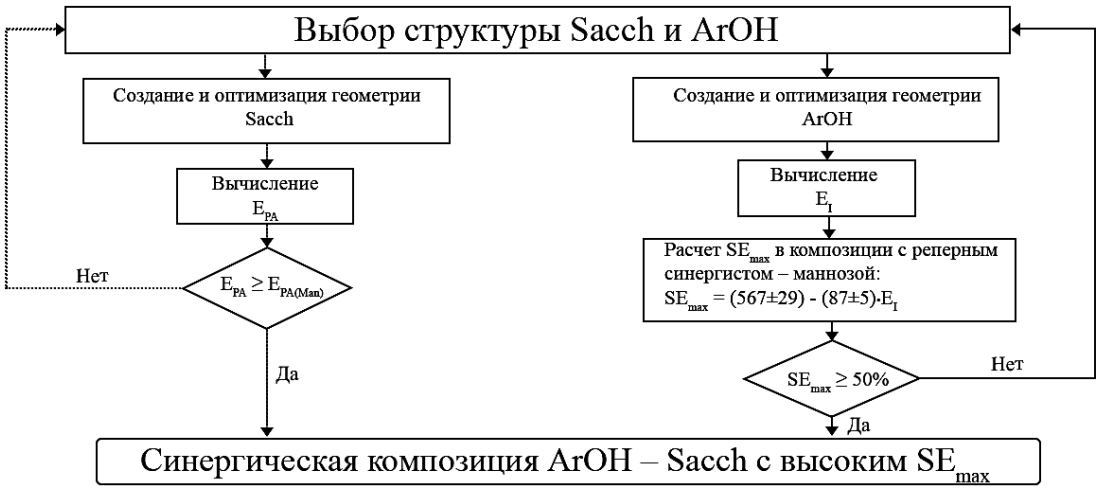


Рис. 2. Комбинированная модель отбора фенольно-сахаридных композиций с высоким антирадикальным эффектом синергизма (SE_{max})

Алгоритм действий (рис. 2) при отборе фенольно-сахаридной композиции с высоким антирадикальным эффектом синергизма (50 % и более) следующий:

1. Выбрать структуры антиоксиданта из группы природных карбоксилсодержащих фенолов и синергиста – из группы моносахаридов.

2. При квантово-химическом расчете структуры исследуемых веществ провести поиск оптимального конформера с учетом наличия внутримолекулярных водородных связей.

3. Рассчитать величину $E_{PA(Sacch)}$ исследуемого углевода. Сравнить полученное значение с $E_{PA(Man)}$ реперного моносахарида – маннозы (Man). Если $E_{PA(Sacch)} \geq E_{PA(Man)}$, то выбранный моносахарид может быть рекомендован как синергист для композиции с ArOH.

4. Рассчитать величину E_I исследуемого ArOH. Используя полученное расчетное значения E_I, спрогнозировать $SE_{max\,(calc.)}$ по статистически значимому регрессионному уравнению (6) для композиций с маннозой как реперным синергистом. Если $SE_{max\,(calc.)} \geq 50\%$, то ArOH может использоваться как антиоксидант в композиции с выбранным Sacch.

Высокая прогностическая способность выбранной модели подтверждается низкой средней погрешностью аппроксимации, не превышающей 11 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1025031300063-2-1.4.3 Антиоксидантные синергические системы природного происхождения).

УДК 544.36

Окислительно-восстановительные реакции через призму кислотности-основности: редокс-теория кислот и оснований

Киржиманов А. В., Кострюков С. Г., канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва», Саранск, Россия
E-mail: Avktemas@gmail.com

Все типы химических взаимодействий, которые, так или иначе, идут с изменением качественного и количественного состава веществ, можно отнести к трем видам: кислотно-основное взаимодействие (нейтрализация), окислительно-восстановительные реакции, комплексообразование.

Однако по своей сути все процессы, так или иначе, будут сводиться к взаимодействию кислоты и основания [4]. Поэтому основные подходы к изучению кислотно-основного взаимодействия можно распространить и на перенос отдельных электронов, то есть на окислительно-восстановительный процесс:

$$H_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2H^+ \quad (1)$$

Таким образом, редокс-реакции можно рассматривать как электронотропные (по аналогии с прототропными) реакции, а к ним следует применять изменённую теорию Льюиса, которая в данной работе будет называться теория редокс-кислот и редокс-оснований (далее – редокс-теория).

В данной теории любая реакция, сопровождающаяся изменением степени окисления (заряда) реагирующих частиц, будет рассматриваться как кислотно-основное взаимодействие.

Определение редокс-кислоты

По аналогии с теорией Льюиса, кислота будет определяться как акцептор электронов (но уже не пары электронов, а электронов в отдельности):

$$O_2 + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{2-} \quad (2)$$

В данном примере кислород, который восстанавливается, является редокс-кислотой.

Определение редокс-основания. Нетрудно догадаться, что основание будет являться восстановителем, то есть донором электронов:

$$H_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2H^+$$

Водород в реакции (1) является редокс-основанием.

Как и в теории Бренстеда-Лоури, в любой реакции существует сопряженная пара «кислота-основание»:

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2H^+ + O^{2-} \quad (6)$$

Не следует обращать внимание на реальность образования иона водорода и оксид-аниона в данных условиях, эта запись лишь показывает переходы состояний элементов в реакции горения водорода.

Здесь молекулярный водород и протон водорода образуют сопряженную пару «основание – сопряженная кислота», а кислород и условный «оксид-анион» образует сопряженную пару «кислота – сопряженное основание».

Термодинамическая сила кислот и оснований

Как и во всех ранних теориях, термодинамическая сила кислоты будет определяться устойчивостью сопряженного основания, а для основания – устойчивостью сопряженной кислоты [3].

Например, возьмём катион Pb2+. Если рассматривать его основные

свойства, то сопряженная для него кислота (Pb (+4)) является крайне неустойчивой, следовательно, он будет очень неохотно отдавать электроны и тогда будет очень слабым основанием.

Напротив, Bi (+5) будет сильнейшей редокс-кислотой, так как сопряженное основание - катион Bi3+ или более стабильный оксокатион BiO+ - очень устойчивые частицы [5].

Кинетическая сила кислот и оснований

Кинетическая сила кислоты или основания соответственно будет определяться скоростью и пространственной доступностью перехода кислоты в сопряженное основание или основания в сопряженную кислоту [3].

К примеру, в реакции с водой калий является более активным редокс-основанием, чем натрий, так как скорость восстановления водорода из воды выше у калия.

Для количественного описания силы кислот и оснований в ОВР недостаточно знаний о количестве переданных электронов, так как их число не дает ничего ровным счётом. Необходимо более точные значения и величины, для чего и следует прибегнуть к константам кислотности и основности [1].

Было получено выражение для константы равновесия, следовательно, можно сделать вывод о ее принадлежности к константам кислотности или основности, однако стоит сделать ряд уточнений:

В силу более высокой глубины протекания реакция кислотно-основного взаимодействия по редокс-теории следует использовать не K равновесия, а её отрицательный десятичный логарифм:

$$pK_a = -\log K_a$$

В силу того, что в уравнении Нернста используется не абсолютный потенциал, а разность потенциалов кислоты и основания, следовательно, выражение для константы основности будет иметь вид:

$$K = e^{\frac{-nFE}{RT}}$$

А для константы кислотности:

$$K = e^{\frac{nFE}{RT}}$$

Тогда его pKb будет иметь вид:

$$pK_b = -\log\frac{1}{K_a} = \log K_a$$

Здесь Ka – константа кислотности для сопряженного основания.

Таблица 1. Константы кислотности и основности по редокс-теории для некоторых веществ (стандартные условия)

Вещество	Кислотность		Основность	
	Процесс	pK_a	Процесс	pK_b
Хлор (Cl_2)	$Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-$	-46	$Cl_2 - 14\bar{e} \rightarrow 2Cl^{+7}$	187.12
Сера (S)	$S + 2\bar{e} \rightarrow S^{2-}$	-4.78	$S - 6\bar{e} \rightarrow S^{+6}$	36.31
Водород (H_2)	$H_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2H^-$	76.31	$H_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2H^+$	0
Гидразин (N_2H_4)	$2N^{-2} + 2\bar{e} \rightarrow 2N^{-3}$	-3.39	$2N^{-2} - 4\bar{e} \rightarrow N_2$	-78.64
Уксусная кислота (CH_3COOH)	$C^{+3} + 2\bar{e} \rightarrow C^{+1}$	4.41	$C^{+3} - 1\bar{e} \rightarrow C^{+4}$	-4.75
Фосфористый ангидрид (P_2O_3)	$2P^{+3} + 6\bar{e} \rightarrow 2P$	33.9	$2P^{+3} - 4\bar{e} \rightarrow 2P^{+5}$	-54.58

Как и во всех ранее представляемых научному сообществу теориях кислотно-основных взаимодействий, существуют вещества, которые в зависимости от ситуации могут вести себя и подобно тому, как ведут себя кислоты, и подобно тому, какие свойства проявляют основания [2].

В нашем случае это должны быть вещества, которые проявляют или могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность. Притом нужно заметить, что двойственность должна относиться к атому одного и того же элемента, ведь иначе любое вещество с ковалентной полярной связью будет являться редокс-амфотерным.

Такие вещества, которые могут быть как кислотами, так и основаниями, называются редокс-спиртами, притом предлагается два типа редокс-спиртов: истинные и условные.

1) Истинные редокс-спирты

Истинными спиртами в данной работе будут являться те соединения, которые способны быть как окислителями, так и восстановителями практически в равных степенях.

Таких соединений очень мало, но среди них можно отметить воду (H_2O), уксусную кислоту (CH_3COOH), серу (S) и т.д.

Редкость данных соединений обусловлена именно кинетическими и термодинамическими особенностями, которые будут обеспечивать преимущественное проявление каких-то определённых свойств, а не одновременно и тех, и тех.

2) Условные редокс-спирты

В отличие от истинных спиртов практически любое редокс-амфотерное вещество можно назвать условным спиртом.

Данные соединения встречаются в разы чаще (SO_2, CO, NO и т.д.)

К примеру, монооксид углерода (CO) должен быть и сильным основанием, и средней кислотой. Однако на практике вряд ли что им можно окислить, кроме водорода:

$$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + N_2$$

Таким образом, условные спирты в редокс-теории вопреки определению промежуточной степени окисления, не всегда проявляют реальную природу редокс-спиртов, что опять же вытекает из кинетики и термодинамики этих веществ или веществ-партнеров по реакции.

Данный подход позволяет обобщить данные, получаемые, к примеру, из диаграмм Латимера и Фроста и применить основные положения других теорий кислотности-основности к реакциям переноса электронов.

Литература

1. Белл, Р. П. Протон в химии / Р. П. Белл; пер. с англ. Л. С. Егиазарова, Ю. Н. Шехтера; под ред. Я. М. Варшавского. — Москва: Мир, 1977. — 382 с.

2. Людер, В. Электронная теория кислот и оснований / В. Людер, С. Цуффанти; пер. с англ. Н. И. Жукова; под ред. А. И. Шатенштейна. — Москва: Иностранная литература, 1950. — 184 с.

3. Реутов, О. А. Органическая химия: в 4 ч.: учебник для вузов / О. А. Реутов, А. Л. Бутин. — 5-е изд., перераб. и доп. — Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — Ч. 1. — 567 с.; Ч. 2. — 489 с.; Ч. 3. — 544 с.; Ч. 4. — 384 с.

4. Шатенштейн, А. И. Теория кислот и оснований: исторический очерк и современное состояние / А. И. Шатенштейн. — Москва: Химия, 1968. — 264 с.

5. Шевельков, А. В. Неорганическая химия: учебник / А. В. Шевельков, А. А. Дроздов, М. Е. Тамм. — Москва: Издательство Московского университета, 2023. — 624 с.

УДК 004.9:544.18

От хаоса данных к механизму: программный код для квантово-химического анализа без рутины

Коваль Г. Д., Гогильчин А. С., Краснякова Т.В. канд. хим. наук доц., Митченко С. А., д-р хим. наук проф.

ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, Россия

E-mail: koval.gk@yandex.ru

Современная химия давно вышла за рамки исключительно экспериментального поиска. Сегодня понимание механизмов химических реакций, предсказание их маршрутов и оптимизация каталитических систем немыслимы без привлечения методов вычислительной химии. В центре этого подхода находится квантово-химическое моделирование – совокупность методов, основанных на фундаментальных законах квантовой механики, позволяющих рассчитывать электронную структуру, геометрию, энергетику химических систем без привлечения эмпирических параметров (ab initio) или с их минимальным использованием (DFT). Однако с ростом вычислительных мощностей и усложнением исследуемых систем возникла новая проблема — информационный барьер, когда объем генерируемых данных настолько велик, что их ручная обработка становится главным лимитирующим фактором исследования.

При квантово-химическом моделировании механизмов реакций с использованием разных программных пакетов, например, Gaussian [1], ORCA и др., исследователи сталкиваются с необходимостью обработки огромных массивов выходных данных. Основная проблема состоит в высокой доле рутинной ручной работы: многократное открытие текстовых редакторов, поиск по ключевым словам, копирование и перенос числовых значений в таблицы, а также ручное форматирование отнимают много времени и повышают вероятность ошибок. Стандартные программы-визуализаторы удобны для просмотра единичных структур, но не обладают достаточным функционалом для потоковой выгрузки данных и построения количественных корреляций. С целью создания единой интегрированной среды для решения этих задач на языке Python с использованием библиотек NumPy, Pandas и PyQt6 была разработана программа, выполняющая три ключевые функции при работе с выходными файлами Gaussian: 1) извлечение термохимических характеристик, 2) анализ изменения параметров системы при движении по координате реакции, 3) автоматизация поиска конфигураций реагентов и продуктов, соответствующих найденному переходному состоянию.

Модуль извлечения термохимических данных предназначен для пакетной обработки выходных файлов Gaussian с целью сбора 12 ключевых

энергетических характеристик. Разработанный алгоритм последовательно ищет в тексте файла как итоговые термохимические величины, так и их составляющие: электронную энергию, поправки на нулевые колебания, тепловую энергию, энтальпию и энергию Гиббса. Такой многоуровневый поиск обеспечивает надежность работы с результатами, полученными в разных версиях программы Gaussian. Если итоговые суммы не найдены в явном виде, программа рассчитывает их самостоятельно на основе извлеченных компонентов [2]. Все полученные значения автоматически собираются в сводную таблицу Excel, структурированную для удобного сравнительного анализа (параметры в строках, файлы в столбцах), что гарантирует точность и исключает ошибки ручного переноса.

Функция анализа IRC осуществляет автоматическое считывание текстовых выходных файлов и извлекает геометрические параметры на каждом шаге реакции. На основе декартовых координат программа, используя методы векторной алгебры, вычисляет ключевые внутренние координаты: межатомные расстояния и валентные углы. Идентификация химических связей происходит динамически — на каждом шаге реакции расстояния между атомами сравниваются с суммой их ковалентных радиусов с заданным пороговым допуском. Это позволяет не только отслеживать изменения существующих связей, но и фиксировать моменты образования новых или разрыва старых, что является ключевым для понимания механизма. Программа обеспечивает упорядочивание всех шагов (реагенты → переходное состояние → продукты) и сохраняет геометрии в отдельные файлы. Итоговые результаты компилируются в сводную таблицу формата *.dat, которая представляет собой количественное описание эволюции энергии и структурных параметров системы вдоль координаты реакции.

Верифицировать локализацию переходного состояния (TS) на координате реакции можно путем поиска конфигураций реагентов и продуктов, соответствующих найденному TS. Разработанная функция автоматизирует этот процесс, который иначе требует ручной модификации файлов. Алгоритм анализирует файл с расчетом колебательного спектра, идентифицирует моду с мнимой частотой и извлекает соответствующие векторы атомных смещений. Программа автоматически генерирует два новых входных файла: в них координаты атомов сдвинуты вдоль вектора смещения в прямом и обратном направлениях. Важнейшей особенностью является интеллектуальная модификация маршрутного блока (Route Section) исходного файла: программа автоматически удаляет директивы, специфичные для поиска TS (например, Opt=TS), подготавливая файлы для стандартной оптимизации геометрии к ближайшим локальным минимумам.

Ключевым преимуществом разработанного программного обеспечения является не только функциональная полнота, но и синергия реализованных модулей в рамках единой рабочей среды. Это обеспечивает бесшовный

переход между различными этапами исследования: от первичного скрининга термохимических данных для выявления ключевых интермедиатов и переходных состояний до детального анализа конкретного пути реакции и последующей верификации его конечных точек. Таким образом, программа представляет собой не набор разрозненных утилит, а целостный инструментарий, который сопровождает исследователя на всех этапах анализа, преобразуя неструктурированный текстовый вывод в готовые к анализу материалы: структурированные таблицы для построения графиков и входные файлы для новых расчетов.

Практическая значимость разработки заключается в интеграции описанных функций в единое приложение с удобным графическим интерфейсом. Программный код кардинально ускоряет обработку выходных данных Gaussian, трансформируя часы монотонной работы в несколько секунд машинной обработки. Он избавляет исследователя от механической работы и предоставляет готовые структурированные данные, выступая мостом между «сырыми» результатами расчетов и их глубокой химической интерпретацией. Это позволяет специалисту сконцентрироваться на анализе, выдвижении гипотез и понимании химических превращений в системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Дизайн катализируемых простыми ацидокомплексами переходных металлов реакций C-C и C-X сочетания с использованием ацетилена и органилгалогенидов» (FRES-2026-0010).

Литература

1. Gaussian 09, Revision D.01 : программа для квантово-химических расчётов / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [и др.]. – Wallingford (CT) : Gaussian, Inc., 2009.

2. Ochterski J. W. Thermochemistry in Gaussian [Электронный ресурс]. – Wallingford (CT) : Gaussian, Inc., 2000. – URL: https://gaussian.com/wp-content/uploads/dl/thermo.pdf (дата обращения: 28.03.2026).

УДК 544.43:547.565

Комплексообразование и антирадикальные эффекты синергизма в бинарных композициях кверцетина с олиго- и полисахаридами

Конайленко В.А.*, *студент 5 курса специалитета*, *Белая Н.И.*, *Белый А.В.*, *Козенко И.А.

ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия

E-mail: vlad.konaylenko@gmail.com

Одним из распространенных способов получения полимерных соединений пролонгированного действия для фармацевтической, пищевой и агрохимической промышленностей является присоединение к природным полимерам низкомолекулярных веществ путем ковалентной модификации олиго- и полисахаридов путем введения в их структуру природных фенольных соединений с высокой антиоксидантной активностью. Такой подход, безусловно, приводит к расширению функциональности полисахарида, поскольку образующиеся комплексы проявляют антиоксидантную активность выше, чем у углеводов, но по сравнению с исходным фенольным антиоксидантом она либо не изменяется, либо понижается. Причина заключается в том, что ковалентная модификация полисахаридов фенолами приводит, как правило, либо к окислительной деструкции активного фенольного компонента, либо к чрезмерному связыванию функциональных групп, ответственных за антиоксидантную и антирадикальную активность вещества.

Целью данной работы является исследование процессов комплексообразования в бинарных композициях кверцетина (Flav–OH) с олиго- и полисахаридами (Sacch), а также изучение *in vitro* эффектов синергизма композиций в реакции с радикалом 2,2′-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH$^{\bullet}$) и определение *in silico* острой токсичности компонентов смеси у крыс при разных способах введения.

В качестве объектов исследования использовали олигосахариды с двумя, тремя и четырьма углеводными остатками (мальтоза, лактоза, сахароза, мальтотриоза, мелицитоза, рафиноза и стахиоза) в композиции с растительным флавоноидом кверцетином. Реакционную способность олигосахаридов сравнивали с моносахаридами (глюкоза, галактоза, арабиноза и фруктоза) и полисахаридом арабиногалактаном.

Методом ЯМР- и УФ-спектроскопии установлено образование водородносвязанных комплексов кверцетина с олиго- и полисахаридами состава 1:1. Контролировали изменение оптической плотности раствора Flav–OH в зависимости от концентрации Sacch (рис. 1). Эксперимент проводили при температуре 293±2 К в солянокислом буфере с pH 2 для предотвращения процесса диссоциации кверцетина. Время выдержки раствора Flav–OH с Sacch составляло 40 минут.

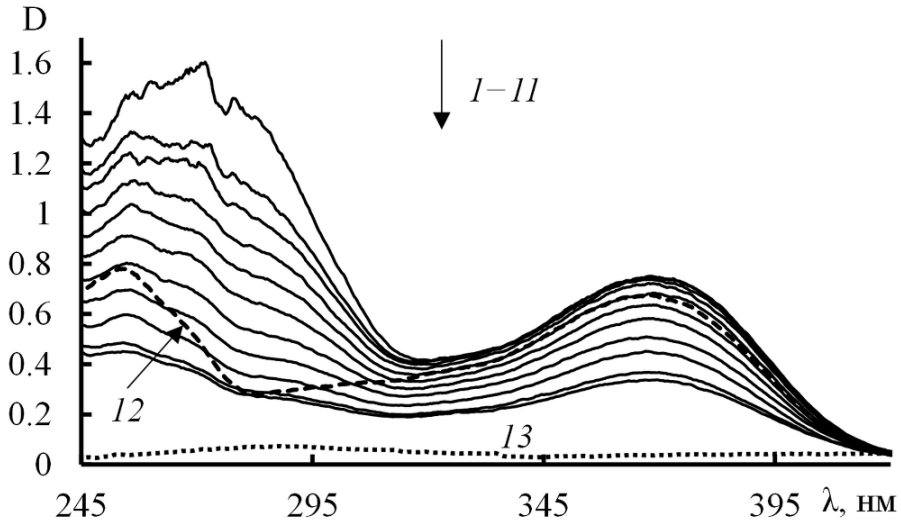


Рисунок 1. УФ-спектры поглощения кверцетина ($4\cdot10^{-5}$ моль·л$^{-1}$) (*12*), рафинозы ($5\cdot10^{-2}$ моль·л$^{-1}$) (*13*) и смеси кверцетина ($4\cdot10^{-5}$ моль·л$^{-1}$) с рафинозой при концентрации: *1* – $5\cdot10^{-2}$; *2* – $4\cdot10^{-2}$; *3* – $3{,}5\cdot10^{-2}$; *4* – $3\cdot10^{-2}$; *5* – $2{,}5\cdot10^{-2}$; *6* – $2\cdot10^{-2}$; *7* – $1{,}5\cdot10^{-2}$; *8* – $1\cdot10^{-2}$; *9* – $8\cdot10^{-3}$; *10* – $6\cdot10^{-3}$; *11* – $5\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$. Растворитель – солянокислый буфер с pH = 2, T = 298±2 K.

Таблица 1. Параметры реакции комплексообразования и антирадикальных эффектов синергизма композиций кверцетина с моно-, олиго- и полисахаридами, а также прогнозируемые *in silico* величины острой токсичности компонентов смеси (LD_{50}) у крыс при внутрибрюшинном (IP), внутривенном (IV) и подкожном (SC) способах введения

Углевод	$K_{Flav–OH…Sacch}$, л·моль$^{-1}$	Δ_rG_{298}, кДж·моль$^{-1}$	SE, %	S	LD_{50}, мг·кг$^{-1}$		
					IP	IV	SC
Глюкоза	2,29±0,08	-1,88±0,06	17,1±0,6	1,02±0,03	–	1740	3024
Галактоза	3,16±0,11	-2,61±0,09	10,2±0,4	0,96±0,04	–	1740	3024
Арабиноза	3,6±0,13	-2,91±0,10	14,4±0,5	1±0,03	–	2040	1995
Фруктоза	3,81±0,13	-3,04±0,10	16,07±0,6	1,01±0,04	1206	2048	6024
Мальтоза	$(5{,}13\pm0{,}15)\cdot10^1$	-8,94±0,27	39,7±1,4	1,1±0,04	1290	2556	7017
Лактоза	$(1{,}96\pm0{,}07)\cdot10^1$	-6,76±0,27	43,0±1,5	1,13±0,05	1290	2556	7017
Сахароза	$(1{,}03\pm0{,}03)\cdot10^1$	-5,30±0,32	50,9±1,8	1,19±0,04	1936	3725	8042
Мальтотриоза	$(2{,}10\pm0{,}07)\cdot10^1$	-6,91±0,23	81,4±2,8	1,43±0,05	1732	2518	8545
Мелицитоза	$(1{,}04\pm0{,}03)\cdot10^1$	-5,31±0,20	59,0±2,0	1,25±0,04	2380	3177	8275
Рафиноза	$(1{,}00\pm0{,}03)\cdot10^1$	-5,22±0,19	45,8±1,6	1,15±0,04	2761	4508	10550
Стахиоза	$(2{,}73\pm0{,}09)\cdot10^1$	-7,50±0,24	25,6±0,9	0,99±0,03	3208	3995	10430
Арабиногалактан	$(6{,}36\pm0{,}19)\cdot10^3$	-20,0±0,7	127±5	1,17±0,04	–	–	–

По величинам констант устойчивости ($K_{Flav–OH…Sacch}$) и изменению свободной энергии Гиббса (Δ_rG_{298}) комплексообразования показано (табл. 1), что равновесие процесса смещено в сторону образования ассоциата, а устойчивость комплексов возрастает в ряду моно-, олиго- и полисахаридов. Видно, что константы устойчивости комплексов с ди-, три- и тетрасахаридами не превышают 50 л·моль$^{-1}$, а с полисахаридом –

арабиногалактаном эта величина резко возрастает до более чем 6000 л·моль$^{-1}$. Для моносахаридов, которые являются мономерными звеньями исследованных олиго- и полисоединений, величина $K_{Flav–OH…Sacch}$ закономерно значительно меньше и изменяется в диапазоне от 2,3 до 3,8. Наиболее устойчивым является комплекс кверцетина с арабиногалактаном.

В эксперименте *in vitro* методом фотоколориметрии установлено, что образование водородносвязанных комплексов в растворе приводит к появлению эффектов синергизма (SE и S) в бинарных смесях кверцетина с углеводами (при соотношении 7:3 с суммарной концентрацией смеси 60,21 мг·кг$^{-1}$) в реакции с DPPH$^{\bullet}$ (рис. 2).

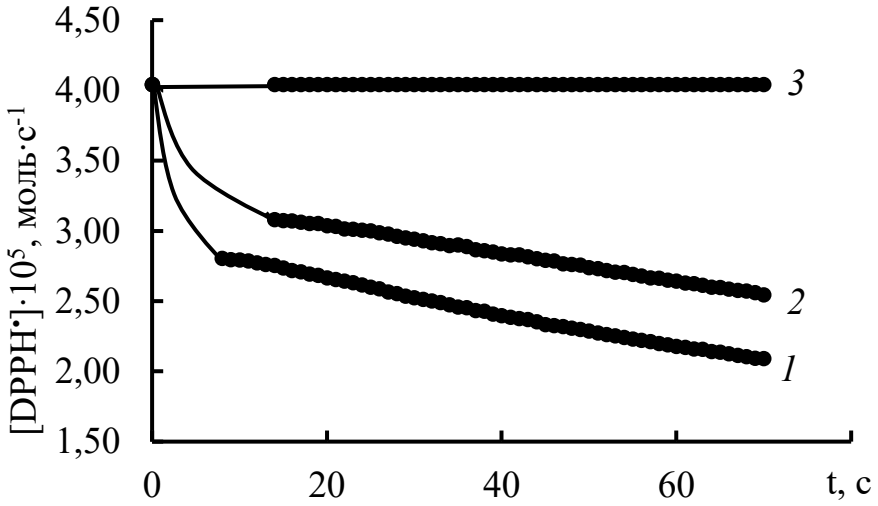


Рисунок 2. Кинетические кривые расходования DPPH$^{\bullet}$ в присутствии кверцетина ($3{,}33\cdot10^{-2}$ г·л$^{-1}$) (*2*), арабиногалактана ($1{,}42\cdot10^{-2}$ г·л$^{-1}$) (*3*) и их смеси (*1*) в соотношении 7:3 с сумарной концентрацией $4{,}75\cdot10^{-2}$ г·л$^{-1}$. Растворитель – этанол, T = 298±2 K.

$$SE = \left(\left(\upsilon_{(0)mix} - \upsilon_{add}\right)/\upsilon_{add}\right) \cdot 100\%,$$

где $\upsilon_{(0)mix}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ со смесью кверцетина и сахарида, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{add} = \upsilon_{(0)Flav-OH} + \upsilon_{(0)Sacch} = \upsilon_{(0)Flav-OH}$ – величина начальной скорости в предположении, что действие смеси аддитивно; $\upsilon_{(0)Flav-OH}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ с кверцетином при ее молярной концентрации, взятой в смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{(0)Sacch}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ с сахаридом при его молярной концентрации, взятой в смеси, моль/(л·с); SE_{max} – максимальное значение синергического эффекта смеси, %. Эффект считается зафиксированным, если SE > 0.

$$S = \upsilon_{(0)mix}/\upsilon_{(0)Flav-OH(100)},$$

где $\upsilon_{(0)\mathrm{Flav-OH}(100)}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ с кверцетином при ее концентрации, равной суммарной молярной концентрации смеси, моль/(л·с). Эффект считается зафиксированным, если $S > 1$.

На примере сахаридов с разным количеством глюкозных остатков установлено, что эффект синергизма возрастает в ряду моно-, ди- и трисахаридов: глюкоза < мальтоза < мальтотриоза.

Наиболее высокие SE, определенные по начальной скорости расходования радикала, характерны для смеси кверцетина с арабиногалактаном (127%), а также для впервые предложенных бинарных композиций кверцетина с мальтотриозой (81,4%) и мелицитозой (59,0%). В опытах *in silico* методом QSAR в программе GUSAR показано, что компоненты смесей не проявляют острой токсичности при введении в организм крысы разными способами в концентрациях, при которых полученные композиции (42,21 мг·кг$^{-1}$ кверцетина и 18,0 мг·кг$^{-1}$ углевода) способны проявлять выраженную антирадикальную активность.

Таким образом, методами фотоколориметрии, ЯМР- и УФ-спектроскопии установлено, что образование водородносвязанных комплексов лежит в основе антирадикального синергического действия смеси кверцетина с олиго- и полисахаридами и приводит к повышению функциональности как углеводного, так и флавоноидного компонентов. Наиболее высокие антирадикальные синергические эффекты характерны для смеси кверцетина с полисахаридом – арабиногалактаном, а также для впервые предложенных бинарных композиций кверцетина с мальтотриозой и мелицитозой. В эксперименте *in silico* показано, что компоненты смесей не проявляют острой токсичности на крысах в концентрациях, при которых полученные композиции способны проявлять выраженную антирадикальную активность.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1025031300063-2-1.4.3 Антиоксидантные синергические системы природного происхождения).

УДК 620.193

Противокоррозионные композиции, модифицированные порошком цинка для защиты углеродистой стали

Курьято В.А.[1,2], Князева Л.Г.[1] д-р хим. наук, доц.,
Дорохов А.В.[1] канд. хим. наук, Курьято Н.А.[3] канд. хим. наук
[1]ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Тамбов, Россия
[2]ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», Тамбов, Россия
[3]АО «Пигмент», Тамбов, Россия
E-mail: cska-sparta@yandex.ru

Ингибиторная защита является наиболее распространённым и технологически продуманным способом защиты от коррозии. Масляные покрытия традиционно широко используются благодаря простоте их приготовления и нанесения, долговечности, устойчивости к агрессивным средам и легкости восстановления [1-3]. Кроме того, масла, уже использованные по своему прямому назначению, могут быть использованы повторно.

Для увеличения срока службы антикоррозионных материалов актуально использование диспергированных металлических наполнителей, которые могут улучшить адгезию и механическую прочность покрытий, а также способствовать их самовосстановлению и уплотнению. Металлические наполнители, как и другие диспергированные наполнители, могут блокировать поры в покрытии, тем самым продлевая путь промоторов коррозии к защищаемой поверхности, что замедляет процесс коррозии.

Цинк является одним из наиболее широко используемых металлических наполнителей. Хорошо известна доступная технология «холодного» цинкования металлов с использованием цинксодержащих красок и лаков, позволяющая защищать различное оборудование от коррозии в агрессивных средах, в том числе в труднодоступных местах. Однако для достижения эффективной защиты необходимо обеспечить электрический контакт между частицами цинка и сталью внутри покрытия. Для этой цели обычно используется цинковый порошок в высоких концентрациях [4], несмотря на то, что это токсичный и дорогостоящий материал.

В свою очередь, материалы с более низким содержанием цинкового порошка в покрытии проще в использовании, но, если соблюдаются все стандарты нанесения и подготовки поверхности, также способны обеспечивать надежную защиту в течение длительного времени. Экспериментально показано, что оптимальный размер частиц цинковой

пыли, обеспечивающий эффективную катодную защиту металла цинксодержащим покрытием, составляет 3-15 мкм. Увеличение размера частиц более 15 мкм снижает укрывающую способность цинксодержащих покрытий, сопротивление осаждению и затрудняет их нанесение на поверхность и получение покрытий заданной толщины [5]. Материалы на масляной основе, наполненные цинком, просты в приготовлении, применении, деконсервации и повторной консервации, устойчивы к агрессивным воздействиям окружающей среды и достаточно экономичны.

Целью данного исследования является изучение защитных свойств композиций на основе отработанного моторного масла и цинковых порошков с различным диаметром частиц по отношению к стали Ст3.

Исследование проводилось на образцах углеродистой стали Ст3 следующего состава (мас. %): C – 0,20; Mn – 0,51; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,32; Ni – 0,21; Cu – 0,23; Fe – 98,29.

Изучали составы на основе моторного масла М10Г2(к) со сроком службы ~300 часов (ММО), а в качестве диспергированного наполнителя в количестве 40–60% – цинковый порошок двух марок, ПЦ-1 и ПЦР-1 с различным диаметром частиц. Составы готовились при интенсивном механическом перемешивании. Диаметр частиц цинкового порошка ПЦ-1 (ГОСТ 12601-76) составлял 3–7 мкм, с содержанием примесей в %: железо – 0,0005; свинец – 0,01; кадмий – 0,0015, медь – 0,0004, олово – 0,001; мышьяк – 0,0005 и сурьма – 0,001. Диаметр частиц в ПЦР-1 (ТУ 1721-002 – 194228-97) составлял 25–40 мкм. Присутствовали следующие примеси: железо – 0,05%; свинец – 0,01%; кадмий – 0,002%; медь – 0,004%; олово – 0,001%; мышьяк – 0,0005%.

Образцы размером 30 х 30 х 3 мм погружали в консервирующую ванну на 10 секунд при комнатной температуре для нанесения покрытия, после чего оставляли в вертикальном положении на воздухе на 24 часа, чтобы излишки состава стекли и образовалась защитная пленка. Толщину масляной пленки h (в м) на поверхности металла определяли по формуле:

$$h = \frac{\Delta m \cdot 106}{S \cdot \rho} \qquad (1)$$

где Δm – изменение массы образца до и после образования покрытия, кг; S – площадь поверхности, м²; ρ – плотность консервирующего материала, кг/м³.

Размер частиц цинка влияет на коррозионный потенциал стали, как показано в таблице 1.

Таблица 1. Коррозионный потенциал стали с покрытиями в растворе 0,5 М NaCl

Марка цинкового порошка	Коррозионный потенциал, В			
	Без покрытия	С содержанием Zn в ММО, %		
		40	50	60
ПЦ-1	-0,50	-0,63	-0,70	-0,75
ПЦР-1	-0,47	-0,55	-0,58	-0,62

Чем больше размер частиц цинка, тем меньше отрицательный сдвиг потенциала. Однако возможна протекторная защита в присутствии порошков ПЦ-1 и ПЦР-1 в концентрациях в диапазоне 40 – 60% по весу. Коррозионный потенциал стали с цинковым масляным покрытием изменяется со временем, но остается более отрицательным, чем потенциал защищаемого металла (рис. 1).

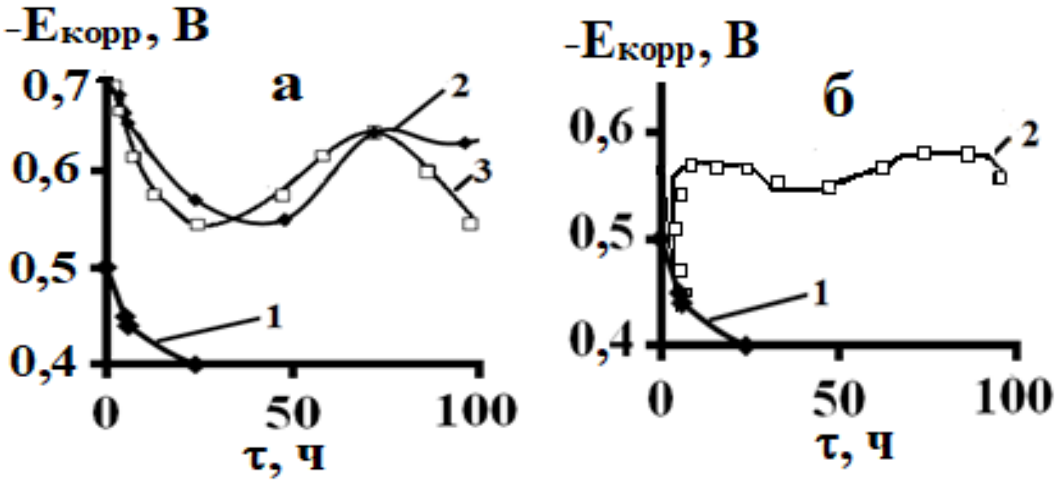


Рис. 1. Зависимость коррозионного потенциала стали в 0,5 М растворе NaCl, покрытой защитным составом на основе ММО и ПЦ-1 (а), ПЦР-1 (б), от времени при комнатной температуре. Содержание Zn, %: 1 – без покрытия; 2 – 40; 3 – 50

Размер частиц цинка влияет на толщину образующегося масляного покрытия (табл. 2). Ожидаемого увеличения толщины покрытия не происходит с увеличением размера частиц цинка. Это, вероятно, связано с уменьшением укрывной способности покрытия и его устойчивости к осаждению. Чем меньше размер частиц цинка, тем больше толщина масляной пленки. Толщина покрытия увеличивается только при использовании ПЦ-1 с увеличением концентрации цинкового наполнителя.

Таблица 2. Влияние содержания цинка на скорость коррозии стали и защитное действие в растворе 0,5 М NaCl

C_{Zn}, %	Защитный эффект (Z, %) и скорость коррозии (K, г/(м^2·ч))					
	ПЦ-1			ПЦР-1		
	h, мкм	K	Z	h, мкм	K	Z
Без покрытия	-	0,058	-	-	0,058	
0	20	0,028	51	20	0,028	51
40	35	0,011	81	23	0,019	66
50	39	0,011	82	25	0,018	68
60	45	0,011	82	25	0,017	70

Размер частиц цинка влияет на защитный эффект (Z) пленки масляного состава при коррозионных испытаниях в растворе 0,5 М NaCl. Защитная эффективность пленки ММО составляет 51% за счет продуктов окисления, образующихся в процессе ее функционального использования и действующих как ингибиторы. Добавление порошка цинка к ММО повышает защитную эффективность, причем более значительное увеличение наблюдается при использовании ПЦ, что, скорее всего, связано с меньшим диаметром частиц цинка и большей толщиной покрытия в этом случае.

Литература

1. Protective Efficiency of Oil Compositions in the Presence of Sulfur-containing Corrosion Stimulators / V. I. Vigdorovich, L. E. Tsygankova, L. G. Knyazeva// Chem.Technol. Fuels Oils.– 2020. –Vol. 56. No. 4. – P. 570-579. doi: 10.1007/s10553-020-01169-9

2. Development and study of corrosion inhibitors based on tall oil / L.V. Taranova, A.M. Glazunov, E.O. Zemlyansky, A.G. Mozyrev // Oil and Gas. – 2021. No. 2. – P. 147-158. doi: 10/31660/0445-0108-2021-2-147-158

3. Anti-Corrosion Properties of Oil Compositions Based on Combined Corrosion Inhibitor M-531 /L.G. Knyazeva, L.E. Tsygankova, A.V. Dorokhov, N.A. Kuryato, I.V. Zarapina // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2023. – Vol.12. No. 1. – P. 309-323. doi: 10.17675/2305-6894-2023-12-1-18

4. New domestic zinc-filled materials / I.V. Frishberg, O.Yu. Subbotina, O.N. Pavlyukova, O.V. Yaroslavtseva, N.V. Kishkoparov // Industrial painting.– 2003. No. 1. – P. 8–15

5. Protective zinc-filled primers. Effect of components on anticorrosion efficiency. Part 1 /S. N. Stepin, S. I. Tolstosheeva, A. P. Svetlakov // Bull. Technol. Univ. – 2016. Vol.19. No. 9. – P. 122-128

УДК 678.6:553.3/.9

Эпоксидные композиты аминного отверждения, наполненные материалами из геотермальных месторождений

Лыга В. Ю.[1], Михальчук В. М. [1], д-р хим. наук, проф.,
Лыга Р. И. [1], канд. хим. наук, доц., Сергеева А. В.[2], канд. хим. наук
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия
[2]ФГБУН Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия
E-mail: viktorialyga@mail.ru

Территория Камчатского края занимает первое место по запасам геотермальных ресурсов в стране. Комплексное использование Камчатских гидротермальных месторождений является актуальной задачей. Самым крупным геотермальным комплексом на Камчатке является Мутновский ГК. Высокой минерализацией отличается состав самого теплоносителя в этом регионе и разнообразен вещественный состав техногенных отложений МГК – это рудные и нерудные минералы. Особый интерес представляют последние, к числу которых относятся соединения кремнезема – от аморфного опала и халцедона (или переходных агрегатов между ними) до кристаллического кварца. Среди них возможно также наличие химически чистого кремния. Минералы, в составе которых присутствует SiO_2, могут положительно повлиять на свойства полимерных композитов и/или покрытий на их основе.

Целью данной работы является анализ перспективы применения материалов из геотермальных источников МГК в качестве наполнителей для повышения устойчивости эпоксидно-аминных композитов и покрытий к внешним факторам воздействия.

Композиты получали на основе низковязкой эпоксидной смолы и полиэфирного аминного отвердителя. В качестве наполнителей использовали обсидиан, силикатный снег со скважины Скв-047-1/24 и материалы техногенных отложений с нескольких скважин МГК (Скв-019/24, Скв-022-2/23 и Скв-035-1/23) (табл. 1). Концентрация наполнителей составляла1, 2 и 5 мас. %.

Исследован состав материалов техногенных отложений, изучено влияние наполнителей на термомеханические свойства композитов, определено содержание золь-фракции, определена устойчивость композитов к высокотемпературному окислению кислородом и в целом к термоокислительной деградации в изотермических и неизотермических условиях, а также проведен анализ возможности применения эпоксидных покрытий, наполненных продуктами

геотермальной деятельности, для антикоррозионной защиты алюминиевых сплавов. Для достижения поставленной цели применяли ряд физико-химических методов исследования: термомеханический анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию, газоволюмометрический, термогравиметрический и потенциодинамический методы, испытания покрытий в камере соляного тумана.

Таблица 1. Содержание оксида кремния в материалах геотермальных месторождений МГК

Образец	Описание	SiO_2, %
Скв-047-1/24	Силикатный снег скважины	92.75
Скв-019/24	Отложения аморфные опаловые около скважины	до 90
Скв-022-2/23	Отложения силикатного снега, аморфный силикагель, вокруг скважины	89.94
Скв-035-1/23	Отложения аморфные опаловые в стволе скважины	87.64
обсидиан	Обсидиан на открытой поверхности	до 85

Рентгенофазовый анализ показал, что природа оксида кремния, входящего в состав продуктов геотермальной деятельности из МГК, отвечает аморфному материалу, наполовину состоящему из кварца и наполовину – из кристобалита (дифрактограммы материала имеют очень сильно размытые рефлексы).

Установлено, что такие наполнители, как обсидиан и силикатный снег, смещают интервал α-релаксационного перехода композитов в область более низких температур, однако при увеличении степени наполнения от 1 до 5 % их пластифицирующее действие на полимерную матрицу не усиливается. Содержание золь-фракции в композитах в значительной мере зависит от способа диспергирования материалов в полимерном связующем при получении образцов.

Предварительные исследования тонких эпоксидных покрытий, содержащих в своем составе материалы из геотермальных месторождений МГК, показали, что такие покрытия способны проявлять антикоррозионные свойства на поверхности медьсодержащих алюминиевых сплавов в нейтральной среде: плотность тока коррозии покрытого сплава Д16 существенно снижается.

Работа выполнена в рамках государственного задания FRRE-2026-0020 (номер госрегистрации 1025031300099-7-1.4.4).

УДК 544.723.2

Фотокаталитические свойства композиционных материалов на основе серебросодержащих титанатов калия

Максимова Л.А[1]., канд. хим. наук, Бредихина Т.А.[1],
Третьяченко Е.В[1]., канд. хим. наук, доц.,
Саунина С.И.[2], канд. физ.-мат. наук., доц.
[1]ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия
[2]ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», Челябинск, Россия
E-mail: liliamacsimova@mail.ru

Разработка многофункциональных материалов для водоочистки и бактерицидных покрытий требует сочетания высокой сорбции, каталитической активности и устойчивости к внешним воздействиям. Перспективную основу таких материалов составляют слоистые полититанаты калия. Их развитая поверхность, ионообменные свойства и структурная стабильность создают основу для создания высокоэффективных сорбентов широкого спектра действия [1,2].

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния обработки полититанатов калия растворами нитрата серебра на их состав, сорбционные и фотокаталитические свойства.

Исходные порошки полититанатов калия, синтезированные при соотношении компонентов TiO_2:KOH:KNO_3 30:30:40, 30:50:20, 40:50:10, получали в соответствии с методикой [3]. Далее полученные порошки обрабатывались 0,1М раствором нитрата серебра $AgNO_3$ в течение суток.

Таблица 1. Элементный состав исходных и серебросодержащих полититанатов калия

Образец	K_2O, масс.%	TiO_2, масс.%	K_2O:TiO_2, масс.%
Исходные полититанаты калия			
ПТК 30:30:40	21,79	78,21	1:3,6
ПТК 30:50:20	21,27	78,73	1:3,7
ПТК 40:50:10	17,93	82,07	1:4,6
Серебросодержащие полититанаты калия			
Образец	K_2O, %	TiO_2, %	Ag_2O, %
ПТК-Ag 30:30:40	2,65	55,69	41,66
ПТК-Ag 30:50:20	2,99	51,62	45,39
ПТК-Ag 40:50:10	2,88	55,67	41,45

Исследование элементного состава исходных и модифицированных полититанатов калия проводилось с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Согласно полученным данным (см.табл.1), после модифицирования наблюдается снижение

содержания калия (в пересчете на оксид) и увеличение доли серебра, что свидетельствует о протекании ионообменных процессов, в результате которых ионы калия в структуре титаната частично замещаются ионами серебра. Высокое содержание серебра в модифицированных образцах ПТК, предположительно, обусловлено также формированием на поверхности частиц полититанатов оксидно-гидроксидных соединений серебра.Изучение фотокаталитической активности исходных и модифицированных серебром форм полититаната калия проводилось с использованием реакции разложения метиленового синего (МС) в качестве модельного красителя. На начальном этапе все исследуемые системы «раствор–катализатор» помещались в темноту на один час с целью оценки их сорбционной способности (рис. 1). Затем образцы подвергались облучению с помощью лампы, имитирующей солнечный свет. Концентрацию оставшегося в растворе метиленового синего измеряли спектрофотометрическим методом при длине волны 665 нм, которая соответствует пику поглощения красителя.

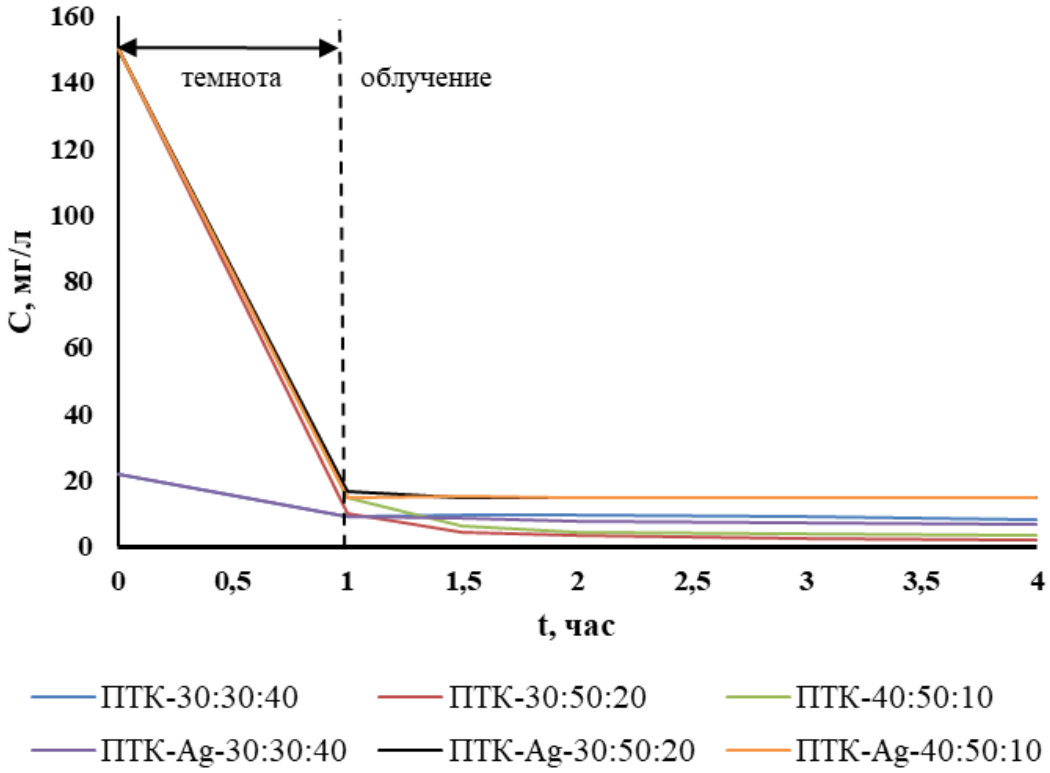


Рис. 1. Кинетические кривые удаления метиленового синего из раствора под действием различных материалов на основе полититанатов калия

Для образцов ПТК-30:50:20 и ПТК-40:50:10 как в исходной, так и в модифицированной серебром форме, рабочая концентрация метиленового синего составляла 150 мг/л. Данные материалы продемонстрировали высокую сорбционную активность, однако введение серебра в их состав не способствовало повышению фотокаталитической эффективности.

Установлено, что данные образцы обеспечивают практически полное (около 100%) удаление модельного загрязнителя. При этом основной вклад в очистку раствора во всех случаях вносит сорбционный механизм, причем наилучшие показатели сорбции зафиксированы для ПТК-30:50:20.

Исходный и серебросодержащий образцы ПТК-30:30:40 обладают максимальной сорбционной емкостью по отношению к модельному красителю среди всех изученных материалов. Анализ кинетических кривых показывает, что основное снижение концентрации МС происходит за счет адсорбционных процессов на поверхности катализатора. При этом модифицированный серебром образец демонстрирует более высокую эффективность удаления МС, что обусловлено вкладом фотокаталитического процесса.

Таким образом, обработка полититанатов калия растворами серебра не оказывает негативного влияния на их сорбционную способность по отношению к органическим соединениям катионного типа. С учетом выраженной бактерицидной активности серебра это позволяет рассматривать серебросодержащие модификации ПТК как перспективные сорбционные материалы для решения задач водоочистки.

Литература

1. In situ construction of a titanate–silver nanoparticle–titanate sandwich nanostructure on a metallic titanium surface for bacteriostatic and biocompatible implants / B. Chen, C. Li, W. Tang [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – P. 19151–19160.

2. Heteronanostructure of Ag particle on titanate nanowire membrane with enhanced photocatalytic properties and bactericidal activities / L. Shang, B. Li, W. Dong [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 178. – P. 1109–1114.

3. Sanchez-Monjaras, T. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO_2/K_2O molar ratios / T. Sanchez-Monjaras, A. Gorokhovsky, J. I. Escalante-Garcia // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 91, № 9. – P. 3058–3065.

УДК 544.183.2 + 546.73 + 541.49

Квантово-химическое исследование магнитного поведения гексакоординированных комплексов Co (II) на основе бис-гетарилгидразонов аценафтенхинона

Мелихов М.В., Тикиджи М.В., Туполова Ю.П., Щербаков И.Н.
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: dmendeleev13@yandex.ru

Мономолекулярные магнетики (Single-Molecule Magnets, SMMs) в последние годы утвердились в качестве одной из наиболее многообещающих платформ для создания элементной базы квантовых технологий: от квантовых вычислений и элементов памяти до высокочувствительных сенсоров и спинтронных устройств [1]. В этой связи фундаментальные исследования SMMs сохраняют высокую актуальность как для углубления представлений о квантовых магнитных явлениях, так и для направленного дизайна молекулярных систем с характеристиками, востребованными в устройствах следующего поколения.

Гексакоординированные комплексы кобальта(II) занимают особое место среди объектов молекулярного магнетизма. Уникальное сочетание координационной лабильности, сильного спин-орбитального взаимодействия и чрезвычайной чувствительности магнитной анизотропии к малым искажениям октаэдрического окружения делает их идеальной модельной системой для выявления корреляций «структура – магнитная анизотропия – динамика намагниченности». [2]

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны гексакоординированные комплексы Co(II) с бис-гетарилгидразонами — продуктами конденсации аценафтенхинона и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина (**H_2L**). (рис.1)

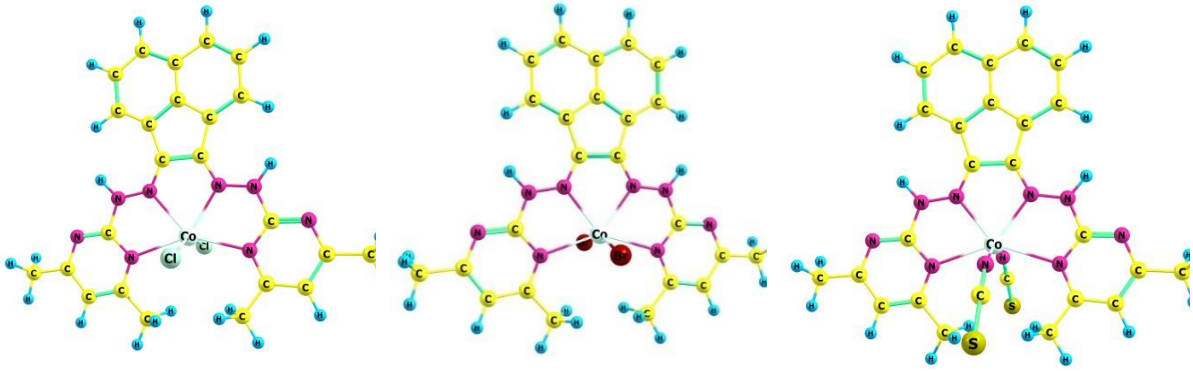


Рис.1. Оптимизированное строение комплексов кобальта

Для выявления зависимости магнетохимических характеристик от типа ацидолиганда (Cl^-, Br^-, NCS^-) в ряду моноядерных комплексов кобальта(II) состава $[Co(H_2L)X_2]$ были выполнены квантово-химические расчеты высокого уровня. Методами CASSCF/NEVPT2 для оптимизированных геометрических структур определены параметры расщепления в нулевом поле (D, E/D) и компоненты g-тензора (см. табл. 1).

Таблица 1. Вычисленные значения параметров расщепления в нулевом поле (D, E/D), компонент g-тензора

	D, $см^{-1}$	E/D	g
$[Co(H_2L)Cl_2]$	53,9	0,2	2,006; 2,599; 2,846
$[Co(H_2L)Br_2]$	63,5	0,16	2,073; 2,416; 2,686
$[Co(H_2L)(NCS)_2]$	40,7	0,333	2,073; 2,416; 2,686

Установлено, что природа ацидолиганда оказывает существенное влияние на величину параметра аксиального расщепления (D). Максимальное значение D = 63.5 $см^{-1}$ зафиксировано для комплекса $[Co(H_2L)Br_2]$, что на 18% выше, чем для хлоридного аналога (D = 53,9 $см^{-1}$). Такое усиление магнитной анизотропии при переходе от Cl^- к Br^- объясняется эффектом тяжелого атома и возрастанием вклада спин-орбитального взаимодействия. В то же время переход к роданидному лиганду приводит не только к снижению D до 40.7 $см^{-1}$, но и к достижению предельной ромбичности (E/D = 0.333$), что свидетельствует о сильной дестабилизации электронной оболочки и глубокой геометрической дисторсии координационного узла. Высокие значения компонент g-тензора (2.6–2.8) для всей серии подтверждают значительный вклад орбитального момента в общее магнитное поведение систем, подтверждая возможность тонкой настройки SMM-свойств путем направленного подбора анионных лигандов.

1. Moreno-Pineda, E. Measuring molecular magnets for quantum technologies / E. Moreno-Pineda // Nature Reviews Physics. — 2021. — Vol. 3, № 9. — P. 645–659.

УДК 547.565:615.322:54.056

Антирадикальная активность галлотанинов листьев *Cotinus coggygria*, полученных мацерацией в бескислородной среде

Михайлова Н.В., Белая Н.И., д-р хим. наук, доц.,
Белый А.В., канд. хим. наук, доц., Передерий А.Р.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет, Донецк, Россия
E-mail: natasha.mikhaylova.2001@mail.ru

Гидролизуемые дубильные вещества – вторичные метаболиты растений, обладающие выраженной противовоспалительной, антибактериальной и антирадикальной активностью. Особый интерес среди них представляют галлотанины – сложные эфиры глюкозы и галловой кислоты. Традиционно из дубильного сырья (листья *Cotinus coggygria*, кора *Hamamelis virginiana*, плоды *Terminalia chebula* и др.) получают экстракты различными методами экстракции, исходя из того, что галлотанины являются дубящими агентами. При этом данные об извлечении гидролизуемых танинов как высокоэффективных антиоксидантов ограничены, что связано с недостаточным исследованием влияния температуры и кислорода воздуха на окисление экстрагируемых дубильных веществ.

Целью данной работы является отработка условий экстракции галлотанинов с высокой антирадикальной активностью (АРА) из листьев скумпии кожевенной (*Cotinus coggygria*) методом мацерации в бескислородной среде.

В качестве объекта исследования использовали листья скумпии кожевенной *Cotinus coggygria* (Anacardiaceae, «Balkan Bio», Болгария) с содержанием галлотаннинов до 30%. Сухое растительное сырьё предварительно последовательно обрабатывали бензолом или гексаном для удаления жироподобных веществ, а затем этанолом для экстракции мономерных фенолов (соотношении сырьё : экстрагент 1:10 в течение 1 ч при 298±2 К). Содержание извлечённых соединений контролировали по величине сухого остатка и количеству мономерных фенолов в пересчёте на галловую кислоту. Установлено, что обезжиривание более эффективно при использовании бензола ($W_{c.o.}$ = 19.2±0.7 мг·г$^{-1}$) по сравнению с гексаном ($W_{c.o.}$ = 4.91±0.20 мг·г$^{-1}$).

Экстракцию галлотанинов из обработанных листьев *Cotinus coggygria* проводили методом горячей водной мацерации в среде кислорода воздуха при температуре кипения растворителя с постоянным перемешиванием. Соотношение сырьё: экстрагент варьировали от 1:80 до 1:140, максимальное извлечение наблюдали при 1:125, что согласуется с литературными данными и связано с ограниченной растворимостью галлотанинов. Показано, что температура существенно влияет на выход экстрактивных и

дубильных веществ (максимум извелечения достигается за 30 мин при 373±2 К). Фракция галлотанинов из листьев *Cotinus coggygria*, полученная по отработанной методике, содержит меньше общего количества экстрактивных соединений ($W_{с.о.}$ = 300 мг·г$^{-1}$) и больше дубильных веществ ($W_{ДГГ}$ = 745 мг·г$^{-1}$) по сравнению с экстрактом из необработанного сырья.

Наличие галлотанинов в полученных экстрактах подтверждали методами ИК-Фурье- и УФ-спектроскопии (рис. 1). В ИК-спектрах образцов и эталонной декагаллоилглюкозы (ДГГ) фиксировали широкие интенсивные полосы в области 3400 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям ассоциированных О–Н-групп. На УФ-спектрах (рис. 1б) также отмечали явное совпадение спектров ДГГ и экстрагированных галлотанинов (общий характеристический максимум поглощения в области 280 нм). Достаточно небольшая ширина полосы поглощения и выраженный максимум являются показателем индивидуальности соединений.

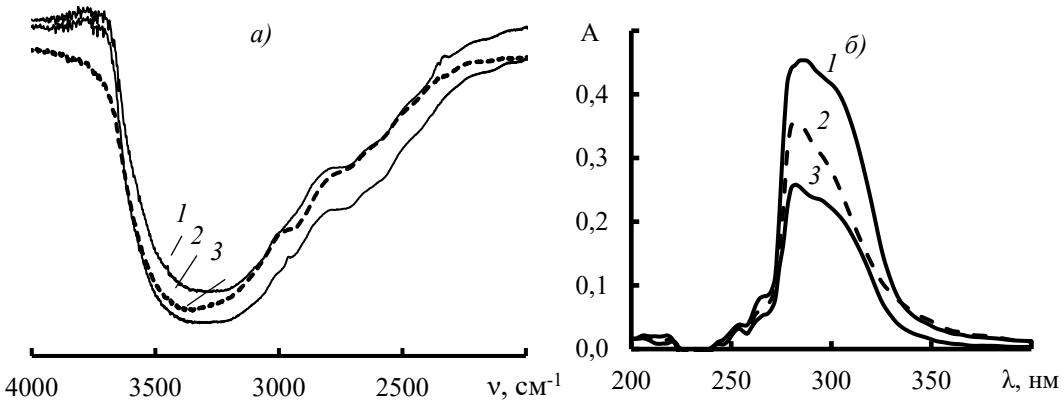


Рис. 1. а) ИК-Фурье-спектры: *1* – декагаллоилглюкоза ($8\cdot10^{-4}$ г); *2* – галлотанины листьев *Cotinus coggygria* ($1\cdot10^{-3}$ г); *3* – декагаллоилглюкоза ($1\cdot10^{-3}$ г). Таблетки KBr, Т = 298±2 К; б) УФ-спектры: *1* – декагаллоилглюкоза ($1.0\cdot10^{-2}$ г·л$^{-1}$); *2* – галлотанины листьев *Cotinus coggygria* ($2.0\cdot10^{-2}$ г·л$^{-1}$); *3* – декагаллоилглюкоза ($5.1\cdot10^{-3}$ г·л$^{-1}$). Растворитель – бензол-ДМСО (90:10 об.%), Т = 298±2 К

Дальнейшая работа была направлена на исследование действия факторов, которые, согласно литературным данным, могут значимо влиять на антирадикальную активность экстрагированных галлотанинов за счет интенсификации процессов их окисления. К таким факторам можно отнести, прежде всего, повышенную температуру и наличие кислорода воздуха.

Антирадикальную активность ДГГ и экстрагированных галлотанинов листьев *Cotinus coggygria* исследовали методом фотоколориметрии при λ = 521 нм на КФК-3М (Россия) в реакции со стабильным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) в липидоподобном растворителе (бензол–ДМСО, 8:1) при 298±2 К (рис. 2). По изменению оптической плотности рассчитывали кинетику расходования радикала с использованием коэффициента экстинкции, равного $1.1\cdot10^3$ л·моль$^{-1}$·мм$^{-1}$.

По кинетике расходования радикала видно, что экстрагируемые галлотанины листьев *Cotinus coggygria* реагируют с ДФПГ намного быстрее ДГГ (рис. 2).

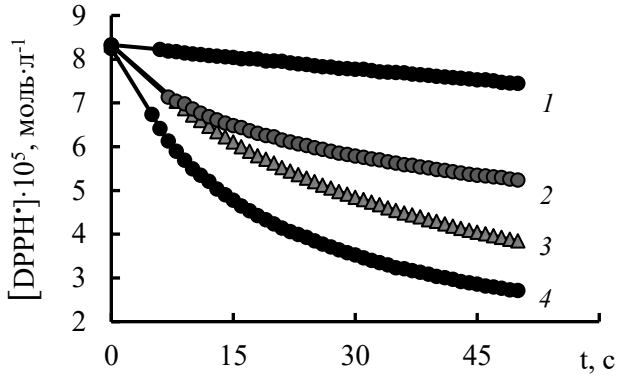


Рис. 2. Кинетические кривые расходования ДФПГ в присутствии декагаллоилглюкозы (1) и фракций галлотанинов листьев *Cotinus coggygria* ($3.49 \cdot 10^{-2}$ г·л[1]), полученных различными методами: *2* – ультразвуковая мацерация при 298±2 К в среде кислорода воздуха; *3* – мацерация при 373±2 К в среде кислорода воздуха; *4* – мацерация при 373±2 К в бескислородной среде. Растворитель – бензол–ДМСО, 8:1 %)

В качестве параметров АРА дубильных веществ использовали отношение:

1) $\upsilon_0/\upsilon_{0(ДГГ)}$, где υ_0 и $\upsilon_{0(ДГГ)}$ – начальные скорости реакции ДФПГ в присутствии ДГГ и галлотанинов *Cotinus coggygria*, полученные методом полиномиального анализа начальных участков кинетических кривых расходования радикала, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$;

2) $\tau_{1/2(ДГГ)}/\tau_{1/2}$, где $\tau_{1/2(ДГГ)}$ и $\tau_{1/2}$ – время полупревращения ДФПГ в присутствии ДГГ и галлотанинов *Cotinus coggygria*, с.

Дубильные вещества, как один из классов фенольных соединений, являются лабильными соединениями, способными окисляться под действием высоких температур в среде кислорода воздуха. Для минимизации влияния повышенной температуры экстракцию из листьев *Cotinus coggygria* проводили по представленной методике при 298±2 К в ультразвуковой ванне (табл. 1).

Применение ультразвука должно было компенсировать отсутствие высокой температуры за счёт кавитации, обеспечивающей более интенсивное вымывание веществ из разрушенных клеток при схлопывании каверн у поверхности «экстрагент – сырьё», а также за счёт пульсирующих микропотоков, распространяющихся по капиллярам растительного материала. Однако полученная фракция галлотанинов проявила более низкую АРА по сравнению с экстрактом, полученным без ультразвука при 373 К, как на начальных стадиях реакции с ДФПГ ($\upsilon_0/\upsilon_{0(ДГГ)}$), так и на поздних стадиях окисления радикалом ($\tau_{1/2(ДГГ)}/\tau_{1/2}$) (табл. 1). В отличие от мацерации, повышение температуры при использовании ультразвука

Таблица 1. Содержание сухого остатка ($W_{с.о.}$), дубильных веществ ($W_{ДГГ}$) и параметры АРА фракций галлотанинов листьев *Cotinus coggygria*, полученных в разных условиях

Метод	$W_{с.о.}$, мг·г$^{-1}$	$W_{ДГГ}$, мг·г$^{-1}$	υ_0, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$	$\upsilon_0/\upsilon_{0(ДГГ)}$ **	$\tau_{1/2}$, с	$\tau_{1/2(ДГГ)}/\tau_{1/2}$*
373±2 К, среда кислорода воздуха	300±10	745±21	$(1.77\pm0,05)\cdot10^{-6}$	9.4	43	6.6
373±2 К, среда аргона	288±10	761±20	$(2.95\pm0,09)\cdot10^{-6}$	15.6	21	13.5
298±2 К, ультразвук (0,125 Вт/см^3), среда кислорода воздуха	100±3	559±16	$(1.46\pm0,04)\cdot10^{-6}$	7.7	137	2.1

* величина $\tau_{1/2(ДГГ)}/\tau_{1/2}$ рассчитана при $\tau_{1/2(ДГГ)} = 284$ с,

** величина $\upsilon_0/\upsilon_{0(ДГГ)}$ рассчитана при $\upsilon_{0(ДГГ)} = 1.89\cdot10^{-7}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$

приводит к снижению выхода дубильных веществ, что, вероятно, обусловлено интенсификацией окисления фенольных соединений.

Вторым способом подавления окислительных процессов является использование бескислородных сред: деоксигенированной дистиллированной воды и горячей мацерации в атмосфере аргона. Установлено (табл. 1), что фракция из листьев *Cotinus coggygria*, полученная в бескислородной среде, содержит более 76% дубильных веществ и характеризуется максимальной АРА: начальная скорость реакции с ДФПГ более чем в 15 раз превышает показатель для эталонного галлотанина ДГГ, а время полупревращения радикала сокращается в 13.5 раза.

Таким образом, предложена экстракция галлотанинов из листьев *Cotinus coggygria* методом горячей водной мацерации в бескислородной среде с предварительной обработкой сырья бензолом и этанолом. Наличие дубильных веществ в экстрактах подтверждено методами ИК-Фурье- и УФ-спектроскопии. Установлено, что экстракция деоксигенированной водой в среде аргона значительно повышает содержание дубильных веществ в экстракте и их антирадикальную активность. Полученная фракция галлотанинов содержит порядка 76% основного действующего вещества и более чем в 15 раз быстрее дезактивирует радикал ДФПГ по сравнению с эталонным соединением – декагаллоилглюкозой. Экстрактивные галлотанины листьев *Cotinus coggygria* могут быть рекомендованы как компоненты биологически активных добавок антиоксидантной направленности, а также в качестве пищевого антиоксиданта в сухих продуктах и жидких композициях.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 124051400022- 7).

УДК 678.6

Эпоксидно-неорганические композиты, содержащие оксиды кремния и титана

***Потапова Э. О.*, *Лыга Р. И.*, *канд. хим. наук, доц.*,**
Михальчук В. М.*, *д-р хим. наук, проф.*, *Мальцева Н. А.*, *Верескун А. Д.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия
E–mail: potapovaeleonora03@gmail.com

Современное развитие материаловедения в значительной степени связано с созданием и исследованием композиционных материалов, обладающих заданным комплексом физических, химических и механических свойств, а также высокой устойчивостью к воздействию факторов окружающей среды. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является разработка композитов, модифицированных нанонаполнителями. Введение таких компонентов позволяет целенаправленно изменять структуру материала и улучшать его эксплуатационные характеристики.

Для получения нанокомпозитов разработан ряд технологических подходов, среди которых особый интерес представляет золь-гель метод. Его применение непосредственно в реакционной среде, без использования растворителей, позволяет упростить процесс синтеза и более гибко регулировать условия формирования неорганической фазы [1, 2]. Важным преимуществом данного метода является возможность управления размерами образующихся частиц нанонаполнителя и, соответственно, свойствами конечного материала.

В данной работе исследовали композиты на основе эпоксидно–аминной полимерной матрицы, в качестве наполнителей использовали TiO_2, SiO_2 и комбинированный наполнитель на их основе. Цель работы заключалась в изучении влияния оксидов титана и кремния при индивидуальном и совместном присутствии при массовой концентрации 1–10 % в составе эпоксидных композитов аминного отверждения, без участия воды и с формированием частиц непосредственно в полимерной матрице.

Результаты термомеханического анализа показали, что влияние обоих видов наполнителей на свойства эпоксидной матрицы носит немонотонный характер (табл. 1). При низком содержании наполнителей преобладает армирующий эффект, что проявляется в повышении температуры стеклования (T_g). С увеличением их концентрации начинает преобладать пластифицирующий эффект, проявляющийся в снижении T_g.

Влияние наполнителей, полученных золь-гель методом на термомеханические свойства композитов, отражается на устойчивости образцов к высокотемпературному окислению кислородом. В частности, диоксид титана ингибирует процесс окисления при 3 мас.% и более, снижая

скорость поглощения кислорода в 2-2,5 раза. Диоксид кремния проявляет заметное стабилизирующее действие при средних концентрациях наполнителя. Интересны результаты при совместном присутствии наполнителей: снижается и максимальная скорость поглощения кислорода, и скорость процесса на глубоких стадиях.

Табл. 1. Температура стеклования (T_g), температура высокоэластичности (T_e) и температурный интервал α-релаксационного перехода (ΔT)

w(наполн.), мас.%	T_g, °C			T_e, °C			ΔT, °C		
	TiO_2	SiO_2	TiO_2/SiO_2	TiO_2	SiO_2	TiO_2/SiO_2	TiO_2	SiO_2	TiO_2/SiO_2
-	101			114			13		
1	110	101	128	149	127	144	39	26	16
2	113	111	128	148	137	149	35	26	21
3	114	119	123	152	137	160	38	18	37
4	117	108	124	158	136	182	41	28	58
5	147	107	114	177	137	167	30	30	53
7,5	100	108	117	174	134	170	74	26	53
10	92	109	118	173	140	170	81	31	52

Такое же влияние нанонаполнителей на термоокислительную деструкцию проявляется в неизотермических условиях. Например, кремнеземный наполнитель наиболее эффективный при средних концентрациях (3-4 мас.%).

На основе разработанных композитов получены тонкие пленочные покрытия на пластинах алюминиевого сплава Д16. Испытания покрытий в камере соляного тумана продемонстрировали высокие защитные свойства композитов, которые содержат в своем составе диоксид титана и одновременно два наполнителя (TiO_2/SiO_2). По истечении 7 суток испытаний никаких изменений на покрытиях и пластинах не наблюдалось, тогда как на чистом сплаве Д16 наблюдается коррозия по всей поверхности.

Работа выполнена в рамках государственного задания FRRE-2026-0020 (номер госрегистрации 1025031300099-7-1.4.4).

Литература

1. Phonthamachai, N. Solvent-Free One-Pot Synthesis of High Performance Silica/Epoxy Nanocomposites / N. Phonthamachai, C. Thongpin, O. Santawitee // Polymer Testing. – 2011. – Vol. 30(2). – P. 140-146.

2. Effects of post cure treatment in the glass transformation range on the structure and fire behavior of in situ generated silica/epoxy hybrids / A. Bifulco, F. Tescione, A. Capasso [et al.] // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2018. – Vol. 87. – P. 156-169.

УДК 620.197

Электрохимическое поведение никелевого супергидрофобного покрытия на стали в сероводородсодержащих средах

Родионова Л.Д., Дьяков А.А., Горлов Д.А., Ломакина И.А., Айдемирова Ф.А.

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», Тамбов, Россия

E-mail: lrodionova@tsutmb.ru

Современные требования, предъявляемые к долговечности и надежности металлических изделий в различных отраслях промышленности, становятся все более строгими и комплексными. Это создает перед наукой и инженерией важную задачу по разработке новых материалов и технологий, которые могли бы эффективно противостоять коррозии и воздействию агрессивных химических сред. Углеродистая сталь, которая на сегодняшний день широко используется в таких сферах, как строительство, машиностроение и многие другие, оказывается особенно уязвимой к коррозионным процессам. Это приводит к значительному сокращению срока её службы и, как следствие, к необходимости разработки инновационных методов защиты от коррозии.

Современные методы предотвращения коррозии углеродистой стали сосредоточены на создании эффективного барьера между металлом и агрессивной окружающей средой. Одним из наиболее распространённых методов является использование защитных покрытий, таких как электроосаждённые металлы, например никель и цинк.

Одним из наиболее перспективных направлений исследований в этой области является разработка супергидрофобных покрытий, которые обладают высокой устойчивостью к коррозии. Такие покрытия способны существенно снизить контакт металлической поверхности с влагой и другими агрессивными веществами, что, в свою очередь, минимизирует риск возникновения коррозии. В связи с этим, изучение технологий, которые сочетают в себе методы электроосаждения металлов и химическую модификацию поверхности, приобретает особую актуальность.

Супергидрофобное покрытие получали на углеродистой стали методом электроосаждения никеля с последующей модификацией поверхности миристиновой кислотой по методике. В качестве образцов использовалась сталь Ст3 следующего состава: масс. %: C – 0,28; Mn – 0,70; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,30; Ni – 0,20; Cu – 0,20, остальное Fe.

Краевые углы смачивания Θ поверхности измеряли в 10 точках поверхности каплями дистиллированной воды объемом 3-4 мкл с помощью тензиометра «EASY DROP, KRUSS, Германия» и компьютера с программным обеспечением DSA1 v 1.9. Θ = 153±2° (рис. 1).

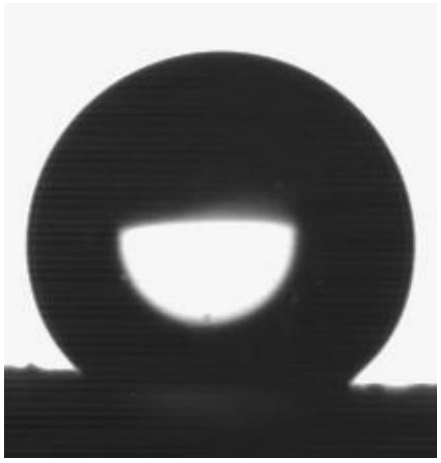


Рис. 1. Изображение капли на поверхности никелевого супергидрофобного покрытия

Были проведены потенциодинамические поляризационные измерения в среде NACE (г/л: 5-NaCl, 0,25-CH_3COOH), насыщенной 400 мг/л H_2S, на неподвижном электроде в трёхэлектродной ячейке с использованием потенциостата IPC pro MF. Скорость развертки потенциала 0,66 мВ/с. Электрод сравнения хлорид-серебряный, вспомогательный – гладкая платина. Потенциалы пересчитаны на н.в.ш. Измерения проводили на образцах без покрытия и с супергидрофобным покрытием через 15 мин, 24 и 48 ч выдержки образца в среде. Токи коррозии ($i_{кор}$) рассчитывались путем экстраполяции Тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии.

Защитный эффект Z рассчитывали по формуле:

$$Z = \frac{i_{кор,0} - i_{кор,1}}{i_{кор,0}} \times 100\% \qquad (1)$$

где $i_{кор,0}$ и $i_{кор,1}$ – токи коррозии, соответственно, в отсутствие и присутствии супергидрофобного покрытия.

Поляризационные кривые, измеренные на стали без покрытия представлены на рисунке 2.

Как видно из таблицы 1 сталь характеризуется снижением скорости коррозии при увеличении времени выдержки образца в среде от 15 минут до 24 ч, что связано с образованием на поверхности пленки продуктов коррозии, которая тормозит разрушение поверхности. Дальнейшая экспозиция ведет к некоторому увеличению скорости коррозии, так как образующаяся защитная пленка сульфидов железа не обладает достаточной устойчивостью в данной среде из-за ее сравнительно низкой величины pH (3,6).

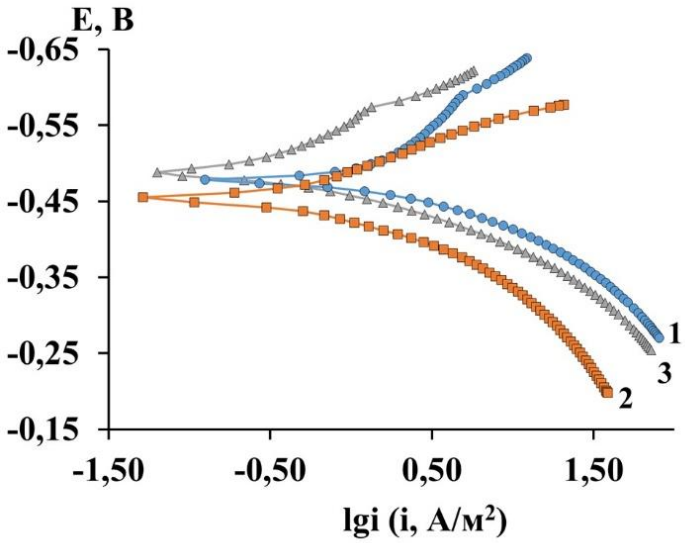


Рис. 2. Поляризационные кривые стального электрода в среде NACE, насыщенной 400 мг/л H2S, через 15 мин (1), 24 ч (2) и 48 ч (3)

Таблица 1. Кинетические параметры стального электрода в среде NACE, насыщенной 400 мг/л H_2S

Время выдержки, ч	E, В	$i_{кор}$, А/м^2	$b_к$, В	b_a, В
0,25	-0,47	1,07	0,156	0,058
24	-0,46	0,37	0,100	0,068
48	-0,49	0,42	0,091	0,069

На катодной ветви поляризационных кривых, снятых на электроде с покрытием через 24 и 48 ч наблюдается участок предельного тока (рис. 3).

Супергидрофобное покрытие характеризуется более положительными значениями Екор во все времена экспозиции образца в среде (табл. 2). Тафелевские наклоны как анодных ba, так и катодных bк поляризационных кривых имеют более высокие значения по сравнению с незащищенной сталью. Скорость коррозии iкор снижается при увеличении времени от 15 мин до 24 ч и далее не меняется при 48 ч. Защитный эффект Z составляет 78,5% чрез 15 мин выдержки и снижается при увеличении времени до 24 ч. Это связано со снижением iкор стали без покрытия.

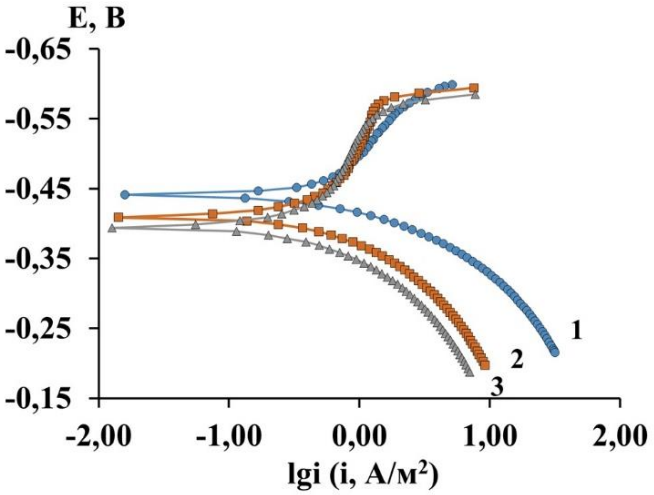


Рис. 3. Поляризационные кривые стального электрода с никелевым супергидрофобным покрытием в среде NACE, насыщенной 400 мг/л H_2S, через 15 мин (1), 24 ч (2) и 48 ч (3)

Таблица 2. Кинетические параметры стального электрода с супергидрофобным покрытием в среде NACE, насыщенной 400 мг/л H_2S

Время выдержки, ч	E, В	$i_{кор}$, А/м^2	$b_к$, В	b_a, В	Z, %
0,25	-0,43	0,23	0,160	0,061	78,5
24	-0,41	0,13	-	0,082	64,8
48	-0,39	0,13	-	0,083	69,0

Таким образом, из приведенных данных следует, что супергидрофобное покрытие на основе никеля с модифицированной поверхностью миристиновой кислотой демонстрирует высокую эффективность защиты углеродистой стали в сероводородсодержащих средах. Защитный эффект покрытия составляет 78,5% при начальной выдержке образца и сохраняется на уровне 64,8-69,0% после 24 и 48 часов экспозиции в агрессивной среде.

УДК 544.476:544.431.2:546.98:544.18

Квантово-химическое моделирование каталитического гидрохлорирования ацетилена на изолированных хлоридных комплексах палладия

Сафронов А. Г., Гогильчин А. С., Краснякова Т. В. канд. хим. наук доц., Митченко С. А., д-р хим. наук проф.

ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, Россия

E-mail: lesha_alex24_7_safronov@mail.ru

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из крупнотоннажных полимеров современности, уступая по объемам производства лишь полиэтилену и полипропилену [1]. Коммерческая востребованность этого пластика обусловлена комплексом его важнейших характеристик: механической прочностью, химической стойкостью и относительно низкой стоимостью. ПВХ получают полимеризацией винилхлорида (ВХ), значительная часть мирового производства которого до сих пор базируется на ацетиленовом методе – реакции гидрохлорирования ацетилена (ГХА).

Традиционным катализатором этого процесса является хлорид ртути(II), нанесенный на активированный уголь ($HgCl_2$/АС) [2]. Несмотря на высокую активность и селективность, ртутный катализатор обладает фатальными недостатками: чрезвычайная токсичность ртути, ее летучесть в условиях реакции (180–220 °С) и, как следствие, тяжелая экологическая нагрузка на окружающую среду. Вступление в силу Минаматской конвенции по ртути (2017 г.) [3] поставило мировую химическую промышленность перед необходимостью разработки эффективных и экологически безопасных катализаторов для синтеза ВХ.

Предложить пути рационального конструирования эффективных и стабильных катализаторов для производства ВХ можно имея четкие представления о структуре и механизме действии активного центра. Несмотря на значительные экспериментальные успехи, молекулярный механизм ГХА остается предметом дискуссий. Экспериментальные методы предоставляют ценную информацию о стереохимии процесса, константах скорости, порядках реакции, но они не позволяют напрямую наблюдать короткоживущие интермедиаты и переходные состояния, которые определяют селективность и скорость процесса. Именно здесь на передний план выходят методы квантовой химии, в первую очередь – теория функционала плотности (DFT).

Среди широкого спектра исследуемых нертутных каталитических систем [4], содержащих различные металлы и безметаллических, все чаще внимание исследователей привлекают катализаторы на основе палладия благодаря их высокой активности и селективности, сравнимой с ртутными

аналогами. Промышленное внедрение Pd-катализаторов сдерживается главным образом относительно высокой стоимостью благородного металла. Решением этой проблемы может служить эффективное использование малых загрузок Pd. Последние достижения в области катализа нацелены на проведение реакции на высокодиспергированных изолированных металлических центрах (single-atom catalysts), каждый из которых доступен для активации субстратов, тогда как в кластерах и наночастицах солей металла значительная часть его атомов не экспонируется реагентам.

В этой связи цель настоящей работы – квантово-химическое моделирование механизма каталитического ГХА на изолированных хлоридных комплексах палладия. Исследование выполнено с использованием теории функционала плотности (гибридный функционал M06) в сочетании с базисным набором SDD для атомов Pt и 6-311G(d,p) для остальных элементов. Это позволило оптимизировать стационарные и переходные состояния реакции, прогнозировать ее стереохимический результат, проанализировать электронное строение интермедиатов для выяснения факторов, определяющих активность и стереоселективность каталитического ГХА, а также построить энергетический профиль процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Дизайн катализируемых простыми ацидокомплексами переходных металлов реакций C-C и C-X сочетания с использованием ацетилена и органилгалогенидов» (FRES-2026-0010).

Литература:

1. Qiao X. Towards metal free supported quaternary ammonium halides catalysts for an optimized cycloaddition of CO_2 onto styrene oxide / Qiao X., Zhao Z.-H., Zhang J. // Catal. Sci. Technol. – 2024. – Vol. 14, No. 14. – P. 3838–3852.

2. The ligand coordination approach for improving the stability of low-mercury catalyst in the hydrochlorination of acetylene / Xu X., He H., Zhao J. // Chin. J. Chem. Eng. – 2017. – Vol. 25, No. 9. – P. 1217–1221.

3. Linking science and policy to support the implementation of the Minamata Convention on Mercury / Selin H., Keane S.E., Wang S. // Ambio. – 2018. – Vol. 47, No. 2. – P. 198–215.

4. Jiawei Z. Heterogeneous non-mercury catalysts for acetylene hydrochlorination: progress, challenges, and opportunities / Jiawei Z., Yunpeng Xu, Zhongmin L. // Green Chem. – 2018. – Vol. 20. – P. 2412–2427.

УДК 544.653

Влияние ингибиторов имидазолинового ряда на эффективность подавления сероводородной коррозии в минерализованных пластовых водах

Семенюк Т.В.
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»
E-mail: semenyuk.tyatyana@yandex.ru

Сероводородная коррозия является одной из ключевых проблем в нефтедобыче, где пластовые воды с содержанием сероводорода вызывают образование трещин и питтингов. Ингибиторы имидазолинового ряда эффективно подавляют коррозию путем адсорбции и формирования гидрофобных пленок [1].

Цель исследования – установить влияние ингбитора на эффективность подавления сероводородной коррозии в модельных водах.

Методика эксперимента не отличалась от приведенной в [2].

В среде М1, в отсутствие и в присутствии ингибиторов годографы импеданса, измеренные на стальном электроде, характеризуются ростом импеданса при введении ингибитора в раствор и увеличением его концентрации, как показано на рисунке 1. Это указывает на увеличение сопротивления системы в ингибированных растворах и, следовательно, снижение скорости коррозии.

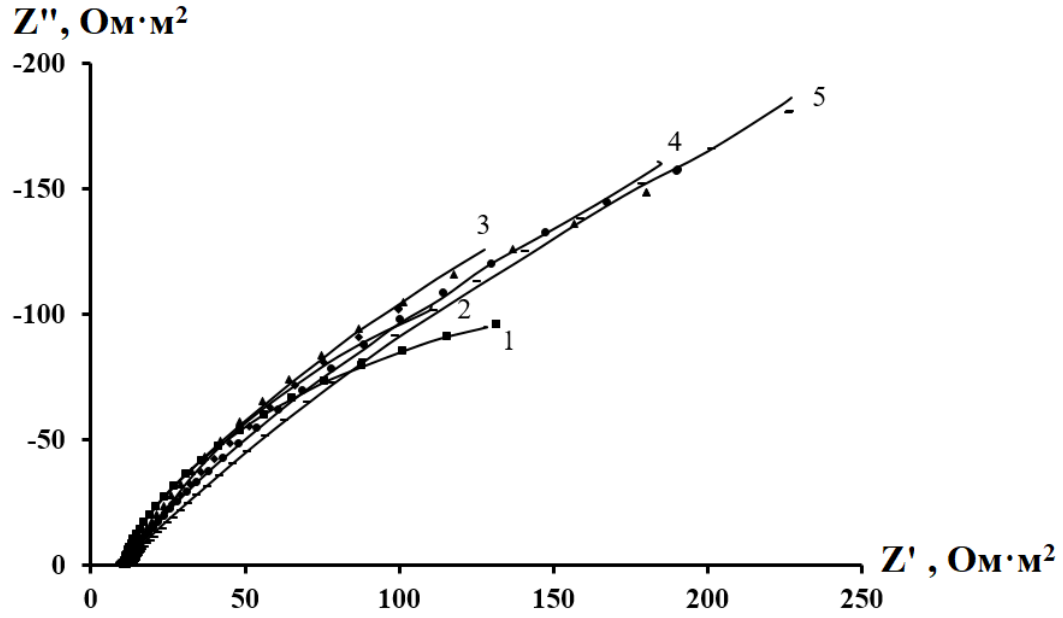


Рисунок 1. Годографы, измеренные на стальном электроде в среде М1, содержащей 400 мг/л H_2S, в отсутствие (1) и в присутствии 25 (2), 50(3), 100 (4), и 200 (5) мг/л ингибитора.

Из данных таблицы 1 следует увеличение сопротивления переноса заряда в анодном процессе R1 при введении и росте концентрации ингибитора, что указывает на ингибирование анодного процесса. Емкость двойного электрического слоя C_{dl} уменьшается с увеличением концентрации ингибитора. Это указывает на адсорбцию компонентов ингибирующей смеси. Защитный эффект при концентрации ингибитора 200 мг/л составляет 72,9%

Таблица 1. Численные значения элементов эквивалентной схемы при $E_{кор}$ стального электрода в среде М1, содержащей 400 мг/л H_2S и добавки ингибитора.

Элементы	Ингибирующая концентрация, мг/л				
	Фон	25	50	100	200
R_s,Ом*см^2	10.75	8.709	10	10.21	11.86
R_2,Ом*см^2	2.2	1.6	1.6	2.1	2.7
R_d, Ом·см^2	568	1186	1491	2605	2913
τ_d, с	44.94	194.7	31.44	124.2	145.6
p_d	0.57	0.64	0.66	0.58	0.56
R_1,Ом*см^2	372.1	710.4	745.3	870.9	1162
C_a, мкФ/см^2	3103.8	145.6	622.35	345.63	185.82
R_a,Ом*см^2	1	2.95	4.565	4.308	7.981
C_{dl},мкФ/см^2	76.51	15.76	12.47	11.60	9.29
s, %	3,1	3,1	3,5	4,1	3,6
R_p, Ом·см^2	225.16	444.51	497.09	652.82	830.87
Z, %	-	49.3	54.7	65.5	72.9

Литература

1. Маматов, Ж. Р. Защита от коррозии, вызванной углекислым газом / Ж. Р. Маматов, Н. Б. Рахимов, Н. О. Каландаров. // Техника. Технологии. Инженерия. — 2017. — № 4 (6). — С. 27-31.
2. L.E. Tsygankova. Inhibiting formulations against hydrogen sulfide corrosion of carbon steel / L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, A.E. Abramov and T.V. Semenyuk, Int. J. Corros. Scale Inhib., 2022, 11, no. 1, 102–110. DOI: 10.17675/2305-6894-2021-11-1-5.

УДК 544.022.3, 541.135.4

Структура, гидратация, общая электропроводность индата бария $Ba_2In_2O_5$ при замещении In-позиций на элементы IVA группы ПС

Симонова Т.Д., Алябышева И.В., канд. хим. наук,
Кочетова Н.А., канд. хим. наук, доц.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия
E-mail simonova.t.dm@gmail.com

Сложный оксид индат бария $Ba_2In_2O_5$ известен как кислородно-ионный и протонный проводник. Исследовательский интерес к индату бария и его производным обусловлен возможностью практического применения материалов на их основе в качестве твердых электролитов в различных электрохимических устройствах (например, в водородных топливных элементах и датчиках влажности атмосферы).

Индат бария относится к структурно некомплектным по кислородной подрешетке фазам, имеет 1 вакансию кислорода на формульную единицу: $Ba_2In_2O_5[V_O^x]$ и существует в трех структурных модификациях: ромбической (t < 930 °C), упорядоченной по вакансиям кислорода (тип браунмиллерита), и двух разупорядоченных – тетрагональной (930 < t < 1025 °C) и кубической (t > 1025 °C) (тип дефектного перовскита) [1]. Интерес представляют разупорядоченные модификации, в которых достигается практически значимый уровень кислородно-ионной проводимости. Однако при температурах выше 930 °C невозможно внедрение молекул воды в структуру сложного оксида и появление протонной проводимости. В связи с этим актуальным становится выбор допанта, введение которого обеспечит стабилизацию разупорядоченной по вакансиям кислорода структуры, рост проводимости, сохранение возможности внедрения воды и появления протонного переноса.

В литературе описаны твердые растворы, полученные при замещении как катионной, так и анионной подрешетки индата бария. Показано, что в отдельных случаях допирование может приводить к стабилизации разупорядоченной структуры дефектного перовскита в широком интервале температур и к повышению как кислородно-ионной, так и протонной составляющей проводимости на 1-2 порядка величины. Наиболее широко описано замещение In-подрешетки металлическими элементами: Al, Ga, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W и др. [2, 3]. Есть публикации о замещении позиций In на неметаллические элементы: S, Se, P [4]. Учитывая высокие значения ОЭО элементов-неметаллов и более ковалентный характер связи с соседними атомами кислорода, данный тип замещения рассматривают как оксоанионное – оксоанионные группировки ($ЭO_4$) замещают полиэдры [InO_n], что отражает формула: $Ba_2In_{2-x}Э_xO_{5+y} = Ba_2In_{2-x}(ЭO_4)_xO_{5-z}$.

В настоящей работе синтезированы твердые растворы на основе $Ba_2In_2O_5$ с замещением части In-позиций атомами кремния и германия, изучены их термические свойства, получены данные по общей электропроводности.

Образцы составов $Ba_2In_{2-x}Э_xO_{5+\frac{x}{2}}$ (Э = Si, Ge; x = 0.05, 0.1, 0.2) были получены методом твердофазного синтеза при ступенчатом повышении температуры от 800 до 1250 °C, согласно следующей реакции:

$$2BaCO_3 + \frac{2-x}{2}In_2O_3 + xЭO_2 \xrightarrow{t,\ ^oC} Ba_2In_{2-x}Э_xO_{5+\frac{x}{2}} + 2CO_2\uparrow, \quad (1)$$

По данным РФА (дифрактометр XRD-7000 Maxima, Shimadzu, Япония) все полученные образцы однофазны. Для обоих рядов твердых растворов образцы с x = 0.05, 0.1 характеризуются ромбической симметрией (пр. гр. *Icmm*), по сравнению с фазой $Ba_2In_2O_5$ степень ромбических искажений структуры допированных образцов уменьшается; образцы с x=0.2 $Ba_2In_{1.8}Si_{0.2}O_{5.1}$ и $Ba_2In_{1.8}Ge_{0.2}O_{5.1}$ характеризуются кубической симметрией структуры типа дефектного перовскита (пр. гр. *Pm3m*). С ростом x, то есть с увеличением содержания допантов, имеющих меньший по сравнению с ионом индия радиус, происходит закономерное уменьшение объема элементарной ячейки (для возможности сравнения объем был приведен к перовскитной ячейке ABO_3).

По данным термического анализа (термовесы Pyris 1 TGA, PerkinElmer, США; термический анализатор STA 409 PC Luxx, совмещенный с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos, Netzsch, Германия) установлено, что все полученные образцы обратимо теряют/набирают массу при нагреве/охлаждении в атмосфере влажного воздуха при температурах 200 – 400 °C, что связано с процессом взаимодействия твердых растворов с молекулами воды. Возможность внедрения молекул воды в структуру оксидов $Ba_2In_{2-x}Э_xO_{5+\frac{x}{2}}$ обусловлена заполнением структурных вакансий кислорода, то есть достраиванием тетраэдров $[InO_4]$, имеющихся в структуре, до октаэдров $[InO_4(OH)_2]$. При введении допантов с большей степенью окисления $Si^{4+}, Ge^{4+} \rightarrow In^{3+}$ количество вакансий кислорода снижается за счет компенсации зарядов: $Ba_2In_{2-x}Э_xO_{5+\frac{x}{2}}[V_O^x]_{1-\frac{x}{2}}$. Кроме того, заместители Si и Ge имеют энергетические предпочтения к тетраэдрическим позициям без возможности трансформации их в октаэдры. Оба фактора снижают общее количество внедряющихся молекул воды с ростом x, что наблюдается для обоих рядов твердых растворов. Показано, что для твердого раствора $Ba_2In_{2-x}Si_xO_{5+\frac{x}{2}}$ достигается теоретический предел гидратации, рассчитанный из полного заполнения кислородных вакансий и координационных тенденций допанта, в то время как для $Ba_2In_{2-x}Ge_xO_{5+\frac{x}{2}}$ степень гидратации несколько ниже теоретического.

Отметим, что при внедрении молекул воды в структуру твердых растворов с x = 0.05, 0.01 происходит изменение ромбической симметрии на тетрагональную (пр. гр. *P4/mmm*); структура кубических образцов с x = 0.2 не изменяется. Диссоциативный характер взаимодействия с молекулами воды был дополнительно подтвержден данными ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700, Thermo Scientific, США), показавшей, что основная форма нахождения протонов в структуре предварительно гидратированных сложных оксидов – гидроксильные группировки.

Так же были проведены измерения общей электропроводности керамики на основе полученных образцов в атмосфере сухого ($pH_2O = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажного ($pH_2O = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) воздуха. Измерения проводили с использованием измерителя импеданса Z-1000P (Elins, Россия). Показано, что введение допантов Si и Ge способствует росту общей проводимости образцов как в сухой, так и во влажной атмосфере, что обусловлено увеличением подвижности ионных носителей тока.

Таким образом, в настоящей работе показана принципиальная возможность замещения In в индате бария $Ba_2In_2O_5$ на атомы элементов Si и Ge с образованием твердых растворов $Ba_2In_{2-x}Э_xO_{5+\frac{x}{2}}$. Показано, что при x = 0.2 происходит стабилизация кубической симметрии структуры, сохраняется достаточно высокая степень гидратации (более 0.5 моль на формульную единицу) и реализуются более высокие значения общей электропроводности, что связано с ростом кислородно-ионной и протонной составляющих. Целью дальнейших исследований станет дифференциация общей проводимости на парциальные вклады и определение условий доминирования различных типов носителей (ионов кислорода и/или протонов).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FEUZ-2026-0011).

Литература

1. Speakman, A. S. In-situ diffraction study of $Ba_2In_2O_5$ / A. S. Speakman, J. W. Richardson, B. J. Mitchell, S. T. Micture // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 119. – P. 247-259.

2. Shirsat, A. N. Molybdenum-substituted $Ba_2In_2O_5$ as proton conducting electrolyte: structure, water absorption and conductivity / A. N. Shirsat, D. Tyagi, S. B. Phapale, K. Bhattacharyya, S. Varma // Journal of Materials Research. – 2025. – Vol. 41. – P. 197–207

3. Xiao, X. Tailoring the Structural and Transport Properties of $Ba_2In_2O_5$ through Cr^{6+} Substitution for Enhanced Oxygen Permeation / X. Xiao, A. Bamburov, H. M/ Fernández, M. Barroso, M. O. Cichocka, E. Erdem, M. Thiem, W. Xie, M. Neumann, V. Pérez-Dieste, U. Kolb, J. Ph. Hofmann, M. Scavini, L. Cañadillas-Delgado, A. Yaremchenko, M. Widenmeyer, A. Weidenkaff // Chemistry of Materials. – 2026. – Vol. 38. – I. 5. – P. 2403-2419

4. Shin, J. F. Oxyanion doping strategies to enhance the ionic conductivity in $Ba_2In_2O_5$ / J. F. Shin, A. Orera, D. C. Apperley, P. R. Slater // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 874-879.

УДК 544.63

Электрохимический импеданс $La_{1.5}Pr_{0.5}Ni_{0.4}Cu_{0.6}O_{4+\delta}$ при катодной/анодной поляризации

Суханов К. С., Гилев А. Р., канд. хим. наук, Киселев Е.А., канд. хим. наук, Черепанов В.А., д-р хим. наук, проф.

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

E-mail:kirill.sukhanov@urfu.ru

Современные исследования твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) сосредоточены на снижении их рабочей температуры с 1000 °C до 600–800 °C. Эффективность ТОТЭ при этих температурах значительно снижается, главным образом, из-за возрастающих омических потерь, вызванных большим сопротивлением электролита, а также ввиду замедленной электрохимической реакции восстановления кислорода на катоде [1]. Применение современных методов создания тонкопленочных электролитов позволяет значительно уменьшить омические потери, тогда как для увеличения скорости реакции восстановления кислорода необходим поиск новых материалов со смешанной проводимостью. В настоящее время ведется активный поиск новых альтернативных катодных материалов, однако большинство исследований проводится в симметричных ячейках при отсутствии прохождения постоянного тока через ячейку. При работе в ТОТЭ через электрод непрерывно протекает постоянный ток, что может значительно влиять на его поляризационное сопротивление [2].

Ранее нами был исследован перспективный катодный материал на основе никелата лантана $La_{1.5}Pr_{0.5}Ni_{0.4}Cu_{0.6}O_{4+\delta}$ (LPNC), который обладает высокой электрохимической активностью, сравнимой с таковой для кобальтитов и, который при этом имеет умеренный коэффициент термического расширения (~13.8 × 10^{-6} K^{-1} в сравнении с 20–25 × 10^{-6} K^{-1} для кобальтитов) [3]. Целью данной работы является исследование LPNC методом импедансной спектроскопии в трехэлектродной ячейке на основе $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (SDC) при пропускании через электрод постоянного тока различной величины, для того чтобы выявить его влияние на парциальные вклады и общее поляризационного сопротивление (R_p) LPNC при температурах 600–800 °C.

Синтез LPNC и SDC был выполнен по цитрат-нитратной методике. Полученные порошки LPNC и SDC отжигали при 900 °C и 800 °C в течение 8 ч на воздухе соответственно. Однофазность полученных оксидов, а также их химическая совместимость при 950 °C были подтверждены методом рентгенофазового анализа. Для изготовления ячейки SDC прессовали в таблетки и спекали при 1500 °C в течение 10 ч на воздухе. Полученные таблетки шлифовали для достижения толщины 1 мм. На край таблетки (с

одной стороны) окрашиванием кистью наносили мелкодисперсную платину в виде круга с диаметром не более 1–2 мм (электрод сравнения) и припекали при 1200 °C в течение 1 ч на воздухе. Рабочий электрод и противоэлектрод (LPNC) наносили на поверхность SDC накапыванием этанольной суспензии с разных сторон электролита (используя трафарет) на расстоянии от электрода сравнения превышающем три толщины таблетки электролита. Припекание LPNC осуществляли при 950 °C в течение 4 ч на воздухе. Для изготовления коллектора тока на поверхность электродов наносили золотую пасту с последующим отжигом при 950 °C в течение 1 ч на воздухе. Измерение спектров импеданса при различных значениях отрицательного и положительного тока через ячейку проводили с использованием потенциостата-гальваностата P-40x, оснащенного модулем FRA-24M, в гальваностатическом режиме с амплитудой сигнала 6 мА в диапазоне частот от 300 кГц до 0.1 Гц в интервале температур 600-800 °C.

Полученные спектры импеданса показали, что поляризационное сопротивление LPNC по-разному зависит от тока при катодной и анодной поляризации. При пропускании отрицательного тока (катодной поляризации) поляризационное сопротивление сначала увеличивается, а затем практически линейно уменьшается с ростом плотности тока. В случае анодной поляризации увеличение положительного тока приводит к практически линейному уменьшению поляризационного сопротивления. Последующий анализ спектров импеданса методом распределения времен релаксации (DRT) показал, что в общем поляризационном сопротивлении можно выделить, по крайней мере, три вклада при 800 °C и два вклада при температурах $600 \leq T \leq 750$ °C.

Зависимости парциальных поляризационных сопротивлений от плотности тока (i), которые характеризуют процессы при высоких (R_{HF}), средних (R_{MF}) и низких (R_{LF}) частотах показаны на рис. 1а. Преобладающий вклад в поляризационное сопротивление вносит процесс при средних частотах, который, основываясь на более ранних исследованиях, может быть интерпретирован как перенос заряда в электроде (поверхностная и объемная диффузия кислорода) [3]. Именно этот процесс определяет зависимость общего поляризационного сопротивления от тока при катодной/анодной поляризации.

Используя значения общего поляризационного сопротивления, были рассчитаны зависимости перенапряжения (η) от тока (рис. 1б). При небольших плотностях тока перенапряжение слабо зависит от тока и можно предположить, что реакция восстановления/окисления кислорода локализована на трехфазной границе и сопровождается поверхностной диффузией кислорода. В случае катодной поляризации увеличение плотности тока приводит к возрастанию числа адсорбированных (частично восстановленных) атомов кислорода на поверхности электрода, что начинает затруднять поверхностную диффузию (увеличение сопротивления

R_{MF}). При анодной поляризации возникает обратная ситуация и сопротивления R_{MF} сразу начинают уменьшаться. Дальнейшее увеличение плотности тока вызывает резкий рост перенапряжения, что может свидетельствовать о начале реакции восстановления/окисления кислорода на поверхности электрода, при этом преобладающей становится диффузия кислорода в объеме электрода. Наконец, при достаточно высоких значениях i перенапряжение снова перестает зависеть от тока, а сопротивление R_{MF} начинает линейно убывать с ростом i, свидетельствуя о выполнении закона Ома и указывая на то, что весь процесс лимитируется объемной диффузией в электроде.

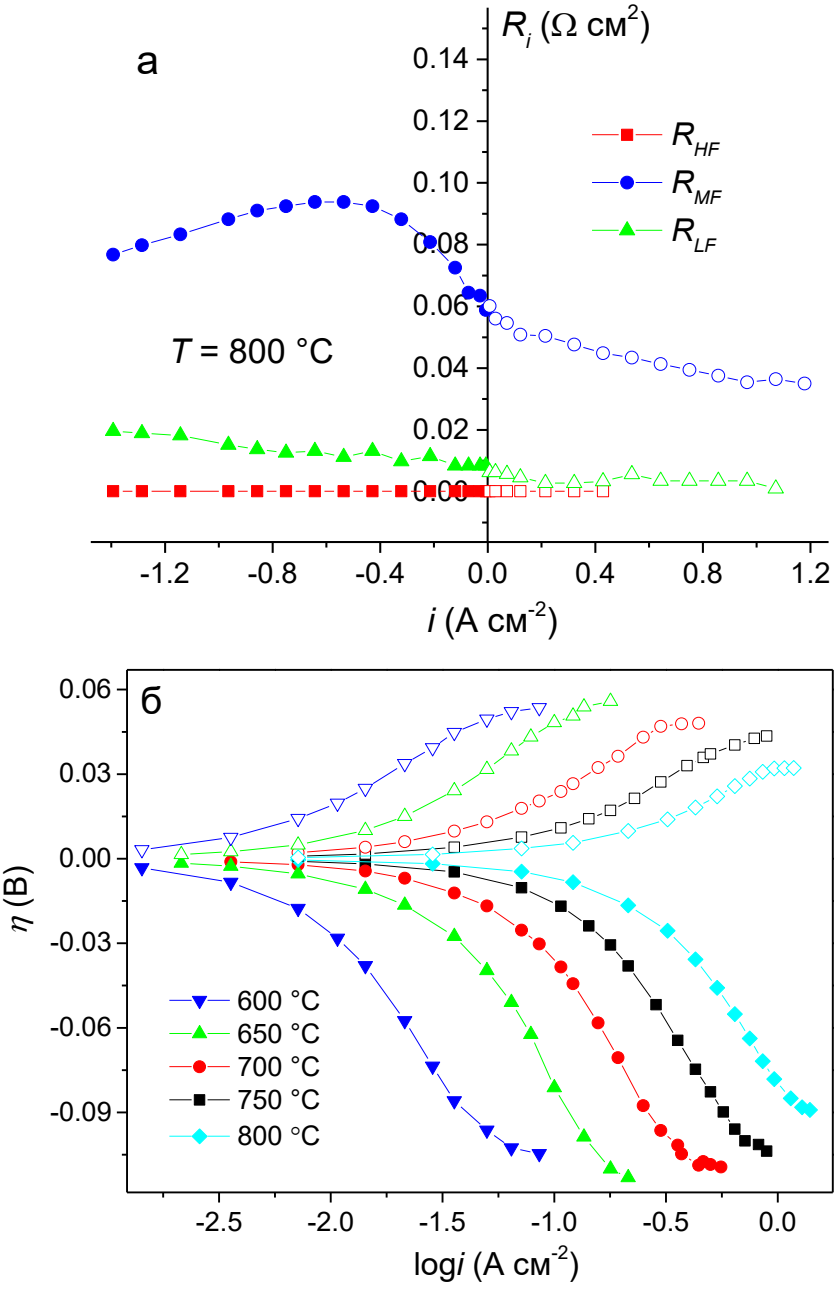


Рис. 1. Зависимость парциальных поляризационных сопротивлений от плотности тока при катодной и анодной поляризации при 800 °C (а) и перенапряжение в зависимости от логарифма плотности тока для LPNC в контакте с SDC (б).

Полученные зависимости перенапряжения от плотности тока позволяют определить ток обмена i_0. Для LPNC ток обмена значительно увеличивается с ростом температуры от 8 А см$^{-2}$ при 600 °C до 384 А см$^{-2}$ при 800 °C. Такие значения i_0 свидетельствуют о высокой электрохимической активности данного материала.

Таким образом, полученные результаты показывают: что при использовании LPNC в качестве катода в ТОТЭ его поляризационное сопротивление будет в целом возрастать при умеренных нагрузках по сравнению с таковым при отсутствии постоянного тока. Это может значительно влиять на эффективность работы ТОТЭ, особенно при T<700 °C ввиду возрастающего вклада катода в поляризационное сопротивление ячейки при понижении температуры [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ FEUZ-2026-0011).

Литература

1. Wachsman, E. D. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells / E. D. Wachsman, K. T. Lee // Science. – 2011. – Vol. 334. – P. 935-939.

2. Pérez-Coll, D. Effect of DC current polarization on the electrochemical behaviour of $La_2NiO_{4+\delta}$ and $La_3Ni_2O_{7+\delta}$-based systems / D. Pérez-Coll, A. Aguadero, M.J. Escudero, L. Daza // J. Power Sources. – 2009. – Vol. 192. – P. 2-13.

3. Gilev, A. R. Anode-supported fuel cell with promising Co-free $(La,Pr)_2(Ni,Cu)O_4$-based cathode / A.R. Gilev, K.S. Sukhanov, E.A. Kiselev, M.E. Sobol, V.A. Cherepanov // J. Power Sources. – 2025. – Vol. 643. – No. 237022.

УДК 544.473-039.63-386:546.922:547.539.4

Катализ иодидами платины (II) кросс-сочетания *(E)*-1-(2-иодэтенил)-4-метилбензола с метилиодидом

Топалова С. Н., Гогильчин А. С., Никитенко Д.В., Краснякова Т.В., канд. хим. наук доц., Митченко С. А. д-р хим. наук проф.
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, Россия
E-mail: topalovasofa@yandex.ru

Реакции кросс-сочетания являются одним из наиболее мощных инструментов современной органической химии, предоставляющих эффективные методы для формирования углерод-углеродных связей. В настоящее время большинство таких реакций (Сузуки, Хека, Стилле, Негиши и др.) успешно катализируют комплексами палладия и никеля. Вместе с тем, задача прямого кросс-сочетания неактивированных алкил- и алкенилгалогенидов ($C(sp^2)–C(sp^3)$) всё еще остается нетривиальной. Основные трудности связаны с медленной стадией переметаллирования и высокой склонностью алкильных интермедиатов к побочному β-гидридному элиминированию, что приводит к образованию алкенов вместо целевого продукта алкилирования. В связи с этим поиск альтернативных подходов и каталитических систем на основе металлов платиновой группы, обладающих иными свойствами в окислительном присоединении и восстановительном элиминировании, представляет собой актуальное направление исследований. Платиновые каталитические системы в меньшей мере подвержены β-гидридному элиминированию, кроме того, платина стабильна в высшей степени окисления Pt^{4+}. Это позволяет реализовывать как $Pt^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pt^0$, так и $Pt^{4+} + 2e^- \leftrightarrow Pt^{2+}$ окислительно-восстановительный цикл, что расширяет возможности использования платиновых катализаторов для реакций С-С сочетания.

В настоящей работе в качестве модельной реакции выбрано катализируемое $[PtI_4]^{2-}$ кросс-сочетание *(E)*-1-(2-иодэтенил)-4-метилбензола с метилиодидом. Использование метилиодида в качестве алкилирующего агента является удобным модельным подходом для изучения механизма введения простейшего алкильного фрагмента. Методы мультиядерной ЯМР-спектрометрии позволили идентифицировать строение продукта реакции и отследить кинетику его накопления, что будет представлено в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Дизайн катализируемых простыми ацидокомплексами переходных металлов реакций С-С и С-Х сочетания с использованием ацетилена и органилгалогенидов» (FRES-2026-0010).

УДК544.08

Применение микрогравиметрии для установления коэффициентов сорбции паров воды на наноструктурированных сорбентах

Узбеков Э.З, студент 3 курса, Кучменко Т.А., д-р хим. наук, проф.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия
E-mail: ivanchenkoeldar@yandex.ru

Коэффициенты сорбции паров воды характеризуют способность материала поглощать и удерживать влагу, которая может выступать как параметром контроля, так и мешающим фоном для идентификации и определения концентрации контролируемого компонента. Поэтому, при решении конкретных аналитических задач подбираются сорбенты с заданными свойствами, которые оцениваются, в том числе и по коэффициентам сорбции как целевых, так и мешающих компонентов. Особенно важна такая оценка при синтезе и подборе микрофаз для модификации сенсоров сорбционного типа.

Цель: установить коэффициенты сорбции паров воды для оценки гидрофильности сорбентов газовых на основе квантовых точек сульфида кадмия в оболочке хитозана.

Для установления коэффициентов сорбции паров напрямую взвешивали равновесную массу сорбата на сорбенте высокочувствительным методом пьезокварцевого микровзвешивания. Измерения проводили на восьмиканальных нановесах «NanoWeight» с насадкой, обеспечивающей фронтальное поступление паров от пробы вещества определенного объема к пьезовесам с сорбентами. Техническая оснащённость прибора позволяет осуществлять измерение равновесной массы сорбата двумя способами: первый предполагает взвешивания паров воды на каждом сорбенте в отдельности, второй – проводить измерение сразу на группе (вплоть до восьми) разнородных сорбентов. В качестве фаз для изучения были выбраны две группы сорбентов: твёрдотельные - гидроксиаппатит (ГА) и нитрозил циркония ($ZrO(NO_3)_2$), сорбция в которых протекает преимущественно на поверхности сорбента; пористые - квантовые точки сульфида кадмия в оболочке хитозана без (КТ CdS/хитозан) и с модификаторами триоктилфосфиноксидом (КТ CdS/ТОФО) и прополисом (КТ CdS/Прополис), сорбция в которых протекает преимущественно в объёме сорбента. При этом методика измерения не зависит от выбранного способа и состоит в следующем: на чашку Петри вносят 10 мкл дистиллированной воды, совмещают чашку с ячейкой детектирования и начинают измерение, время регистрации массы сорбата с сорбентом на пьезовесах 4000 с. Затем по выходной кривой прибора определяют равновесное значение отклика пьезовесов (изменение

частоты колебаний кварцевой пластины) и время, за которое равновесие достигается. В соответствие с основным уравнением пьезокварцевого микровзвешивания (уравнение Зауэрбрея), смещение частоты колебания кварцевой пластины прямо пропорционально массе на электродах, на которые наносится изучаемый сорбент и накапливается сорбат до равновесия. В каждый момент времени (до и при установлении равновесия) можно рассчитать массу сорбата с точностью до наногрaмма. Установлено, что формы кривых, а также равновесные значения сигналов газовых сенсоров, полученных при измерении двумя способами изучения сорбции воды, практически идентичны. Исключение установлено для сорбции паров воды на фазе КТ CdS/ТОФО. Авторы предполагают, что процесс сорбции паров воды фазой КТ CdS/ТОФО в массиве сенсоров происходит в несколько этапов: в первые 400 секунд происходит быстрая сорбция паров воды на поверхности и в объёме сорбента, имеющих значительный набор микро- и нанопор; далее – конкурируют сорбционно-десорбционные процессы, происходит перераспределение паров воды в околосенсорном пространстве при близком расположении пластин с сорбентами с оттягиванием молекул газа на другие фазы. После 800 секунд измерения скорость десорбции на других фазах значительно увеличивается, что приводит к резкому увеличению числа молекул газа в околосенсорном пространстве, и как следствие перегрузки сенсора (рисунок 1).

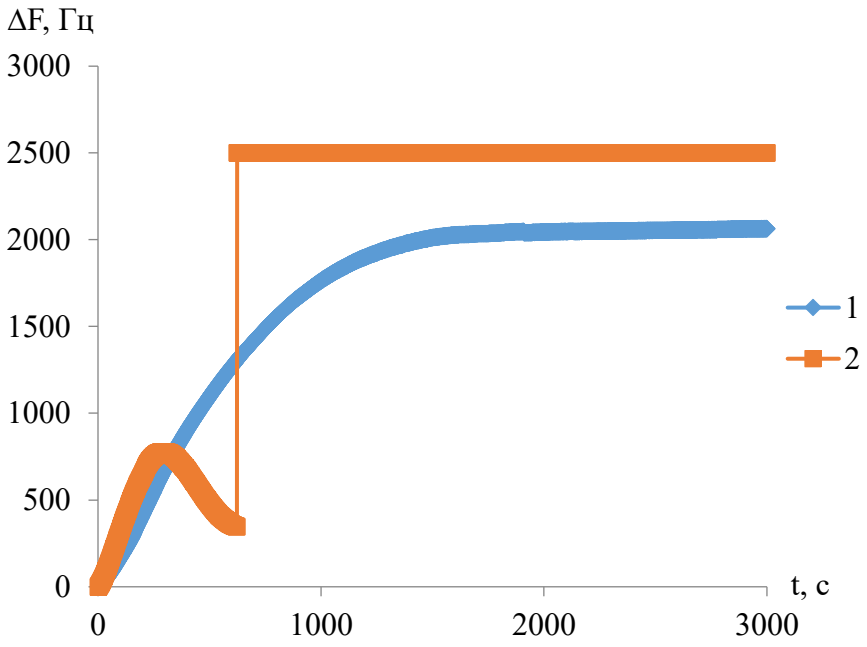


Рис.1. Хроночастотограммы пьезовесов с фазой КТ CdS/ТОФО полученных при микровзвешивании паров воды индивидуально (1) и в массиве 8 пьезовесов с разнородными фазами(2).

По уравнению Заурбрея по равновесным значениям смещения частоты колебаний кварцевой пластины рассчитывается масса сорбата, затем рассчитывается массовая концентрация паров воды в сорбенте, как отношение количества вещества воды к массе сорбента. Масса сорбирующей фазы также высокоточно рассчитывается по изменению частоты кварцевой пластины микровесов до и после формирования на электродах сорбента.

По полученным значениям рассчитывали коэффициенты сорбции, как отношение равновесной концентрации сорбата в сорбенте к равновесному давлению пара в окосенсорном пространстве, которое устанавливали при помощи аналитических весов по следующей методике: на чашку Петри вносили 10 мкл дистиллированной воды, устанавливали чашку на датчик весов и при помощи секундомера фиксировали время за которое жидкость полностью испарится. Считая газ идеальным рассчитывали его давление по уравнению Менделеева-Клайперона, делая при этом допущение о равенстве объёмов ячеек аналитических и нановесов. По полученным данным установили зависимость давления паров воды в околосенсорном пространстве от времени испарения ($P = 10^{-7}t$)

Результаты расчёта коэффициентов сорбции паров воды на сорбентах разной природы, полученные в условиях индивидуальной установки пьезосенсора с конкретной фазой и одновременного расположения 8 пьезовесов с разными сорбентами в температурном диапазоне от 18 до 23 ° С представлены в таблице.

Таблица 1. Коэффициенты сорбции паров воды на различных сорбентах

Фазы на пьезовесах	$m_{фазы}$, мкг	К, моль/(г*Па)*10^7	
		Пьезовесы по отдельности	Пьезовесы в массиве
ГА	24.55	3.44	3.51
КТ CdS/хитозан	32.11	2.09	2.11
$ZrO(NO_3)_2$	13.02	7.68	7.19
$ZrO(NO_3)_2$	22.72	3.26	3.12
КТ CdS/хитозан с ТОФО	38.54	2.60	2.69
КТ CdS/хитозан с ТОФО	16.56	21.77	-
КТ CdS/Прополис	71.26	2.36	1.94

Установлено, что в ряду однородных сорбентов гидрофильность при увеличении массы снижается, предположительно это связано с уменьшением количества пор за счёт уплотнения структуры сорбента. Для подтверждения гипотезы рассчитали тангенс угла наклона линеного участка хроночастотограммы (табл. 2).

Таблица 2. Оценка числа пор различных сорбентов

Фазы на пьезовесах	$m_{фазы}$, мкг	tgα	
		Пьезовесы по отдельности	Пьезовесы в массиве
ГА	24.55	1,205	0,98
КТ CdS/хитозан	32.11	0,447	0,62
$ZrO(NO_3)_2$	13.02	1,248	1,09
$ZrO(NO_3)_2$	22.72	1,152	0,78
КТ CdS/хитозан с ТОФО	38.54	1,288	1,01
КТ CdS/хитозан с ТОФО	16.56	2,189	3,20
КТ CdS/Прополис	71.26	2,035	1,52

Таким образом, гидрофильность сорбента зависит в первую очередь от его природы, во вторую – от числа пор (удельной поверхности), количество которых определяется массой сорбента нанесённого на кварцевую пластинку.

Установлено, что наибольшим сродством к парам воды характеризуется фаза КТ CdS/хитозан с ТОФО массой 16,54 мкг, наименьшей - КТ CdS/Прополис массой 71,26 мкг.

УДК 547.458: 621.798

Исследование свойств пленочных композитов на основе полисахаридов с применением фитодобавок

Чалая А. В., Крюк Т. В., кан. хим. наук, доц., Егорова К. Ю., Труш Е. Н.

ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», Донецк, Россия

E-mail: chalaiaanna@yandex.ru

В настоящее время активно ведутся исследования по созданию биодеградируемых материалов для пищевой упаковки на основе природных полисахаридов. Такие композиции представляют интерес благодаря сочетанию биоразлагаемости, доступности сырья и относительной дешевизны сырья. Основными недостатками получаемых на основе полисахаридов пленочных материалов является их высокая гидрофильность и малая прочность. Эффективным способом улучшения свойств является дополнение композиции синтетическими полимерами, совместимыми с биополимерами, и/или функциональными добавками.

В данной работе исследованы свойства пленок, сформированных из тройной системы «кукурузный крахмал – натрия карбоксиметилцеллюлоза поливиниловый спирт», в том числе наполненных растительным экстрактом. Пленки получали методом литья из водных дисперсий с последующей сушкой при контролируемых температуре и относительной влажности.

Результаты СЭМ и механических испытаний показали, что введение КМЦ способствует повышению однородности структуры, а присутствие ПВС улучшает прочность пленок. Фитодобавка также положительно влияет на морфологию и механические свойства образцов.

Дополнительно провели оценку других эксплуатационных характеристик материалов, которые имеют важное значение для пищевых пленок. В частности, были определены: водорастворимость; паропроницаемость; миграция несвязанных компонентов в водных, водно-спиртовых и кислых средах; антирадикальная активность. Установлено, что с ростом содержания растительного экстракта заметно изменяются сорбционные, барьерные свойства и антирадикальная способность.

Таким образом, возможность регулирования физико-механических свойств исследуемых пленочных материалов говорит о необходимости дальнейшего их изучения с целью получения продукта с набором заданных эксплуатационных характеристик.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-23-20087, https://rscf.ru/project/26-23-20087/.

УДК 544.25:543.57

Особенности термического поведения серебросодержащей пасты при нагревании в инертной и окислительной атмосферах

Черноярова А.О., аспирант 1 года обучения, Кострюков С.Г., Нищев К.Н.[1], Новопольцев М.И., Пыненков А.А.

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, Саранск, Россия

E-mail: aaa.ch.rrr@gmail.com

Современная силовая электроника предъявляет жёсткие требования к материалам соединения полупроводниковых кристаллов с подложками. Устройства работают в условиях циклических температурных перепадов (от –50 до +250 °C и выше), высоких плотностей тока и механических напряжений. Традиционные решения – бессвинцовые припои и токопроводящие клеи – имеют ограничения: низкую температуру плавления, недостаточную теплопроводность, старение при термических циклах. В качестве перспективной альтернативы активно исследуются пасты на основе ультрадисперсного и наноразмерного серебра (синтер-пасты) [1,2]. Благодаря эффекту понижения температуры спекания (до 250–400 °C) они позволяют создавать соединения, которые после спекания приобретают температуру плавления, близкую к объёмному серебру (962 °C), и при этом обладают высокой электро- и теплопроводностью [3-5].

Ключевая проблема при использовании таких паст – необходимость полного и контролируемого удаления органических компонентов (растворителей, диспергаторов) в процессе спекания. Неполное выгорание органики приводит к повышенной пористости, снижению механической прочности и ухудшению теплоотвода. Поэтому понимание термического поведения пасты в разных атмосферах (инертной, окислительной, комбинированной) является критически важным для оптимизации технологических режимов. Методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) позволяют идентифицировать тепловые эффекты, связанные с испарением, разложением, окислением и спеканием, что даёт основу для выбора рационального профиля нагрева.

Цель настоящей работы – изучение тепловых эффектов, сопровождающих нагрев серебросодержащей пасты фиксированного состава в трёх атмосферных режимах (аргон, воздух, последовательный нагрев в аргоне с последующей сменой на воздух), и интерпретация наблюдаемых процессов для последующей оптимизации режимов спекания.

Для исследования использовали пасту, состоящую из 75% по массе ультрадисперсного порошка серебра (ООО «Передовые порошковые

технологии», Томск) и 25 % смеси миристиновой кислоты и нонанола-1 (ПАО «Сибур Холдинг»).

Эксперименты ТГ и ДСК проводили на термомикровесах NETZSCH TG 209F1 и дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 404 F1 в алюминиевых тиглях со скоростью нагрева 10 К/мин в диапазоне 30 – 450 °С. Реализованы три режима: нагрев в атмосфере аргона (расход 120 мл/мин) от 30 до 450 °С; нагрев на воздухе (расход 120 мл/мин) от 30 до 450 °С и нагрев в аргоне до 380 °С, затем смена атмосферы на воздух и дальнейший нагрев до 450 °С на воздухе. Данные ДСК (мВт/мг) регистрировали с шагом 0,005–0,01 мин. Обработку кривых проводили с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus. Результаты ТГ и ДСК представлены на рисунке 1.

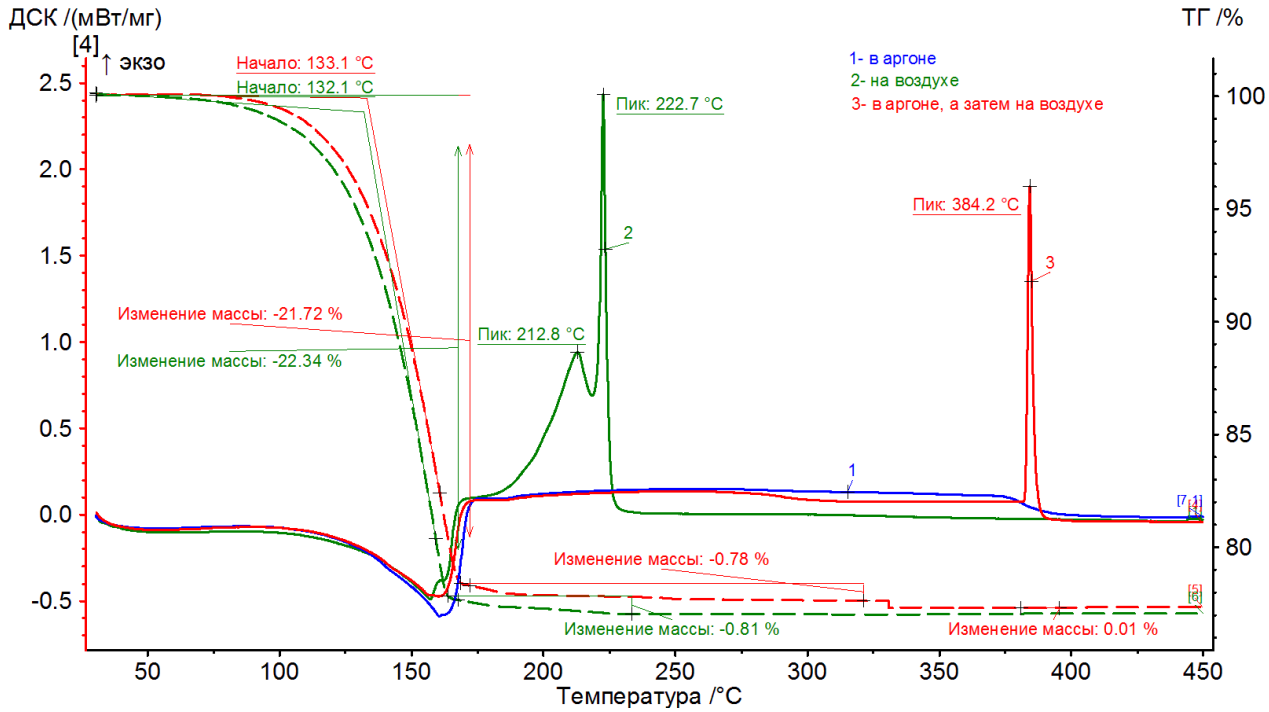


Рис. 1. Результаты ТГ и ДСК серебросодержащей пасты при нагреве в трех режимах: кривая 1 – в аргоне, кривая 2 – на воздухе, кривая 3 – в аргоне, а затем на воздухе

На кривой ДСК в аргоне (рис. 1, кривая 1) наблюдаются следующие особенности. Эндотермический дрейф в области 30–150 °С, обусловленный испарением нонанола-1 и плавлением миристиновой кислоты. Отсутствие узкого пика плавления связано с малым содержанием кислоты (0,1 % по массе) и её растворением в нонаноле-1, затем имеется пологий экзотермический сигнал в диапазоне 170–400 °С с максимумом при 250–280 °С (~0,134 мВт/мг). Поскольку окисление (горение) в аргоне невозможно, природа этого эффекта – наложение двух процессов: реакции этерификации между миристиновой кислотой и нонанолом-1 с образованием нонилмиристата и воды, а также спекание частиц серебра. Реакция этерификации экзотермическая ($\Delta H \approx -10\ldots-20$ кДж/моль), но в отсутствии

сильных минеральных кислот она протекает медленно, что даёт пологий пик. Согласно работе [5], наночастицы Ag (20±5 нм) в инертной атмосфере начинают спекаться уже при 170 °C, что сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при 175 °C и теплотой 60±15 Дж на 1 г серебра. Широкий сигнал в нашем эксперименте указывает на суперпозицию обоих процессов. Примечательно, что плотный монолитный слой спечённого серебра в данном случае не образуется.

При нагреве на воздухе (рис. 1, кривая 2) кривая ДСК демонстрирует два экзотермических пика с максимумом около 212,8 °C (0,0941 мВт/мг) и 222,7 °C (2,44 мВт/мг), что согласуется с литературными данными, например, [4]. Мы полагаем, что в нашем случае первый пик соответствует поэтапному выгоранию нонанола-1, миристиновой кислоты и нонилмиристата, образовавшегося при этерификации. Отсутствие такого пика при нагреве в аргоне (где окисление невозможно) доказывает его окислительную природу. Второй, более интенсивный экзотермический пик, вероятно, связан с совместным протеканием окисления остаточных органических соединений и началом активного спекания частиц серебра после удаления защитной органической оболочки.

Наиболее информативен оказался режим нагрева в аргоне с последующим впуском воздуха (кривая 3). Нагрев до 380 °C в аргоне приводит к удалению большей части органических компонентов (испарение нонанола-1, разложение миристиновой кислоты, частичная этерификация). После смены атмосферы на воздух при 380 °C наблюдается мощный экзотермический пик с максимумом 1,90 мВт/мг при 384,25 °C. Его природа – окисление (выгорание) остаточных органических соединений, которые не успели удалиться в инертной среде. Этот пик значительно выше и уже, чем при прямом нагреве на воздухе, поскольку органические остатки сосредоточены в порах серебряного порошка и их сгорание происходит более интенсивно. Кроме того, экзотермический эффект может усиливаться за счёт спекания частиц серебра [5].

В результате нагрева серебросодержащей пасты в окислительной атмосфере образует плотный монолитный слой серебра.

Термогравиметрия (ТГ) как в аргоне, так и на воздухе показывает потерю 23% от исходной массы серебросодержащей пасты, что соответствует полному удалению органической составляющей.

В результате проведённого исследования методами ДСК и ТГ установлены ключевые особенности термического поведения серебросодержащей пасты на основе ультрадисперсного серебра, миристиновой кислоты и нонанола-1. Показано, что атмосфера нагрева существенно влияет на характер тепловых эффектов и полноту удаления органических компонентов. Так в инертной атмосфере (аргон) удаление органики происходит за счёт испарения и частичной этерификации, без окисления. При нагреве на воздухе наблюдаются два отчётливых

экзотермических пика, отвечающих выгоранию основных органических компонентов и активному спеканию серебра. Комбинированный режим (нагрев в аргоне до 380 °C с последующей сменой на воздух) позволяет сначала удалить основную массу органики в инертной среде (избегая неконтролируемого окисления), а затем провести интенсивное дожигание остатков при 380–400 °C, это даёт наиболее острый и мощный экзотермический пик, что свидетельствует о концентрированном выделении энергии и может быть использовано для формирования плотного спечённого слоя серебра за короткое время.

Полученные результаты могут использоваться для оптимизации температурных профилей спекания серебряных паст, например, для выбора температуры выдержки на воздухе, гарантирующей полное удаление органических остатков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZRS-2025-0002) в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва».

Литература

1. Chen C., Suganuma K. Microstructure and mechanical properties of sintered Ag particles with flake and spherical shape from nano to micro size // Mater. Des. – 2019. – Vol. 162. – P. 311–321. – DOI: 10.1016/j.matdes.2018.11.062.

2. Нищев К.Н., Новопольцев М.И., Кострюков С.Г., Пыненков А.А., Моисеев Н.В. Серебросодержащая паста для низкотемпературного соединения элементов конструкции силовых полупроводниковых приборов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2025. – № 4 (76). – С. 120-134. – DOI: 10.21685/2072-3040-2025-4-10.

3. Sopoušek J., Bursík J., Zálešák J., Pešina Z. Silver nanoparticles sintering at low temperature on a copper substrate: In situ characterization under inert atmosphere and air // J. Min. Metall. Sect. B Metall. – 2012. – Vol. 48, № 1. – P. 63–71. – DOI: 10.2298/JMMB110718007S.

4. Ruiz Calata J.A. Control of nanosilver sintering attained through organic binder burnout // J. Mater. Res. – 2007. – Vol. 22, No. 11. – P. 3055–3062. – DOI: 10.1557/JMR.2007.0440.

5. Shih C.J., Shih S.J., Lin H.C., Yeh H.H., Hung Y.C. Thermal-decomposition and crystallization behaviour of coupling agents for silver paste application // Nanotechnology. – 2003. – Vol. 14. – P. 1014–1018. – DOI: 10.1088/0957-4484/14/9/315.

УДК 541.49

Новые комплексы Ln(III) с 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон-1-моноксимом

Черняева Е.О., Казачкова В.И., Щербаков И.Н., Любченко С.Н.
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: ekichigina@sfedu.ru

Разработка и изучение мономолекулярных магнитов (SMM) на основе f-элементов является приоритетной задачей современной химии материалов ввиду перспектив их использования в высокоплотных носителях информации. Особое внимание исследователей привлекают системы, содержащие редокс-активные органические фрагменты, в частности производные о-хинонмоноксимов, которые позволяют эффективно модулировать магнитные свойства и электронную конфигурацию металлоцентра.

В представленной работе описан синтез ряда новых нейтральных комплексов 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон-1-моноксима (HL) состава [LnL3MeOH3], где Ln = Tb, Dy, Ho (рис. 1). Взаимодействие солей лантаноидов с HL проводилось в среде метанола при добавлении основания (Et3N).

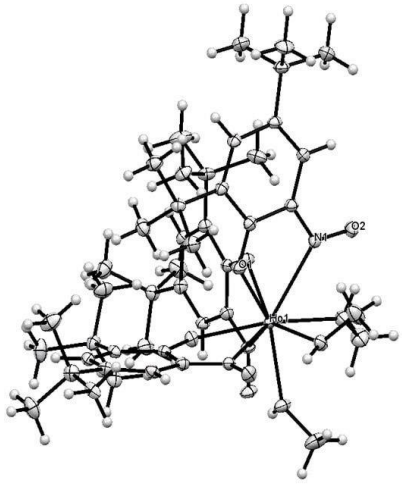


Рис. 1. Геометрия координационного узла
в комплексе гольмия [HoL_3MeOH_3]

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что в данных соединениях ион лантаноида координирует три хелатных лиганда и три молекулы растворителя. Формирование подобной координационной сферы объясняется высокой оксифильностью f-элементов и их тенденцией к реализации больших координационных чисел [1].

Ab initio расчёты магнитных свойств, выполненные на уровне SA-CASSCF/SOC (базис SARC-DKH-TZVP на Ln, def2-TZVP на донорных атомах O, N и def2-SVP на периферии), показали, что Tb(III)-центр характеризуется выраженной аксиальной анизотропией с теоретическим барьером перемагничивания ~86 см⁻¹ (рис. 2). Для комплекса Dy(III), вследствие более интенсивного смешения низколежащих Крамерсовых дублетов, предсказано существенное снижение барьера до ~46 см⁻¹.

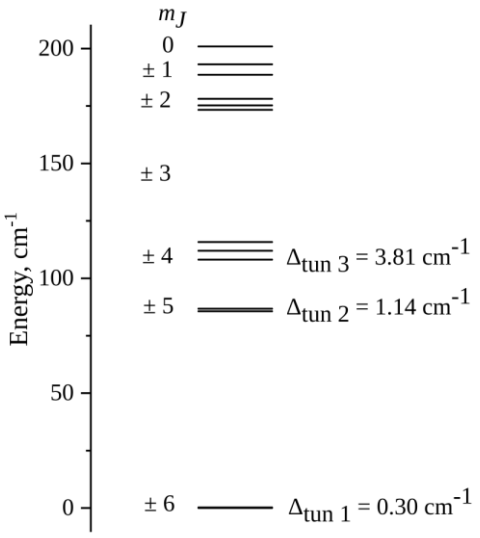


Рис. 2. Рассчитанный *ab initio* барьер перемагничивания для $TbL_3(MeOH)_3$

Физико-химические свойства синтезированных объектов охарактеризованы методами электронной и ИК-спектроскопии.

Дальнейший этап исследований будет сфокусирован на анализе температурных и частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости в переменном поле. Регистрация частотно-зависимого сигнала мнимой компоненты восприимчивости в криогенных условиях позволит извлечь экспериментальные времена релаксации намагниченности. Это необходимо для проведения прямой корреляции между теоретически рассчитанными высотами энергетических барьеров (86 см⁻¹ и 46 см⁻¹) и реальным SMM-поведением синтезированных соединений в твердой фазе.

Литература

1. Efimov N. N. Dynamic magnetic susceptibility method in studies of coordination compounds / N. N. Efimov, K. A. Babeshkin, A. V. Rotov // Russ. J. of Coord. Chem. – 2024. – Vol. 50, № 6. – P. 363–373.

УДК 544.72:544.77.03

Дилатационные реологические характеристики смесей солей гуминовых кислот с цетилтриметиламмоний бромидом

Шелест В.С., Хилько С.Л., канд. хим. наук
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, ДНР, Россия
E-mail: valya.any@gmail.com

Изучение смешанных систем поверхностно-активных веществ (ПАВ) связано с тем, что использование смесей ПАВ на практике оказывается гораздо эффективнее в отношении многих коллоидно-химических свойств - снижение межфазного натяжения, улучшение смачивания, солюбилизации, пенообразования, эмульгирования и др. Использование смешанных композиций ПАВ в различных технологических процессах позволяет изменять качественные показатели композиций. Неаддитивное изменение физико-химических параметров смесей ПАВ связано с проявлением эффектов синергизма или антагонизма действия между молекулами, то есть усиление или ослабление свойств таких растворов по сравнению со свойствами растворов индивидуальных веществ [1].

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой один из наиболее обширных классов природных соединений. Соли гуминовых кислот (гуматы натрия, ГН) относятся к слабым природным полиэлектролитам.

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) отличаются выраженными бактерицидными, антикоррозионными и другими полезными свойствами. Кроме того наиболее практически значимый из катионных ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), может быть интересен для создания систем, формируемых на основе самосборки молекул в надмолекулярные ансамбли (мицеллы, везикулы и др.).

Целью работы было исследование дилатационных реологических характеристик поверхностных слоев смесей (ГН + ЦТАБ) разного состава в водных растворах на границе раздела с воздухом.

В работе использовали цетилтриметиламмоний бромид со степенью чистоты выше 99 % (SigmaUltra, Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки. Гуматы натрия (ГН) получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения.

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов изучали на тензиометре PAT-2P при гармонических осцилляциях капли после достижения адсорбционного равновесия.

На рисунке приведены зависимости изменения модуля вязкоупругости (E) и модуля вязкости (E_i) смесей ГН + ЦТАБ от концентрации ЦТАБ в растворе.

Как следует из этого рисунка модули E и E_i являются функциями с максимумами, что обусловлено проявлением эффекта синергизма действия. Такое поведение может быть связано с формированием упорядоченной структуры адсорбционного слоя и обусловлено возможностью образования комплексов между макроанионами гумата натрия и катионами цетилтриметиламмония: $R\text{-}COO^- \times n$ $ЦТА^+$.

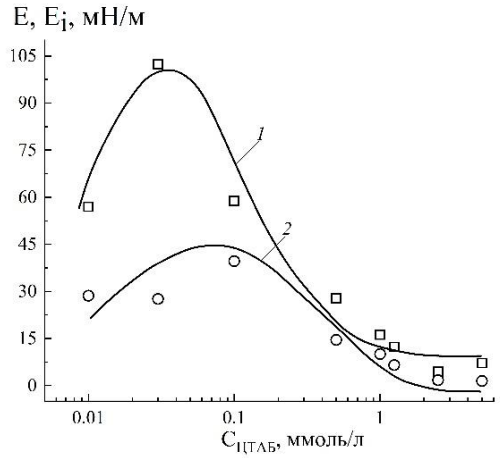


Рисунок. Изменение модуля вязкоупругости, E (1), и модуля вязкости, E_i (2), поверхностных слоев смесей: ГН + ЦТАБ.

Снижение величин модулей модули E и E_i указывает на разупорядочивание структуры адсорбционного слоя и может быть связано с образованием и распадом комплексов ГН + ЦТАБ разной конфигурации.

Полученные экспериментальные данные для смесей ГН + ЦТАБ согласуются с имеющимися в литературе сведениями о комплексообразовании природных полиэлектролитов белковой природы. Так, взаимодействия в системах β-казеин + додецилтриметиламмоний бромид авторы связывают с образованием комплексов полиэлектролит - КПАВ различного состава [2].

Эффект синергизма действия в смесях ПАВ может быть использован для создания фармацевтических, косметических и бытовых композиций с улучшенными потребительскими характеристиками и заданными свойствами [3].

Исследования проводились в рамках финансируемой НИР «FRES 2026-0012»

Литература

1. Rosen M.J., Kunjappu J.T. Surfactants and Interfacial Phenomena // John Wiley & Sons Ltd.: New York. – 2012. – 616 p.

2. Kotsmar Cs., Krägel J., Kovalchuk V.I. [et al.]. Dilation and shear rheology of mixed beta-casein/surfactant adsorption layers // J. Physical Chemistry B. – 2009. – Vol. 113. – P.103-113.

3. Mucic N., Skrbic J., Bucko S. [et al.]. Adsorption of Equimolar Mixtures of Cationic and Anionic Surfactants at the Water/Hexane Interface // Colloids Interfaces. – 2021. – Vol. 5. – P. 1-16.

УДК 541.64: 544.777

Синтез модельных полистирольных микро- и наночастиц

Штро Е. Т., Кудрин Ф.А., Костикова А. К.,
Исаков В. А., канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого», Великий Новгород, Россия
E-mail: s246904@std.novsu.ru

Микропластик признан одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Выделение частиц для изучения из природных образцов сопряжено с техническими сложностями и риском изменения их свойств, поэтому в научных исследованиях широко используются модельные системы. Частицы полистирола (ПС) часто используются в качестве модельных благодаря широкой распространённости полистирола в окружающей среде, а также возможности точного контроля размера и поверхностных свойств при синтезе [1–3]. Нами было изучено получение полистирольных частиц с заданными размерами (150 нм, 300 нм, 2 мкм) для последующего изучения адсорбции органических загрязнителей.

Для получения частиц размером 100–1000 нм используется метод безэмульгаторной эмульсионной полимеризации [4]. Стабилизация дисперсии достигается за счёт поверхностного заряда, образующегося при использовании персульфата калия ($K_2S_2O_8$) в качестве инициатора. Синтез проводится в щелочной среде (pH = 10–11), что усиливает ионизацию сульфатных групп, препятствует коагуляции и позволяет получать узкое распределение частиц по размерам.

Для получения частиц размером 1–15 мкм применяют дисперсионную полимеризацию [5]. Дисперсионной средой выступает этанол, в котором мономер растворим, а полимер не растворим. Стабилизатор - поливинилпирролидон (ПВП, 2–5 % от массы мономера), инициатор азобисизобутиронитрил (ДАК), синтез проводят при pH = 5–7.

Изучение зависимости размера частиц от параметров синтеза (температура, время, массовое содержание мономера и инициатора, скорость перемешивания) показало, что важнейшим параметром, влияющим на размер получаемых частиц, является массовое содержание инициатора по отношению к мономеру, чем больше инициатора и меньше мономера, тем более мелкие частицы можно получить. При уменьшении количества инициатора и увеличении содержания мономера размер частиц растет. Повышение температуры позволяет ускорить разложение инициатора и увеличить количество свободных радикалов в реакционной среде, при этом образуется больше активных центров, что позволяет получить более мелкие частицы. Однако, стоит понимать, что температура синтеза может меняться в довольно узком интервале, сильное повышение

приводит к ускорению не только самой реакции полимеризации, но и к увеличению скорости нежелательных побочных реакций. Кроме того, если в синтезе используется стабилизатор, сильный нагрев может привести к потере его свойств. Слишком низкая температура синтеза сильно увеличивает время его протекания, при этом увеличивается вероятность получения полидисперсной системы и неполного расхода мономера. Чем больше размер частиц, тем больше времени потребуется на их синтез, так как стадия роста является лимитирующей. Скорость перемешивания 300 об/мин достаточна для гомогенизации, но для более мелких частиц можно увеличить скорость до 600 об/мин.

Синтезированы три типа частиц, параметры которых приведены в таблице.

Таблица 1. Параметры синтеза модельных частиц

D ч., мкм	Температура, ◦C	Массовое содержание мономера m стирола/m дисп.среды,%	Массовое содержание инициатора m иниц. /m стирола, %	Массовое содержание инициатора m иниц. /m дисп. среды, %	pH	τ, ч.
0,15	88	3,6	27,6	1	11	2,5-3
0,3	84	4,8	1,9	0,092	11	6-6,5
2	80	5	2	0,1	6	8-9

Частицы размером 150 и 300 нм получены безэмульгаторной эмульсионной полимеризацией, частицы 2 мкм – дисперсионной.

После синтеза частицы подвергали очистке, безэмульгаторные латексы многократно промывали водой (10–13 раз), дисперсионные промывали смесью этанол–вода с последующим центрифугированием (3–4 цикла). Размеры определяли методом лазерной дифракции с помощью прибора Bettersizer 2600. Полученные гистограммы распределения (рис. 1) подтверждают монодисперсность образцов.

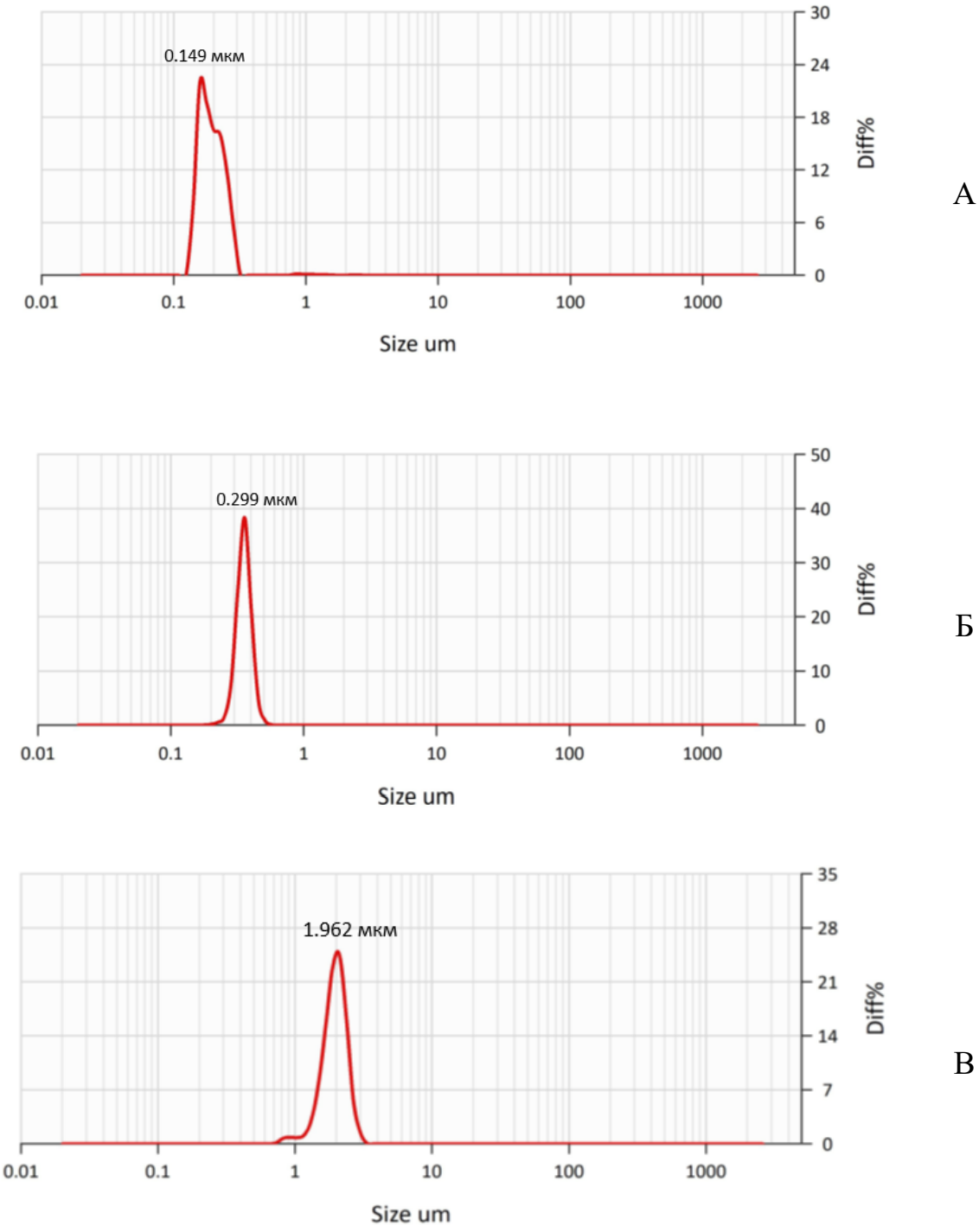


Рис. 1. Распределение частиц по размерам А-150 нм, Б– 300 нм, В – 2 мкм

ИК-Фурье спектр (рис. 2) полностью соответствует спектру полистирола (библиотека POLY).

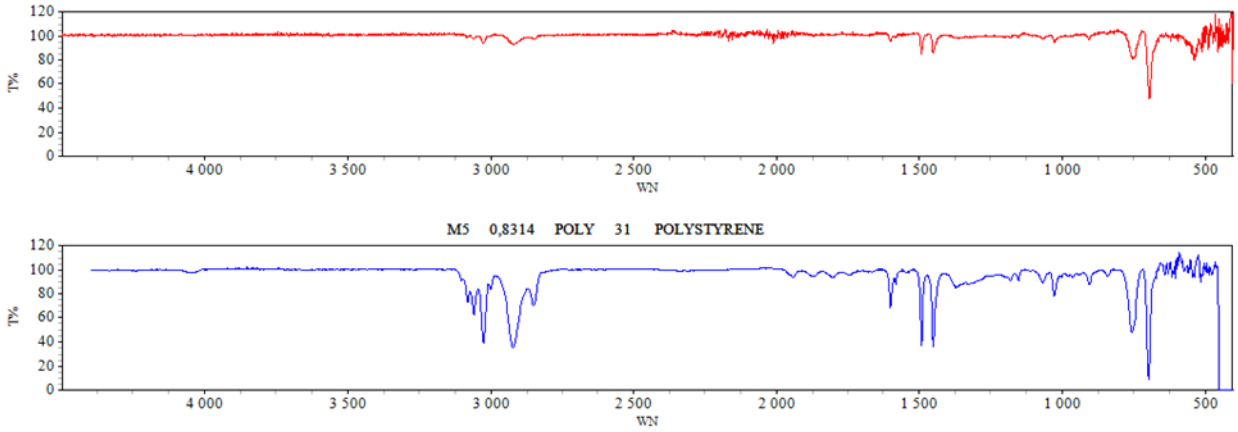


Рис. 2. Инфракрасный спектр полистирольных частиц (сравнение с библиотечным)

Полученные частицы могут служить модельной системой для изучения адсорбции загрязнителей и оценки влияния старения на свойства микропластика.

Данное исследование было поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (государственный контракт № 075-15-2025-016 от 28.02.2025, Мегагрант).

Литература

1. Microplastics in human blood: Polymer types, concentrations and characterisation using μFTIR / S. V. L. Leonard, C. R. Liddle, C. A. Atherall [et al.] // Environ. Int. – 2024. – Vol. 188. – Art. 108751. DOI: 10.1016/j.envint.2024.108751.

2. Goodman, K. E. Effects of Polystyrene Microplastics on Human Kidney and Liver Cell Morphology, Cellular Proliferation, and Metabolism / K. E. Goodman, T. Hua, Q. X. A. Sang // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7, № 38. – P. 34136–34153. DOI: 10.1021/acsomega.2c03453.

3. Potential toxicity of polystyrene microplastic particles / J. Hwang, D. Choi, S. Han [et al.] // Sci. Rep. – 2020. – Vol. 10. – Art. 7391. DOI: 10.1038/s41598-020-64464-9.

4. Shouldice, G. T. D. Practical aspects of the emulsifier-free emulsion polymerization of styrene / G. T. D. Shouldice, G. A. Vandezande, A. Rudin // Eur. Polym. J. – 1994. – Vol. 30, № 2. – P. 179–183. DOI: 10.1016/0014-3057(94)90157-0.

5. Paine, A. J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 7. A simple mechanistic model to predict particle size / A. J. Paine // Macromolecules. – 1990. – Vol. 23, № 12. – P. 3109–3117. DOI: 10.1021/ma00214a013.

Секция «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

УДК 66.094.3; 66.017; 66.081; 547

Pathway-Dependent Chirality Expression in Covalent Organic Frameworks Enabled by Ultrasound-Driven Assembly

Zeming Wang, Yafei Shi, Xiang Hu, Yuhan Wei, Prof. Dr. Guang Lu, Prof. Dr. Oleksandr Ivasenko*, Prof. Dr. Yuan Fang*

Soochow University, Institute of Functional Nano & Soft Materials, Suzhou, China,

E-mail: 20244214026@stu.suda.edu.cn

Controlling structure–property relationships in covalent organic frameworks (COFs) is traditionally approached through crystallographic design, where framework topology is assumed to determine functional behavior. In our recent work, we demonstrated that ultrasound-driven synthesis provides an alternative route to control COF performance by accessing non-equilibrium assembly regimes. Specifically, guanidinium-functionalized ionic COFs synthesized under sonochemical conditions form nanospherical particles (15–120 nm) with radially accessible pores, in contrast to the fibrous morphologies obtained via conventional hydrothermal methods. Despite comparable crystallinity and porosity, these materials exhibit significantly enhanced sulfate adsorption, achieving capacities up to 102 mg g^{-1} and faster uptake kinetics (≈2.2× higher initial rates). Mechanistic analysis, supported by density functional theory calculations, shows preferential binding of sulfate over chloride and demonstrates that morphology-induced shortening of diffusion pathways and improved pore accessibility govern ion transport.

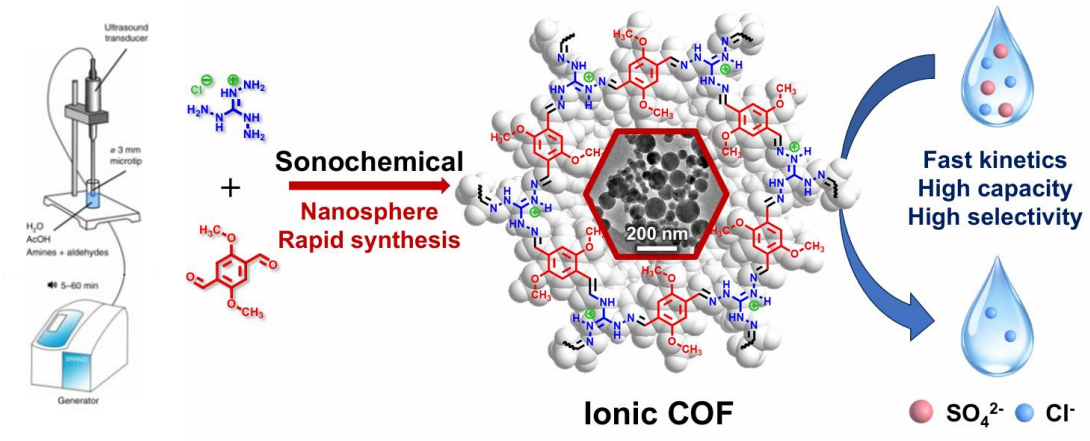


Figure 1. Sonochemical synthesis of ionic covalent organic frameworks (COFs) [1].

Building on this insight, we extend the concept of pathway-controlled assembly to the emergence of chirality in COFs. In imine-linked systems, ultrasound-assisted synthesis produces frameworks that are crystallographically

indistinguishable from their solvothermal analogues, as confirmed by PXRD, yet exhibit markedly enhanced and distinct circular dichroism (CD) responses. Across multiple systems, CD intensities increase by up to an order of magnitude, with spectral profiles strongly dependent on the chiral inducer. These observations indicate that chirality is not solely encoded in the static framework structure but arises from pathway-dependent assembly processes. Morphological analysis reveals that ultrasound promotes shorter, rod-like domains rather than extended fibrous networks, suggesting modified nucleation and growth dynamics. We attribute the differences in chiroptical response to variations in interlayer stacking, local distortions, and excitonic coupling that are not captured by conventional crystallographic characterization.

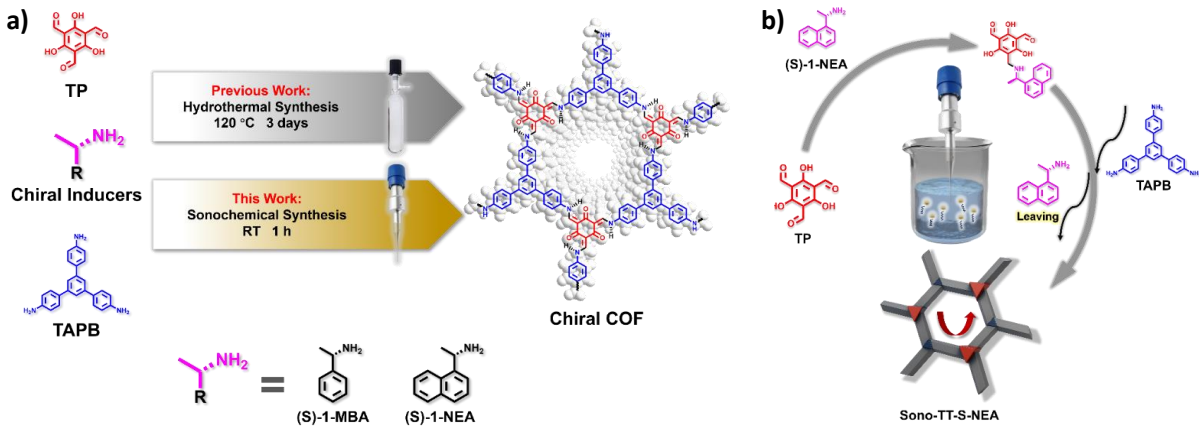


Figure 2. a) Fast sonochemical synthesis of chiral COF; b) chiral induction intermediate.

This work demonstrates that chirality in COFs is a pathway-dependent emergent property rather than being solely dictated by crystallographic structure, providing new insight into the non-equilibrium control of chiral porous materials and a versatile strategy for tuning chiroptical responses. The enhanced chiroptical activity further suggests that these materials represent a promising platform for exploring chirality-induced spin selectivity (CISS) effects. More broadly, our results show that key functional properties, including ion transport and chiroptical behavior, arise not only from molecular design but also from the assembly pathway, offering new opportunities to tailor porous materials for applications in separation, chiral photonics, and energy-related technologies.

We acknowledge financial support from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22372110, 22372111, 22350610244, U24A20496, and 22161132026), the Suzhou Key Laboratory of Surface and Interface Intelligent Matter (Grant No. SZS2022011), the Center for Innovation in the Molecular Science of Surface and Interface (CIMSSI), the Suzhou Key Laboratory of Functional Nano & Soft Materials.

References

1. Tuning Ionic Transport in 2D Ionic COFs through Ultrasound-Driven Morphology Engineering / X. Hu, Y. Shi, Z. Wang [et al] // J. Mater. Chem. A – 2026 – Vol. 14. – P. 7518-7526.

УДК 665.58

Разработка методики получения косметического средства на основе жирных кислот, выделенных из соапстока – отхода маслоэкстракционного производства

Блинова Е. С., Функ Т.В., канд хим. наук,
Чепрасова М.Ю., канд хим. наук
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул, Россия
E-mail: blinovakaterina42@gmail.com

В условиях современного производства растительных масел проблема утилизации отходов становится все более актуальной. Одним из таких отходов является соапсток — побочный продукт, образующийся в процессе рафинации растительного масла. Отход представляет собой смесь свободных жирных кислот, триглицеридов и других компонентов, которые, обладают ценным химическим составом [1].

Разнообразие свободных жирных кислот, содержащихся в соапстоке, включает как насыщенные (пальмитиновая, стеариновая), так и ненасыщенные (олеиновая, линолевая) кислоты, что создает многообразные возможности для его применения как вторичного сырья в различных областях производства, в том числе и косметического [2].

Одним из ключевых ингредиентов кремов для кожи являются высшие жирные кислоты. Например, жирный крем для рук предназначен для интенсивного восстановления очень сухой, обезвоженной, огрубевшей или поврежденной кожи.

Нами были выделены жирные кислоты из соапстока, производителя подсолнечного масла ООО «Диво Алтай», и проанализирован состав методом ИК-спектроскопии.

Методика выделения жирных кислот. В стакан помещают 126,4 г. (0,143 моль) соапстока и нагревают до 60 °С. Отдельно готовят 30 %-ный раствор NaOH и 75%-ный раствор серной кислоты. Смешивают соапсток с раствором гидроксида нат, температуру смеси повышают до 95 °С и выдерживают 3 ч. Затем смесь охлаждают до температуры 50 °С и дозированно добавляют раствор кислоты, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 60 °С . Через 20 мин поднимают температуру смеси до 80 °С и выдерживают еще 1,5 часа. По окончании времени смесь охлаждают и разделяют. Получают 125 г смеси жирных кислот с кислотным числом 185,3 (мг КОН на 1 г жирных кислот), выходом 98,0%, 32,8 г водно-глицеринового раствора, содержащего 50,1% глицерина, и 68,5 г кристаллогидрата сульфата натрия [3].

Регистрацию ИК-спектров полученных веществ проводили на Фурье-спектрометре Infralum FT-801 в диапазоне частот 550-4000 $см^{-1}$ с помощью универсальной оптической приставки МНПВО.

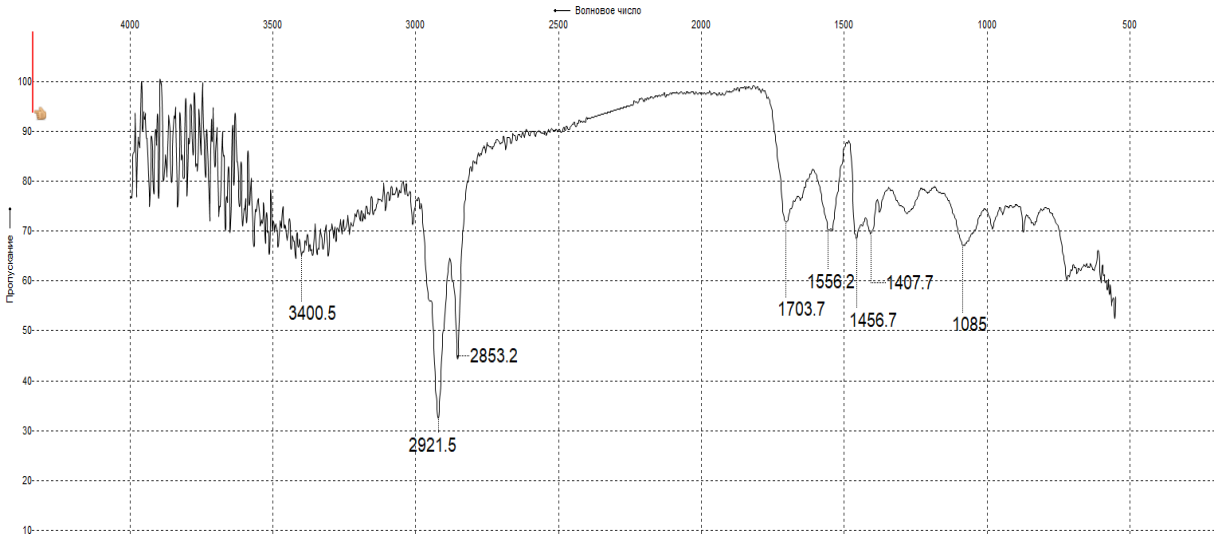


Рис. 1. ИК-спектр жирных кислот, выделенных из соапстока.

Наличие широкой полосы в области 3400 $см^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп. Пики в области 2921,5 и 2853,2 $см^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям С-Н связи в CH_3 и CH_2 группах соответственно. Пик в области 1703,7 $см^{-1}$ обусловлен валентными колебаниями карбонильной группы (С=О). Сигнал в области 1556,2 см-1 соответствует колебаниям карбоксилат аниона. Ассиметричным деформационным колебаниям С-Н связи CH_2 группы соответствует узкая полоса средней интенсивности при 1456,7 $см^{-1}$, а пик при 1407,7 $см^{-1}$ – симметричным деформационным колебаниям этой связи. Наблюдается сигнал в области 1085 $см^{-1}$, который характерен для триглицеридов.

Методика приготовления крема: Для приготовления образца крема проводили расчет компонентов на 30 г готового продукта. Состав жирной фазы: смесь жирных кислот – 7,20 г (24 % от общей массы), Полисорбат-80 – 1,40 г (4,7 % от общей массы, что составляет 19,4 % от массы жирной фазы). Состав водной фазы: дистиллированная вода – 21,0 мл (70 % от общей массы).

1. В первом стакане на 100 мл отвешивали навеску смеси жирных кислот (7,20 г). Во второй стакан отвешивали навеску Полисорбата-80 (1,40 г). В третий стакан (вместимостью 250 мл) отмеряли дистиллированную воду (21,0 мл) – это водная фаза.

2. Растворение эмульгатора в жирной фазе

Оба стакана с жирной фазой и эмульгатором нагревали на водяной бане до температуры 30–32 °С. При достижении указанной температуры

Полисорбат-80 выливали в стакан со смесью жирных кислот и тщательно перемешивали до полного растворения эмульгатора.

3. Нагрев фаз до температуры эмульгирования

Стакан (смесь жирных кислот + Полисорбат-80) и стакан с водной фазой поместили на водяную баню и нагревали до температуры 68–70 °С. Важным условием являлось достижение одинаковой температуры обеих фаз.

4. Эмульгирование

После нагревания стаканы снимали с водяной бани. Водную фазу интенсивно перемешивали, создавая воронку, и медленно, тонкой струйкой вливали в нее жирную фазу. Смесь непрерывно и энергично перемешивали в течение 3–4 минут до образования однородной эмульсии.

5. Охлаждение

Полученную эмульсию оставляли при комнатной температуре. В процессе охлаждения крем периодически (каждые 5–7 минут) осторожно перемешивали для предотвращения расслоения и образования корочки на поверхности.

6. Введение активных компонентов.

При достижении температуры крема 25–27 °С добавляли косметические масла: 0,20 г масла облепихи и 0,20 г масла ромашки. Смесь тщательно перемешивали до полного распределения масел.

7. Фасовка и маркировка.

Готовый крем перекладывали в предварительно подготовленную емкость.

Полученный продукт проверили на соответствие качества ГОСТ 31460-2012 [3]. Все показатели отвечают требованиям нормативного документа.

Таблица 1. Органолептические показатели полученного жирного крема

Наименование показателя	Характеристика
Внешний вид	Однородная масса, не содержащая посторонних примесей
Цвет	Свойственный цвету данного крема
Запах	Свойственный запаху данного крема

Проверили на соответствие по известным методикам и получили следующие результаты: водородный показатель - 7, коллоидная стабильность – расслоения при центрифугировании не наблюдалось, термостабильность – после термостатирования в пробирках не наблюдалось выделения водной фазы.

На основе разработанной методики предложена технологическая схема производства крема для тела.

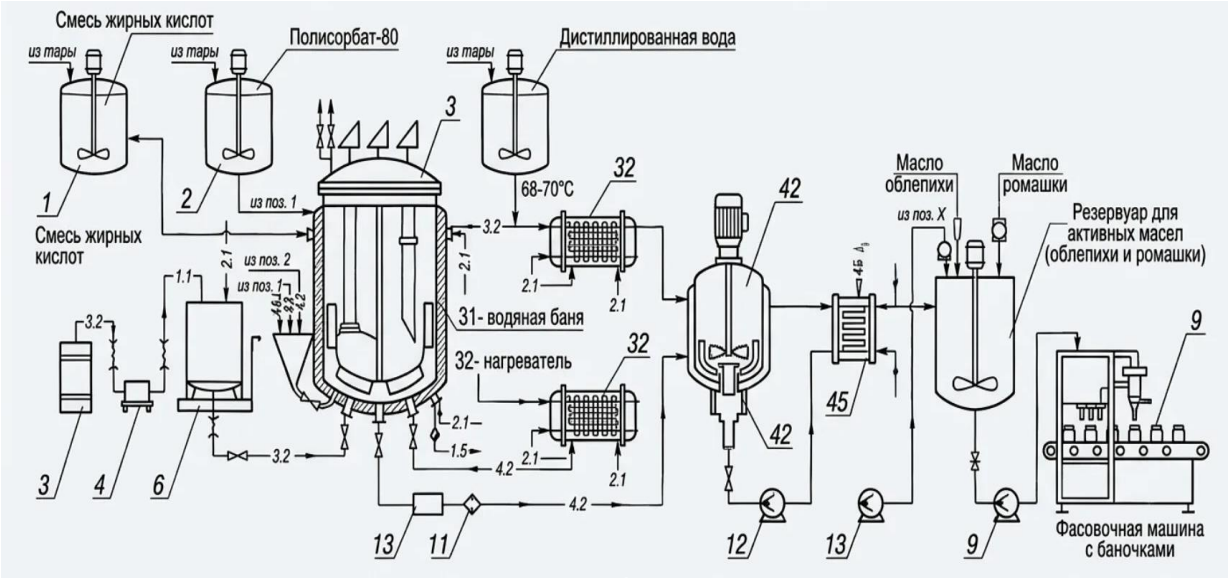


Рис. 2. Технологическая схема производства крема для тела на основе жирных кислот из соапстока.

Литература

1. Горелова, О. М. Исследование возможности переработки жиросодержащих отходов производства растительных масел / О. М. Горелова, Н. И. Кравченко // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4-1. – 68-72 С.

2. Кузнецов, В. П.,Петрова, Н. А.. Соапсток как сырьё для производства биодизеля. «Агроинженерия», 2016, 34-39 С.

3. Патент № 2224789 С2 Российская Федерация, МПК С11В 13/00. Способ получения смеси жирных кислот, глицерина и кристаллогидрата сульфата натрия :№ 2002103114/13 : заявл. 04.02.2002 : опубл. 27.02.2004 / Рахимов А. И., Котляревский О. И., Хаймович А. М. [и др.]

4. ГОСТ 31460 – 2012. Кремы косметические. Общие технические условия. - Введ. 2013-07-01. - М.: Стандартинформ, 2019. - 12 С.

УДК 662.215.4:662.76

Комплексное исследование составов на основе перхлората аммония и оценка их влияния на механические свойства высокопрочных бетонов

Волошина Д.Т., Амир Ж.А.

Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

E-mail: bagautdinova_2004@mail.ru

Интенсивное городское строительство и реконструкция промышленных объектов выдвигают высокие требования к безопасности демонтажных операций. Традиционные взрывчатые вещества (ВВ) при разрушении бетонных конструкций в условиях плотной городской застройки генерируют сейсмовзрывные волны с амплитудой колебаний, превышающей допустимые значения (> 5 мм/с) для зданий категории А [1]. Следствием этого являются недопустимые повреждения несущих конструкций, фундаментов и подземных коммуникаций в радиусе до 50 м от места проведения работ.

Применение газогенераторных пиротехнических составов (ГПС) с дозвуковой скоростью горения (v < 5 мм/с) принципиально исключает детонацию и формирование ударных волн. В патронах газогенераторного действия давление нарастает плавно, обеспечивая направленное квазистатическое разрушение бетона без сейсмического воздействия на окружающую застройку. Вместе с тем разработка составов, удовлетворяющих требованиям высокой работоспособности, экологической безопасности и стабильности в диапазоне от −40 до +40 °C, остаётся актуальной задачей [2]. Система NH_4ClO_4–ПЭ–Mg исследована как наиболее перспективная с точки зрения энергетической плотности и безопасности: высокоэнергетический окислитель — перхлорат аммония (ПХА) — сочетается со связующим-газообразователем на основе вторичного полиэтилена (ПЭ) и металлическим горючим — магнием марки МПФ-1.

Термодинамическое моделирование выполнялось в программном комплексе TDS. Программа реализует решение TV- и HP-задач методом минимума функции Гиббса и позволяет рассчитывать температуру горения, газовый выход, работоспособность и кислородный баланс для произвольного набора исходных компонентов [3]. Варьирование содержания Mg в диапазоне 0–15 мас. % при фиксированном соотношении ПХА/ПЭ позволило построить зависимости ключевых параметров и выявить область оптимума.

Для экспериментальной верификации применялся комплекс физико-химических методов. Синхронный термический анализ (СТА) в режиме ТГ-ДСК (NETZSCH STA 449 F3, 25–600 °C, скорость нагрева 10 °C/мин,

атмосфера аргона) позволил идентифицировать температурные интервалы окисления ПЭ компонентами-окислителями. Установлено, что ПХА активно окисляет ПЭ при T = 281,4 °C и 370,7 °C, что подтверждает химическую совместимость пары ПХА/ПЭ. Линейная скорость горения определялась фотографическим методом с регистрацией скоростной видеокамерой Photron FASTCAM; температура — инфракрасным пирометром ADA TemPro 1200. Полигонные испытания проводились на объектах ЭСЦВМ (г. Усть-Каменогорск).

Таблица 1. Сравнительные характеристики исследуемых газогенераторных составов

Параметр	**Состав №1(НА-система)NH_4NO_3 –70%,ПЭ–20%, Mg–10%**	**Состав №2(ПХА-система)NH_4ClO_4 –85%,ПЭ–10%, Mg–5%**	**Состав №3(ПХА без Mg)NH_4ClO_4 –90%,ПЭ–10%**
Температура горения (T, °C)	1873	2395	1934
Линейная скорость горения (v, мм/с)	1,37	1,58	1,19
Работоспособность (RT, кДж/кг)	648	1008	793
Газовый выход ($м^3$/кг)	0,127	0,129	0,126
Кислородный баланс (КБ, %)	−3,2	−0,38	+1,7

По результатам термодинамического моделирования установлено, что в системе NH_4ClO_4–ПЭ рабочие характеристики монотонно возрастают с увеличением доли магния вплоть до 5 мас. % (рис. 1). Дальнейшее повышение содержания Mg (> 5 %) приводит к сдвигу кислородного баланса в отрицательную область и снижению газового выхода вследствие образования конденсированного MgO, что уменьшает давление в камере и работоспособность. Таким образом, концентрация Mg = 5 % является физически обоснованным оптимумом: при этом значении реализуется квазистехиометрический режим горения (коэффициент избытка горючего β = 1,003), при котором в равновесных продуктах сгорания практически отсутствуют свободный кислород и несгоревшее топливо.

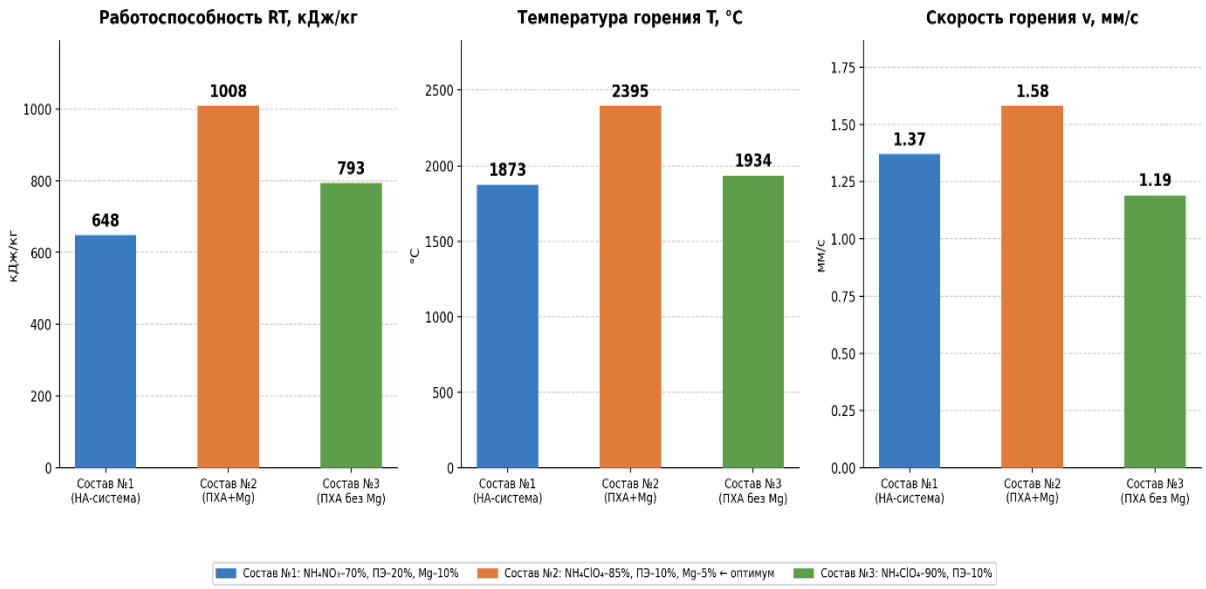


Рис. 1. Сравнение основных энергетических характеристик газогенераторных составов

Оптимальный состав №2 (NH_4ClO_4-85 мас. %, ПЭ-10 мас. %, Mg-5 мас. %) характеризуется: температурой горения T = 2395 °C, линейной скоростью горения v = 1,58 мм/с, работоспособностью RT = 1008 кДж/кг, газовым выходом 0,129 м³/кг (табл. 1). Полученные значения коррелируют с ранее опубликованными данными [1, 2], подтверждая высокую воспроизводимость характеристик системы при использовании новой партии связующего. По сравнению с двойной системой NH_4ClO_4-ПЭ (без магния) введение 5 % Mg повышает работоспособность на ~26 % и температуру горения на ~450 °C. В сравнении с НА-системой (состав №1) работоспособность возрастает в 1,56 раза, что определяется более высоким окислительным потенциалом ПХА.

Роль полиэтилена в системе двойная: ПЭ выполняет функцию газообразователя (при термоокислительной деструкции образуются CO_2 и H_2O, обеспечивая газовый выход 0,129 м³/кг) и структурного связующего, придающего прессованным зарядам механическую прочность. Кислородный баланс состава №2 составляет КБ = −0,38 %, что близко к нулевому значению: весь углерод окисляется до CO_2, исключая образование монооксида углерода. Хроматографический анализ подтвердил: концентрации CO и NO_x не превышают 5 мг/м³ (ПДК для подземных выработок).

Физико-механические испытания показали, что составы не инициируются при прямом и скользящем ударах с энергией до 47 Дж (расчётная безопасная энергия — не менее 9,8 Дж). Это обусловлено ингибиторными свойствами крупнодисперсного порошка магния МПФ-1 (250–400 мкм), частицы которого рассеивают тепловую энергию удара. Климатические испытания подтвердили безотказность срабатывания

образцов после двухчасовой выдержки при температурах от +40 до −40 °C, что принципиально важно для эксплуатации в условиях Казахстана.

Методом термодинамического моделирования (TDS) и экспериментальной верификации установлено, что оптимальный газогенераторный состав системы NH_4ClO_4–ПЭ–Mg содержит 85 мас. % ПХА, 10 мас. % ПЭ и 5 мас. % Mg. Состав обеспечивает работоспособность 1008 кДж/кг, температуру горения 2395 °C, скорость горения 1,58 мм/с, газовый выход 0,129 м³/кг. Кислородный баланс (−0,38 %) близок к нулевому значению и исключает образование токсичных продуктов, а крупнодисперсный магний МПФ-1 обеспечивает безударную стабильность и надёжность в диапазоне −40…+40 °C. Разработанный состав рекомендован для газогенераторных патронов при разрушении высокопрочных бетонных конструкций в условиях плотной городской застройки.

Работа выполнена на кафедре химии и химической технологии КазНУ имени аль-Фараби, Алматы.

Литература

1. Акназаров С.Х. Газогенераторные составы на основе перхлората аммония / С. Х. Акназаров, Ж. А. Амир, Ж. Б. Кудьярова // Химическая технология. — 2021. — Т. 22, № 4. — С. 189–195.

2. Амир Ж.А. Пиротехнические составы для газогенераторов разрушающего воздействия на бетонные конструкции: дис. … д-ра философии (PhD). — Алматы: КазНУ, 2023. — 130 с.

3. Полетаев В.А. Компьютерная программа термодинамических расчетов TDS. — М.: МФТИ, 2009. — 45 с.

4. Amir Zh., Study of thermodynamic characteristics of gas-generating composition based on ammonium perchlorate / Zh. Amir, Zh. Kudyarova, S. Akhnazarov // Combust. Explos. Shock Waves. — 2022. — Vol. 58, № 2. — P. 220–228.

5. Shidlovskiy A.A. Principles of Pyrotechnics. — Moscow: Mashinostroenie, 1997. — 320 p.

УДК 544.6

Влияние добавок KOH и сульфосалициловой кислоты на электрофизические свойства полититаната калия

Завитаева Д. Д., Макарова А.Д., Гоффман В. Г., д-р хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», Саратов, Россия
E-mail: zavitaeva.darya00@mail.ru

Рост доли возобновляемых источников энергии сопровождается повышением требований к системам хранения, способным сглаживать неравномерность генерации и обеспечивать выдачу энергии в периоды пикового спроса [1]. Одним из направлений развития таких систем являются электрохимические накопители энергии и материалы для них, в том числе ионопроводящие и поляризуемые композиции [2]. Полититанат калия представляет интерес, как слоистый титаносодержащий материал с развитой поверхностью и возможностью модифицирования межслоевого пространства ионными и молекулярными добавками. Вместе с тем влияние простого сухого введения электролитных компонентов на электрофизические свойства компактированных порошков ПТК изучено недостаточно. В этой связи целью настоящей работы являлась оценка влияния KOH и сульфосалициловой кислоты на электрофизические характеристики ПТК методом импедансной спектроскопии.

Полититанат калия синтезировали по стандартной технологии при массовом соотношении исходных компонентов 30:30:40. Фазовое состояние материала оценивали методом рентгенофазового анализа, а распределение частиц по размерам — методом лазерной дифракции. Перед приготовлением образцов ПТК дополнительно измельчали в агатовой ступке с целью повышения однородности порошка и улучшения контакта с модифицирующими добавками. Из полученного материала изготавливали таблетированные образцы толщиной около 1 мм и диаметром 10 мм. Термическую обработку после прессования не проводили. Модифицирование осуществляли сухим перемешиванием в шаровой мельнице с KOH в количествах 5 масс. % и 15 масс. % и с сульфосалициловой кислотой в количестве 10 масс. %. Электрофизические характеристики образцов исследовали методом импедансной спектроскопии. В качестве основных параметров анализировали модуль удельной проводимости $|\sigma|$ и тангенс угла диэлектрических потерь $\tan\delta$.

Рентгенограмма исходного ПТК имеет преимущественно широкий диффузный характер без выраженного набора узких интенсивных рефлексов. Это позволяет говорить о преобладании слабо кристаллизованной структуры материала. Подобное состояние благоприятно с точки зрения последующего модифицирования, поскольку

неупорядоченная структура, как правило, облегчает перераспределение подвижных ионов и формирование межфазных границ, определяющих электрический отклик компактированных порошков [3].

Результаты лазерной дифракции подтверждают, что механическое измельчение заметно влияет на дисперсный состав ПТК (рис. 2). До помола в порошке присутствует значительная доля крупных агломератов, тогда как после помола распределение смещается в область меньших размеров частиц; средний размер уменьшается с 52.7 до 16.7 мкм. Следовательно, предварительное измельчение не только увеличивает удельную поверхность, но и должно способствовать более равномерному распределению модифицирующих добавок по объёму порошка и формированию более воспроизводимого контакта в таблетированном образце.

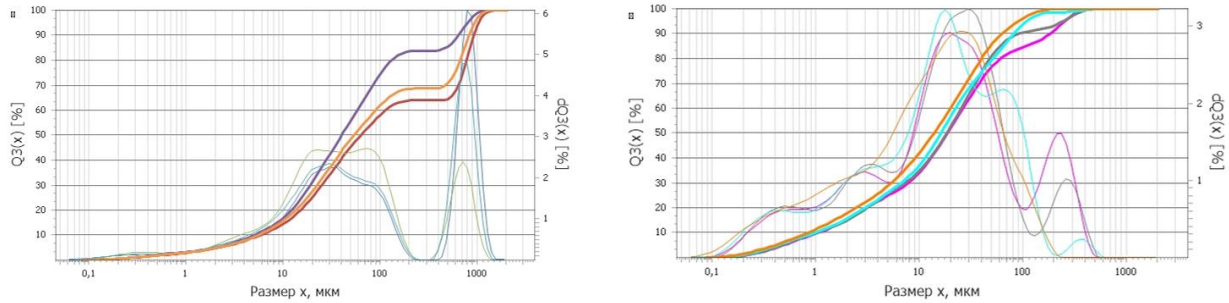


Рис. 2. Распределение частиц ПТК по размерам: а — до помола; б — после помола

Частотные зависимости электрофизических характеристик исходного ПТК приведены на рис. 3. Видно, что модуль проводимости |σ| монотонно возрастает с увеличением частоты и достигает на высокочастотном участке значений порядка 10^{-5} S/см (рис. 3а). Такое поведение типично для дисперсных ионопроводящих систем, в которых при переходе к более высоким частотам уменьшается влияние межзёренной поляризации и облегчается перенос заряда по более коротким релаксационным путям. Одновременно зависимость tanδ характеризуется выраженным минимумом около 0.33 в области 1 кГц (рис. 3б). Наличие минимума указывает на существование частотной области, в которой соотношение между накоплением заряда и потерями является наиболее благоприятным для исходного ПТК.

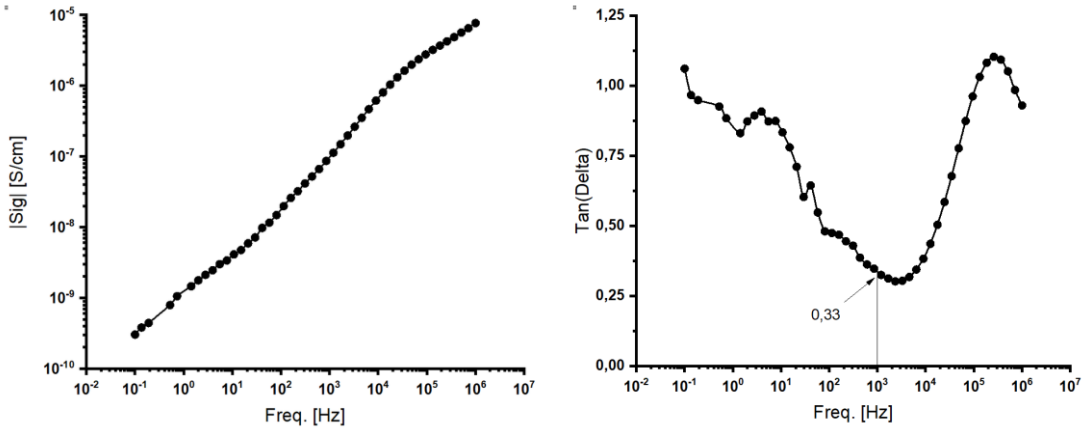


Рис. 3. Электрофизические характеристики исходного ПТК: а — модуль удельной проводимости |σ|; б — тангенс угла диэлектрических потерь tanδ

Введение 5 масс. % KOH приводит к заметной перестройке электрического отклика (рис. 4). По сравнению с исходным материалом модуль проводимости во всем исследованном диапазоне частот возрастает примерно на один–два порядка и на высоких частотах достигает уровня 10^{-4}–10^{-3} S/см (рис. 4б). Это указывает на увеличение числа подвижных зарядовых носителей и более эффективное формирование проводящих путей в прессованном порошке. Однако выигрыш в проводимости сопровождается ростом диэлектрических потерь: значение tanδ при 1 кГц увеличивается до ~1.19, а в высокочастотной области формируется выраженный максимум (рис. 4а). Следовательно, добавка KOH интенсифицирует перенос заряда, но одновременно усиливает поляризационные и релаксационные потери.

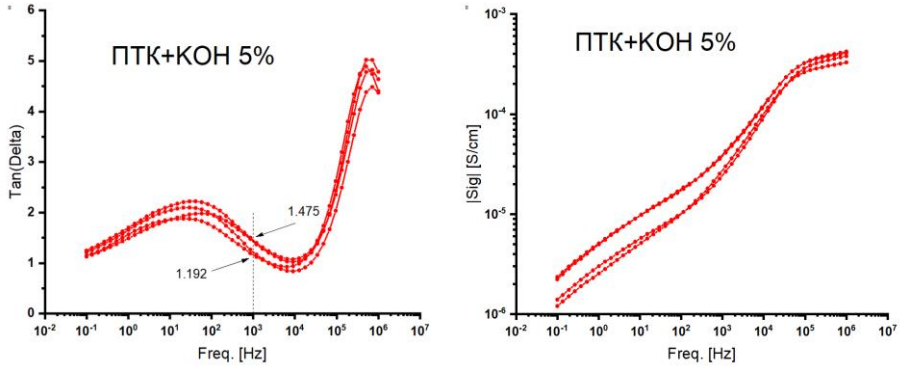


Рис. 4. Электрофизические характеристики ПТК, модифицированного 5 масс. % KOH: а — tanδ; б — |σ|

При увеличении содержания KOH до 15 масс. % выявленная тенденция усиливается (рис. 5). Проводимость остаётся высокой и на большинстве частот превышает значения для исходного ПТК, что свидетельствует о дальнейшем развитии ионопроводящих каналов. Вместе с тем tanδ возрастает значительно сильнее, чем для состава с 5 масс. % KOH: при 1 кГц он составляет около 4.61, а в области более высоких частот достигает еще больших значений. Это означает, что избыток щелочной добавки приводит уже не только к росту проводимости, но и к чрезмерному увеличению потерь, то есть энергетическая эффективность такого состава оказывается ограниченной. Иными словами, простое повышение концентрации KOH не может рассматриваться как универсальный способ улучшения свойств ПТК.

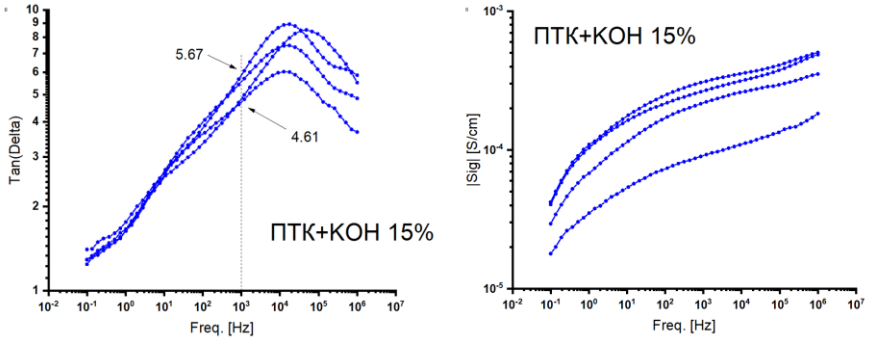


Рис. 5. Электрофизические характеристики ПТК, модифицированного 15 масс. % KOH: а — tanδ; б — |σ|

Состав ПТК + 10 масс. % сульфосалициловой кислоты также демонстрирует повышение проводимости относительно исходного ПТК, однако характер изменения потерь оказывается более мягким, чем в случае KOH, особенно при высокой концентрации щёлочи (рис. 6). На высоких частотах модуль проводимости достигает порядка 10^{-4} S/см (рис. 6б), а значение tanδ при 1 кГц составляет около 1.00 (рис. 6а). Следовательно, сульфосалициловая кислота также способствует увеличению числа подвижных носителей заряда, но вызывает менее резкий рост потерь по сравнению с KOH. С учётом совокупности данных именно состав с СФК можно рассматривать как более сбалансированный вариант сухой модификации ПТК.

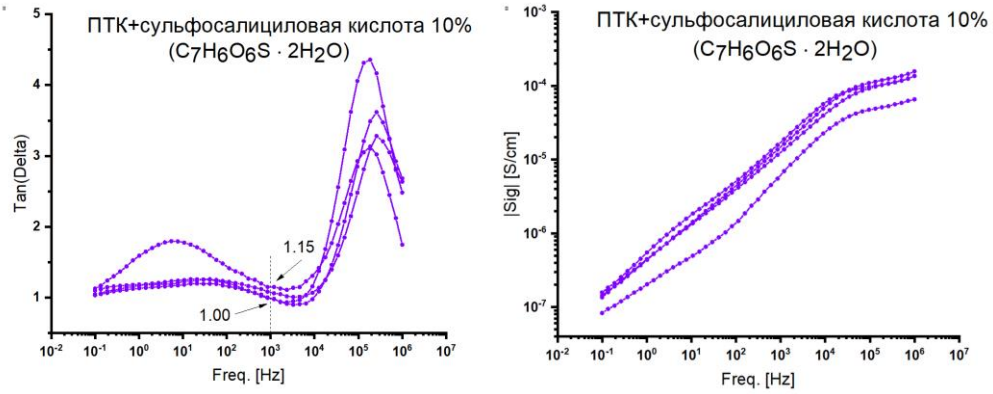


Рис. 6. Электрофизические характеристики ПТК, модифицированного 10 масс. % сульфосалициловой кислоты: а — tanδ; б — |σ|

Таким образом, введение электролитных добавок в порошок ПТК изменяет электрофизические свойства неоднозначно. Если оценивать только проводимость, то все исследованные добавки оказывают положительный эффект, поскольку модуль |σ| возрастает по сравнению с исходным ПТК. Однако при анализе tanδ становится очевидно, что рост проводимости сопровождается увеличением потерь, причём наиболее резко — для состава с 15 масс. % KOH. Поэтому корректно говорить не об общем ухудшении свойств, а о смещении баланса между проводимостью и потерями. В рамках проведенного эксперимента наиболее перспективным из модифицированных образцов представляется ПТК + 10 масс. % СФК, тогда как добавка 15 масс. % KOH приводит к чрезмерно высоким потерям. Следовательно, дальнейшая оптимизация должна быть связана не только с подбором концентрации добавки, но и с изменением способа её введения, влажностного режима, давления прессования и возможной последующей термообработки.

Литература

1. Ibrahim, H. Energy storage systems — Characteristics and comparisons / H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron // Renew. Sustain. Energy Rev. — 2008. — Vol. 12, № 5. — P. 1221–1250. — DOI: 10.1016/j.rser.2007.01.023.

2. Zhao, J. Electrochemical Capacitors: Performance Metrics and Evaluation by Testing and Analysis / J. Zhao, A. F. Burke // Adv. Energy Mater. — 2021. — Vol. 11. — Art. 2002192. — DOI: 10.1002/aenm.202002192.

УДК 678.742.2:665.6/.7

Применение полимерных материалов в условиях нефтегазовой среды

Гапоненко Т. А., Ленартович Л. А. канд. техн. наук, доц.
УО «Белорусский государственный технологический университет»,
Минск, Республика Беларусь
E-mail: tania.styles007@gmail.com

Изделия и покрытия из полимеров нашли широкое применение в различных сферах человеческой деятельности, одной из которых является нефтяная промышленность. Высокие температуры, давление и агрессивная среда требуют ответственного отношения к выбору материалов для обеспечения заданных эксплуатационных требований.

Добычу нефти производят на глубине до 4–5 км, для чего необходимо специальное дорогостоящее оборудование. Насосно-компрессорные трубы, используемые при добыче нефти, газа и газовых конденсатов, как внутри, так и снаружи, имеют специальные полимерные покрытия. Погружные кабели предназначены для обеспечения электропитания двигателей электроцентробежных насосов, которые используются для добычи углеводородного сырья. Они покрыты полимерной изоляцией, нарушение которой, связанное с недостаточным ресурсом, конструктивными недостатками или несоответствием свойств применяемых полимерных материалов, приводит к отказам в работе насосов.

Известно, что нефть состоит из углеводородов различной молекулярной массы (олефиновых и ароматических), серы, кислорода и других элементов. Следовательно, такие составляющие будут являться одним из лимитирующих факторов при выборе типа полимера. Добыча углеводородного сырья связана с обводненностью нефти, газовыми факторами, асфальтенами, парафино- и солеотложениями, а также воздействием агрессивных веществ на оборудование и трубопроводы. Помимо нефти и газов, в скважинах присутствует техническая и пластовая вода. В зависимости от целей, присутствие этого фактора может использоваться по-разному. Для полимерных покрытий, обеспечивающих изоляцию, возникают требования к гидрофобности, нерастворимости, несклонности к набуханию в воде. При использовании гидрогелей во время нефтедобычи вода, наоборот, является необходимым компонентом при протекании процесса гелеобразования.

В первом случае, в качестве изоляционного материала, могут использовать: пенополиуретан – благодаря его низким показателям теплопроводности (0,037–0,022 Вт/(м·К)), полиизоцианурат – из-за его огнестойкости и жесткости, политетрафторэтилен – вследствие его малой газопроницаемости ($1{,}1\cdot10^{-9}$ – $6{,}3\cdot10^{-9}$, в зависимости от газа). Для изоляции

погружных кабелей используют сшитый полиэтилен, блоксополимер полипропилена с этиленом, фторопласт.

В случае применения гидрогелей, такие характеристики, как сорбция и последующее набухание будут играть главную роль во всем процессе. Сорбция – это процесс поглощения полимерами газов, паров, жидкостей и растворенных веществ из окружающей среды, а набухание – увеличение объема полимера в результате сорбции. Для полимерной гелеобразующей композиции используют раствор (гелеобразователь) на основе водорастворимого полимера (полиакриламид, лигнопол), аддукта неорганической кислоты и многоатомного спирта и раствор (сшиватель) на основе соли неорганической кислоты (соли хрома, железа, алюминия) и многоатомного спирта [1, 2]. Для водонабухающих композиций используют полиуретан, полиакриламид АК-639, целлюлозу и различные виды сшитых полимеров [3].

Таким образом, полимерные материалы широко применяются в нефтяной промышленности, однако, особенности проведения процессов добычи нефти, наличие агрессивных сред, повышенных температур и давлений выдвигают высокие требования к качеству материалов. Продолжаются исследования по созданию специальных полимерных материалов, направленные на повышение эффективности добычи нефти и снижение экологического воздействия на окружающую среду.

Литература

1. Алтунина, Л. К. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений (обзор) / Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 10. – С. 1034–1052.

2. Кувшинов, И.В. Технология покомпонентной закачки композиций для повышения нефтеотдачи / И. В. Кувшинов, В. А. Кувшинов, Л. К. Алтунина // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 8. – С. 98–100.

3. Григоращенко, Г. И. Применение полимеров в добыче нефти / Г. И. Григоращенко, Ю. В. Зайцев, В. В. Кукин. – М.: Недра, 1978.– 213 с.

УДК 544.6

Влияние добавок KOH и сульфосалициловой кислоты на электрофизические свойства полититаната калия

Завитаева Д. Д., Макарова А.Д., Гоффман В. Г., д-р хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», Саратов, Россия
E-mail: zavitaeva.darya00@mail.ru

Рост доли возобновляемых источников энергии сопровождается повышением требований к системам хранения, способным сглаживать неравномерность генерации и обеспечивать выдачу энергии в периоды пикового спроса [1]. Одним из направлений развития таких систем являются электрохимические накопители энергии и материалы для них, в том числе ионопроводящие и поляризуемые композиции [2]. Полититанат калия представляет интерес, как слоистый титаносодержащий материал с развитой поверхностью и возможностью модифицирования межслоевого пространства ионными и молекулярными добавками. Вместе с тем влияние простого сухого введения электролитных компонентов на электрофизические свойства компактированных порошков ПТК изучено недостаточно. В этой связи целью настоящей работы являлась оценка влияния KOH и сульфосалициловой кислоты на электрофизические характеристики ПТК методом импедансной спектроскопии.

Полититанат калия синтезировали по стандартной технологии при массовом соотношении исходных компонентов 30:30:40. Фазовое состояние материала оценивали методом рентгенофазового анализа, а распределение частиц по размерам — методом лазерной дифракции. Перед приготовлением образцов ПТК дополнительно измельчали в агатовой ступке с целью повышения однородности порошка и улучшения контакта с модифицирующими добавками. Из полученного материала изготавливали таблетированные образцы толщиной около 1 мм и диаметром 10 мм. Термическую обработку после прессования не проводили. Модифицирование осуществляли сухим перемешиванием в шаровой мельнице с KOH в количествах 5 масс. % и 15 масс. % и с сульфосалициловой кислотой в количестве 10 масс. %. Электрофизические характеристики образцов исследовали методом импедансной спектроскопии. В качестве основных параметров анализировали модуль удельной проводимости $|\sigma|$ и тангенс угла диэлектрических потерь $\tan\delta$.

Рентгенограмма исходного ПТК (рис. 1) имеет преимущественно широкий диффузный характер без выраженного набора узких интенсивных рефлексов. Это позволяет говорить о преобладании аморфизированной или слабокристаллизованной структуры материала. Подобное состояние благоприятно с точки зрения последующего модифицирования, поскольку

неупорядоченная структура, как правило, облегчает перераспределение подвижных ионов и формирование межфазных границ, определяющих электрический отклик компактированных порошков [3].

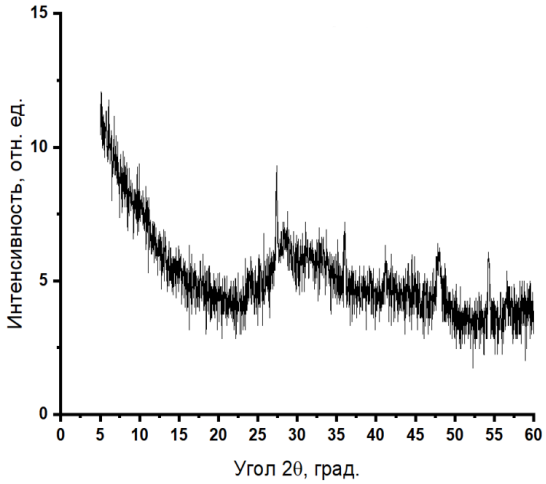


Рис. 1. Рентгенограмма исходного полититаната калия

Результаты лазерной дифракции подтверждают, что механическое измельчение заметно влияет на дисперсный состав ПТК (рис. 2). До помола в порошке присутствует значительная доля крупных агломератов, тогда как после помола распределение смещается в область меньших размеров частиц; средний размер уменьшается с 52.7 до 16.7 мкм. Следовательно, предварительное измельчение не только увеличивает удельную поверхность, но и должно способствовать более равномерному распределению модифицирующих добавок по объёму порошка и формированию более воспроизводимого контакта в таблетированном образце.

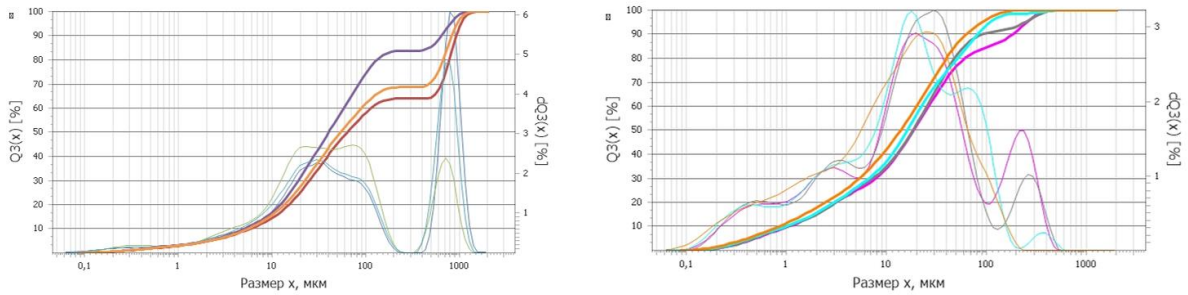


Рис. 2. Распределение частиц ПТК по размерам: а — до помола; б — после помола

Частотные зависимости электрофизических характеристик исходного ПТК приведены на рис. 3. Видно, что модуль проводимости |σ| монотонно возрастает с увеличением частоты и достигает на высокочастотном участке значений порядка 10^{-5} S/см (рис. 3а). Такое поведение типично для дисперсных ионопроводящих систем, в которых при переходе к более высоким частотам уменьшается влияние межзёренной поляризации и облегчается перенос заряда по более коротким релаксационным путям. Одновременно зависимость tanδ характеризуется выраженным минимумом около 0.33 в области 1 кГц (рис. 3б). Наличие минимума указывает на существование частотной области, в которой соотношение между накоплением заряда и потерями является наиболее благоприятным для исходного ПТК.

Введение 5 масс. % KOH приводит к заметной перестройке электрического отклика (рис. 4). По сравнению с исходным материалом

модуль проводимости во всем исследованном диапазоне частот возрастает примерно на один–два порядка и на высоких частотах достигает уровня 10^{-4}–10^{-3} S/см (рис. 4б). Это указывает на увеличение числа подвижных зарядовых носителей и более эффективное формирование проводящих путей в прессованном порошке. Однако выигрыш в проводимости сопровождается ростом диэлектрических потерь: значение tanδ при 1 кГц увеличивается до ~1.19, а в высокочастотной области формируется выраженный максимум (рис. 4а). Следовательно, добавка KOH интенсифицирует перенос заряда, но одновременно усиливает поляризационные и релаксационные потери.

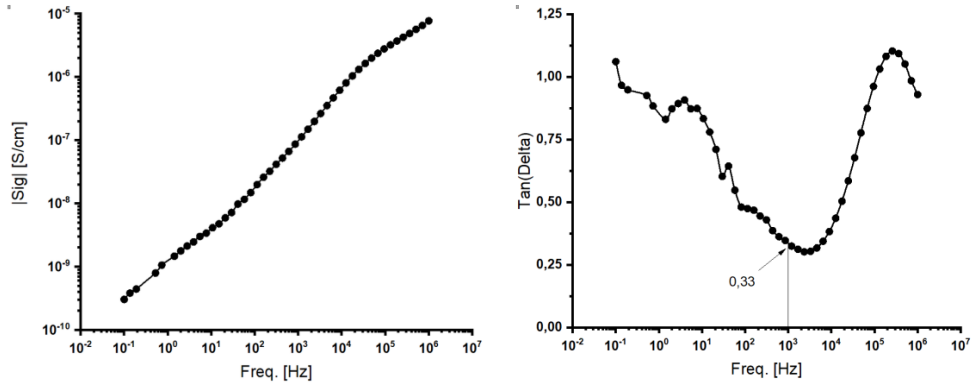


Рис. 3. Электрофизические характеристики исходного ПТК: а — модуль удельной проводимости |σ|; б — тангенс угла диэлектрических потерь tanδ

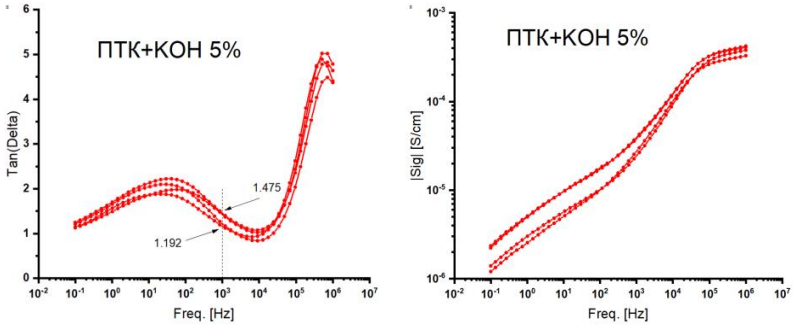


Рис. 4. Электрофизические характеристики ПТК, модифицированного 5 масс. % KOH: а — tanδ; б — |σ|

При увеличении содержания KOH до 15 масс. % выявленная тенденция усиливается (рис. 5). Проводимость остаётся высокой и на большинстве частот превышает значения для исходного ПТК, что свидетельствует о дальнейшем развитии ионопроводящих каналов. Вместе с тем tanδ возрастает значительно сильнее, чем для состава с 5 масс. % KOH: при 1 кГц он составляет около 4.61, а в области более высоких частот достигает еще больших значений. Это означает, что избыток щелочной добавки приводит уже не только к росту проводимости, но и к чрезмерному увеличению потерь, то есть энергетическая эффективность такого состава оказывается ограниченной. Иными словами, простое повышение концентрации KOH не может рассматриваться как универсальный способ улучшения свойств ПТК.

Состав ПТК + 10 масс. % сульфосалициловой кислоты также демонстрирует повышение проводимости относительно исходного ПТК, однако характер изменения потерь оказывается более мягким, чем в случае

KOH, особенно при высокой концентрации щёлочи (рис. 6). На высоких частотах модуль проводимости достигает порядка 10^{-4} S/см (рис. 6б), а значение tanδ при 1 кГц составляет около 1.00 (рис. 6а). Следовательно, сульфосалициловая кислота также способствует увеличению числа подвижных носителей заряда, но вызывает менее резкий рост потерь по сравнению с KOH. С учётом совокупности данных именно состав с СФК можно рассматривать как более сбалансированный вариант сухой модификации ПТК, хотя и он пока не обеспечивает столь низких потерь, как исходный материал.

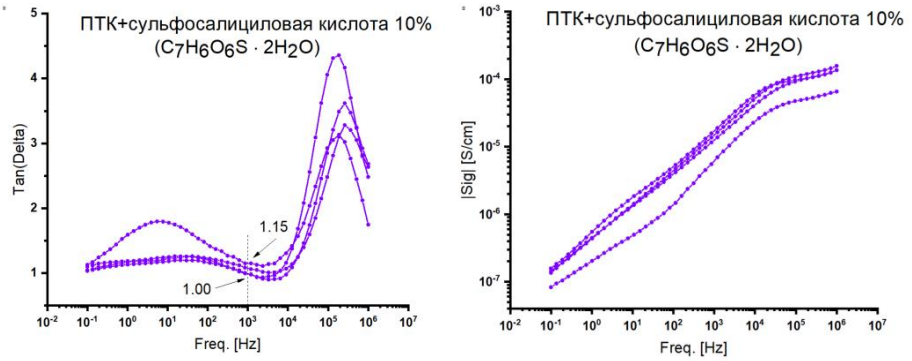


Рис. 6. Электрофизические характеристики ПТК, модифицированного 10 масс. % сульфосалициловой кислоты: а — tanδ; б — |σ|

Таким образом, введение электролитных добавок в порошок ПТК изменяет электрофизические свойства неоднозначно. Если оценивать только проводимость, то все исследованные добавки оказывают положительный эффект, поскольку модуль |σ| возрастает по сравнению с исходным ПТК. Однако при анализе tanδ становится очевидно, что рост проводимости сопровождается увеличением потерь, причём наиболее резко — для состава с 15 масс. % KOH. Поэтому корректно говорить не об общем ухудшении свойств, а о смещении баланса между проводимостью и потерями. Для практического применения в составе электрохимических накопителей энергии предпочтительны материалы, в которых достигается компромисс между высокой проводимостью и умеренными диэлектрическими потерями. В рамках проведенного эксперимента наиболее перспективным из модифицированных образцов представляется ПТК + 10 масс. % СФК, тогда как добавка 15 масс. % KOH приводит к чрезмерно высоким потерям. Следовательно, дальнейшая оптимизация должна быть связана не только с подбором концентрации добавки, но и с изменением способа её введения, влажностного режима, давления прессования и возможной последующей термообработки.

Литература

1. Ibrahim, H. Energy storage systems — Characteristics and comparisons / H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron // Renew. Sustain. Energy Rev. — 2008. — Vol. 12, № 5. — P. 1221–1250. — DOI: 10.1016/j.rser.2007.01.023.

2. Zhao, J. Electrochemical Capacitors: Performance Metrics and Evaluation by Testing and Analysis / J. Zhao, A. F. Burke // Adv. Energy Mater. — 2021. — Vol. 11. — Art. 2002192. — DOI: 10.1002/aenm.202002192.

УДК 544.122.3:543.544.19

СФХ-анализ субстанции рацемизированного напроксена на силикагелевом сорбенте, модифицированном хиральным селектором на основе целлюлозы

Калинушкин М.В., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., д-р. хим. наук., проф.
ФГБОУ ВО «Алтайский Государственный Университет», Барнаул, Российская Федерация
E-mail: mishayil2004@gmail.com

Напроксен – (R,S)-6-метокси-альфа-метил-2-нафталинуксусная кислота, лекарственное вещество, нестероидный противовоспалительный препарат, является рацемической смесью. Представляет собой белый кристаллический порошок, растворимый в этаноле, метаноле, хлороформе и нерастворимый в подкисленном водном растворе [1]. Медицинское применение напроксена связано с его противовоспалительным действием – для лечения различных состояний и симптомов, вызванных чрезмерным воспалением. Терапевтическое действие оказывает (S)-энантиомер, который проявляет более высокое сродство к циклооксигеназе, в то время как (R)-напроксен гепатотоксичен и ототоксичен.

Напроксен был открыт более 50 лет назад, но асимметрические подходы к его синтезу все еще разрабатываются. Они должны быть подкреплены современными хиральными аналитическими и препаративными методами разделения.

Один из самых распространенных методов разделения рацемических смесей – высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Авторами [2] разработан ВЭЖХ-способ хиральной очистки напроксена с применением полисахаридного сорбента Lux Amylose-1. В результате разделение достигнуто в течение 7 минут при степени разделения $R_S = 3.21$. Однако, в данной методике используются большие объемы дорогостоящих, токсичных растворителей, негативно влияющих на окружающую среду.

Метод сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) не имеет таких недостатков за счет использования в качестве основного компонента подвижной фазы диоксида углерода, находящегося в сверхкритическом состоянии. Кроме того, СФХ обладает следующими преимуществами: высокая скорость анализа, низкая стоимость подвижной фазы и экологичность. СФХ является перспективным направлением развития для современной отечественной фармацевтической промышленности.

Напроксен ранее исследовали методом СФХ, однако исключительно в аналитических целях [3]. В качестве неподвижной фазы применяли силикагель с привитыми полимерами амилозы трис-(3,5-диметилфенилкарбамата); в роли подвижной фазы – сверхкритический диоксид углерода и метанол. При разделении получили $R_S > 5$ и $\alpha = 1.25$.

Время анализа составило 25 минут, что является неоптимальным для возможного масштабирования. Поэтому необходим поиск оптимальных условий хиральной очистки напроксена методом СФХ.

Фармацевтическую субстанцию напроксена выделяли из таблеток «Налгезин® Форте» производства фирмы АО «KRKA» (Словения) методом жидкостной экстракции. Методика состояла из несколько этапов: удаление защитной оболочки спиртовым раствором; измельчение в ступке до мелкодисперсного состояния; добавление горячей дистиллированной воды и фильтрация вспомогательных веществ; добавление к фильтрату раствора 0.1 М соляной кислоты для перехода напроксена из растворимой формы в нерастворимую; фильтрация осадка; перекристаллизация напроксена из этанола. Выход напроксена составил 75 % от теоретического. Полученный продукт – мелкодисперсный кристаллический белый порошок.

Образец напроксена идентифицировали методами УФ- и ИК-спектроскопии. Чистоту продукта подтверждали по соответствию температуры плавления. Температура плавления составила 156±2 °С, что соответствует ФС [1]. По характерным полосам поглощения ИК-спектра подтверждена структура напроксена (рис. 1). На УФ-спектре извлеченной субстанции зафиксированы характерные максимумы поглощений: $\lambda_1 = 263$ нм, $\lambda_2 = 272$ нм, $\lambda_3 = 317$ нм и $\lambda_4 = 331$ нм, что соответствует ФС [1].

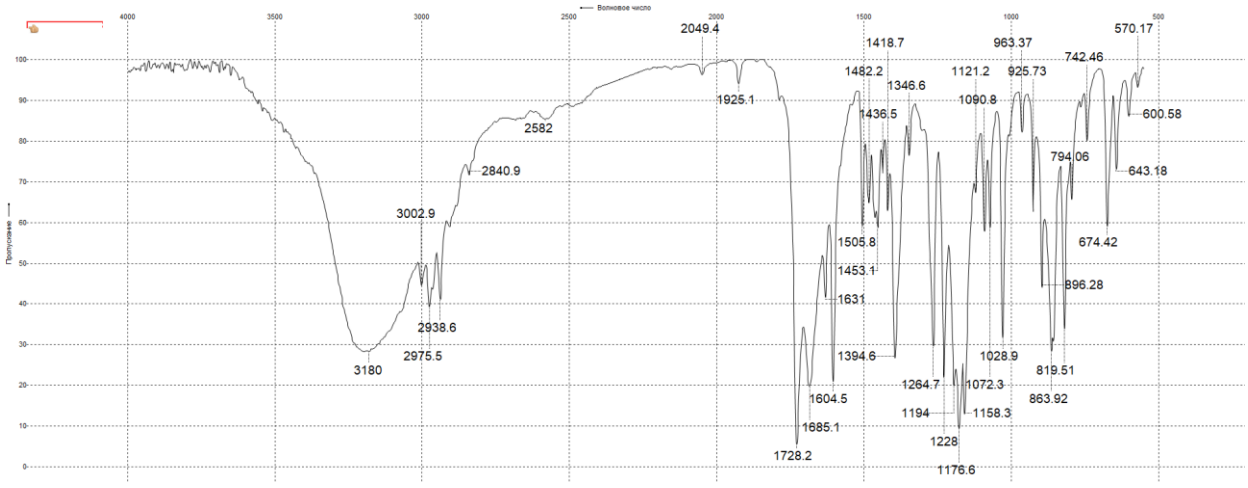


Рис. 1. ИК-спектр извлеченной субстанции напроксена

Исследовали напроксен на полупрепаративном СФХ Investigator (Waters). Сорбент: силикагель, модифицированный хиральным селектором на основе трис-(3,5-дихлорфенилкарбамат) целлюлозы ChiralPak IC 250x4.6; 5 мкм. Подвижная фаза: СК-CO_2 и метанол (со-растворитель). В ходе скрининга оптимальных условий изменяли скорость потока и содержание со-растворителя при постоянных параметрах T = 30 °С и P = 120 бар. Детектирование проводили при λ = 230 нм.

После проведения хроматографического исследования извлеченного образца напроксена, подтверждено, что он является оптически чистым, имея

незначительные примеси (R)-энантиомера. Поэтому для дальнейшего исследования необходимо провести рацемизацию выделенной субстанции.

Рацемизация – необратимый процесс образования рацемической смеси из оптически чистого энантиомера. Механизм рацемизации проходит через промежуточную стадию, в которой вещество теряет хиральный центр. На конечной стадии хиральный центр принимает первоначальный вид и окружающие его функциональные группы располагаются в случайной последовательности, отличающейся от изначального, с вероятностью 50 %.

Рацемизация напроксена может проходить по механизму кето-енольной таутомерии, главным условием которой является наличие хирального центра у α- атома углерода по отношению к карбонильной группе (рис. 2). Механизм данного процесса заключается в переносе протона водорода с α- атома углерода и образовании двойной связи под действием сильного основания. При этом, углерод меняет гибридизацию, переходя из sp^3 в sp^2 состояние. Структура молекулы в данном случае является плоской и не имеет способности к образованию хирального центра.

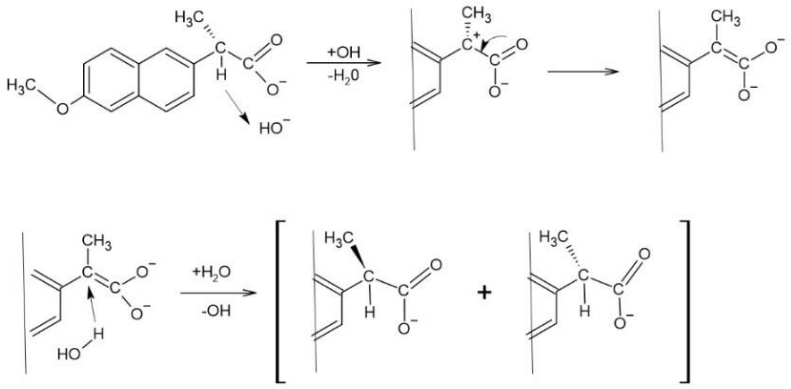


Рис. 2. Предполагаемый механизм рацемизации напроксена

Рацемизацию проводили путем кипячения водного раствора напроксена, извлеченного из лекарственного препарата, в концентрированном растворе щелочи [4]. Предполагаемую рацемическую смесь напроксена извлекали путем осаждения концентрированной соляной кислотой. Значение температуры плавления, УФ- и ИК-спектры выделенного продукта полностью совпали с данными, полученными для субстанции напроксена, извлеченного из лекарственного препарата.

Результаты хроматографического анализа предполагаемой рацемической смеси напроксена представлены в таблице 1. Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что рацемизация субстанции напроксена проведена успешно. Наиболее оптимальные условия анализа: содержание со-растворителя метанола – 4 %, скорость потока – 4 мл/мин. Времена удерживания t_{R1} = 8.57±0.04 мин и t_{R2} = 9.61±0.04 мин; степень разделения R_S = 2.30±0.03; селективность α = 1.12±0.01 (рис. 3).

Таблица 1. Результаты хроматографического разделения предполагаемой рацемической смеси напроксена (сорбент – ChiralPak IC, со-растворитель – метанол)

Условия	Времена удерживания, мин	R_S	α
3 мл/мин+4 %	11.79±0.04 и 13.22±0.04	2.41±0.03	1.12±0.01
3 мл/мин+6 %	6.78±0.03 и 7.45±0.03	1.99±0.03	1.10±0.01
4 мл/мин+4 %	8.57±0.04 и 9.61±0.04	2.30±0.03	1.12±0.01
4 мл/мин+6 %	4.98±0.03 и 5.48±0.03	1.86±0.03	1.10±0.01
5 мл/мин+3 %	10.41±0.04 и 11.82±0.04	2.29±0.03	1.14±0.01
5 мл/мин+4 %	6.72±0.03 и 7.52±0.03	2.17±0.03	1.12±0.01
5 мл/мин+6 %	3.92±0.02 и 4.32±0.02	1.84±0.02	1.10±0.01

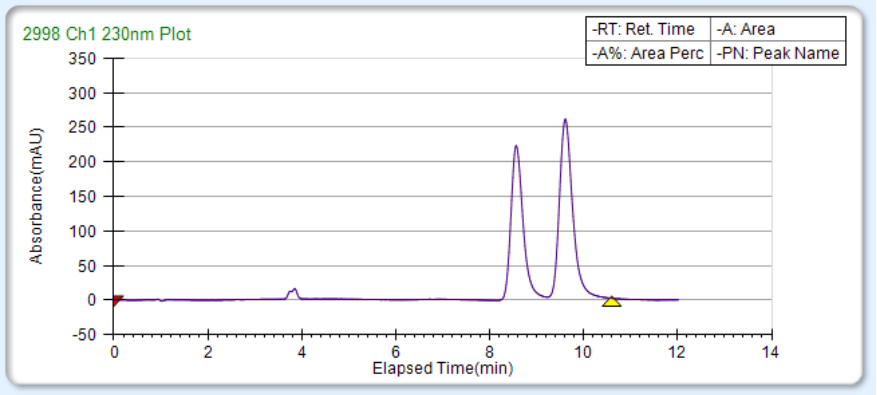


Рис. 3. Хроматограмма разделения рацемической смеси напроксена при оптимальных условиях (сорбент – ChiralPak IC, со-растворитель – метанол)

Таким образом, при оптимальных условиях хирального разделения напроксена методом СФХ, на сорбенте ChiralPak IC в присутствии метанола (со-растворитель), достигнуты достаточные значения степени разделения и селективности, однако продолжительность анализа довольно высока (около 11 минут). В дальнейшем будут проведены дополнительные исследования с целью сокращения времен удерживания и поиска более оптимальных условий разделения рацемической смеси напроксена с применением СФХ.

Исследование проводилось при поддержке компании РВБ (Wildberries & Russ), в рамках менторского проекта Клуб Инициативной Молодежи.

Литература

1. Государственная фармакопея РФ XV изд. Том II. ФС. 2.1.0138 «Напроксен». [Электронное издание]. – Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php.

2. Papp L.-A., Krizbai S., Dobó M., et. al. Determination of Chiral Impurity of Naproxen in Different Pharmaceutical Formulations Using Polysaccharide-Based Stationary Phases in Reversed-Phased Mode // Molecules. – 2022. – Vol. 27, № 9. – P. 2726.

3. Kot A., Sandra P., Venema A. Sub- and Supercritical Fluid Chromatography on Packed Columns: A Versatile Tool for the Enantioselective Separation of Basic and Acidic Drugs // Journal of Chromatographic Science. – 1994. – Vol. 32, № 10. – P. 439–448.

4. Patent CN101402561B. Racemization method for L-naproxen : application 17.11.2008 : publ. 20.07.2011 / Fan Weidong, Zhang Genbao, Xu Yongzhi, Ding Zujiang. – URL: https:// https://patents.google.com/patent/CN101402561B/en (date of the application: 04.04.2026).

УДК 621.922; 666.3.022

Влияние фазового состава магнезиальной связки на эксплуатационные характеристики абразивного инструмента

Козловская А. Е., Лукаш Е. В.
Белорусский государственный технологический университет,
ellukash@belstu.by

В последнее время заметно выросло использование в строительном производстве природных каменных материалов. Для их обработки применяют абразивный инструмент на магнезиальной и бакелитовой связках. Магнезиальная связка в отличие от керамической и органической обеспечивает абразивному инструменту ряд важных свойств: щадящий тепловой режим, что позволят эффективно работать в зоне резания; оптимальная микротвердость, которая обеспечивает регулируемый износ; достаточно высокая прочность; химическая нейтральность к абразивным материалам.

Традиционно магнезиальные связки производят на основе каустического магнезита, который является ценным сырьевым ресурсом для производства огнеупоров. Природный доломит распространен значительно шире, а его переработка дешевле. В Республике Беларусь имеется крупное месторождение доломитов «Руба» (г. п. Руба, Витебская обл.), на базе которого работает ОАО «Доломит», являющийся крупнейшим в Европе предприятием по добыче и переработке доломитового сырья, разведанные запасы которого составляют более 600 млн. т.

В настоящее время производство абразивных инструментов на магнезиальной связке в Республике Беларусь отсутствует. Таким образом, разработка технологии получения связки из доломита снижает зависимость от импортного сырья.

В работе в качестве вяжущего использовали каустический доломит, который получали обжигом природного доломитового щебня фракции 10–20 мм с последующим его помолом до остатка на сите с сеткой № 008 не более 15 мас. %. В качестве затворителя использовали раствор хлорида магния по ГОСТ 4209-77 плотностью 1270 кг/м^3, взятом в количестве, соответствующем получению теста нормальной густоты. В качестве абразива использовали электрокорунд нормальный марки 14 А зернистости F100 (ГОСТ 28818-90; ГОСТ Р 52381-2005). В работе формовочные массы изготавливали методом пластического формования.

Прочность считается одним из наиболее важных эксплуатационных показателей абразивных материалов, которая во многом определяет работоспособность шлифовальных инструментов и эффективность процесса шлифования, поэтому на первом этапе исследований оптимизацию состава проводили по прочности образцов на сжатие.

Установлено, что с увеличением содержания магнезиальной связки с 10 до 80 мас. % прочность на сжатие образцов существенно повышается (до 45,8 МПа). Оптимальными являются составы с содержанием абразива в пределах 20–40 мас. %, обеспечивающие достаточно высокие показатели прочности образцов абразивной массы.

На втором этапе работы изучали влияние плотности водного раствора затворителя и отношения количества затворителя к каустическому доломиту на прочностные показатели абразивной массы. Установлено, что увеличение плотности раствора хлорида магния с 1,10 до 1,27 г/см^3 приводит к существенному повышению прочностных показателей образцов, что связано с формированием структуры цементного камня и абразивного материала. Как показывают результаты рентгенофазовых исследований продуктов твердения при использовании раствора хлорида магния низкой плотности (1,150 г/см^3) твердение магнезиального цемента обусловлено в основном образованием двух кристаллических фаз: $Mg_3(OH)_5Cl{\cdot}4H_2O$ и $Mg(OH)_2$. Если $Mg_3(OH)_5Cl{\cdot}4H_2O$ обеспечивает повышение прочности магнезиального цемента, то присутствие $Mg(OH)_2$ оказывает негативное влияние. $Mg(OH)_2$ может кристаллизоваться при относительно низких концентрациях хлорида магния в водном растворе. Использование раствора затворителя большей плотности (1,2–1,25 г/см^3) приводит к образованию только $Mg_3(OH)_5Cl{\cdot}4H_2O$, который является устойчивым соединением и обеспечивает магнезиальному цементу высокую прочность. Дальнейшее повышение плотности раствора затворителя до 1,3 г/см^3 и более способствует образованию в структуре магнезиального камня $Mg_3(OH)_5Cl{\cdot}4H_2O$ и $Mg_2(OH)_3Cl{\cdot}4H_2O$. Перекристаллизация $Mg_3(OH)_5Cl{\cdot}4H_2O$ в $Mg_2(OH)_3Cl{\cdot}4H_2O$ вызывает замедление скорости набора прочности цемента и приводит к образованию на поверхности цементного камня небольших высолов. При этом дифракционные рефлексы, соответствующие гидроксиду магния не обнаруживаются, очевидно, это является следствием его хорошей растворимости в растворе хлорида магния указанной плотности. Следовательно, прочность цементного камня будет зависеть от образующихся продуктов реакции: заполняя свободный объем, они создают плотную структуру магнезиального цементного камня с минимальным количеством пор, что и определяет прочность. В зависимости от концентрации исходного раствора хлорида магния и количества оксида магния образуется преимущественно та или иная фаза.

Установлены оптимальные параметры на основе магнезиальной связки, обеспечивающие оптимальные эксплуатационные характеристики абразивного инструмента: соотношение $MgO/MgCl_2$ = 1/1,32–1/1,33; плотность раствора хлорида магния – 1,25–1,27 г/см^3; отношение количества раствора хлорида магния к каустическому доломиту – 0,3–0,34.

УДК 552.573:544.723.212

Исследование сорбции ионов металлов из высокоминерализованных водных растворов модифицированными антрацитами

Лозинский Е.Н.[1,2], Назаренко Д.Г.[1,2], Зеленский М.Ю.[1], Лозинский Н.С.[1], канд. техн. наук

[1]ФБГНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, Россия

[2]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, Россия

E-mail: plozav@mail.ru

Добыча угля исключительно для применения в качестве топлива является неэффективной с точки зрения экономики природопользования, поскольку не учитывает потенциал глубокой переработки сырья. Одним из перспективных направлений такой переработки углей, в частности антрацита, является создание на их основе материалов, обладающих специфическими функциональными свойствами. [1,2]. Например, получение из антрацитов высокоэффективных сорбционных материалов позволит не только обеспечить их нетопливное применение, но и решит проблему очистки воды. Это позволит удовлетворить потребности промышленности и населения региона, тем самым снизив его зависимость от внешних источников водоснабжения.

Целью данной работы является разработка эффективных углеродных сорбентов на основе антрацитов месторождений Донецкой Народной Республики (ДНР), предназначенных для глубокой очистки подземных и шахтных вод от ионов тяжёлых металлов (Cu^{2+} и Mn^{2+}). Выбор данных поллютантов обусловлен их высокой токсичностью, распространенностью в водах угледобывающих регионов, а также недостаточной эффективностью традиционных методов водоочистки применительно к данным загрязнителям.

Актуальность работы обусловлена тем, что традиционные методы, такие как известкование, реагентное осаждение, не обеспечивают глубокой очистки до нормативных требований, а импортные сорбенты дороги и труднодоступны. В связи с этим разработка собственных сорбентов из местного сырья становится приоритетной задачей для ДНР, что соответствует принципам рационального природопользования и устойчивого развития региона.

Для синтеза модифицированных сорбентов использовали антрациты (класс П, марка А): ГП «Торезантрацит» шахты «Шахтерская-Глубокая», ООО «Импэкс-Дон» шахты «Прогресс». Активацию антрацита проводили в трубчатой печи с регулируемым электронагревом. В качестве активирующего агента использовали смесь инертного газа аргона и

перегретого водяного пара, проходящего снизу-вверх сквозь стационарный слой материала при 900 ^{0}C [1].

Для количественной оценки сорбционной способности модифицированных антрацитов по отношению к ионам тяжелых металлов (Cu^{2+} и Mn^{2+}) в рамках эксперимента было отобрано четыре перспективных образца.

Первый образец получил обозначение – **АА**, и представляет собой активированный антрацит, шахты «Глубокая» полученный, как описывалось выше.

Второй образец, под обозначением **АА-МО**, получен модифицированием **АА** оксалатом мочевины. Для этого **АА** и оксалат мочевины смешивали в ступке, в отношении 1:1 по массе, с последующей термообработкой образца в трубчатой печи, в токе инертного газа – азота, при температуре 800 ^{0}C и выдержке при этой температуре в течении 2 ч [2].

Третий и четвертый образцы активированного угля шахты «Глубокая» **АА-Г** и «Прогресс» **АА-П** дополнительно модифицировали путем кипячения в 1М растворе HNO_3. Для этого каждый из образцов помещали в коническую колбу с обратным холодильником, добавляли 1М раствор HNO_3 и кипятили в течении 1 ч. После чего образцы отфильтровали, промыли дистиллированной водой и высушили в сушильном шкафу при 130 ^{0}C в течении 2 ч.

Эффективность модифицированных активированных антрацитов в качестве сорбентов оценивали по их способности поглощать ионы тяжелых металлов (Cu^{2+} и Mn^{2+}) из модельных растворов солей меди и марганца. Выбор ионов металлов и их содержание получены анализом состава шахтной воды, откачиваемой водоотливным комплексом ликвидированной шахты «Миусская» (г. Снежное). На основании полученных значений приготовили 1 литр модельного раствора с концентрациями 20 мг/л (Cu) и 5 мг/л (Mn).

Определение сорбционной ёмкости полученных сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов проводили в статических условиях. В конические колбы 250 мл помещали навески активированных антрацитов (1±0,0002 г) и добавляли модельный водный раствор, по 100 мл на образец, так же оставляли одну холостую пробу. Растворы с сорбентами (4 шт.) в течении суток находились на механическом встряхивателе при интенсивности 100 – 125 колебаний в минуту. По окончании процедуры встряхивания водные дисперсии подвергали вакуумной фильтрации через фильтр (синяя лента). Содержание меди и марганца в фильтратах, как до этого в шахтной воде, определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) (спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo, Thermo Electron Corporation, США). Результаты сорбционной ёмкости полученных сорбентов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сорбционная ёмкость модифицированных активированных антрацитов

№	Образец	Cu, мкг/мл	Сорбция Cu, %	Mn, мкг/мл	Сорбция Mn, %
1	Модельный раствор	20,50	-	7,0	-
2	АА	17,45	14,88	6,0	14,29
3	АА-МО	17,37	15,27	5,7	18,57
4	АА-Г	15,29	25,41	6,1	12,86
5	АА-П	15,88	22,54	6,3	10,00

Ионный обмен обычно происходит между двухвалентными ионами металлов M^{2+} и ионами H^{+} на кислородсодержащих функциональных группах. Эти процессы могут быть представлены следующим образом [3]:

$$-COOH + M^{2+} \rightarrow -COOM^{+} + H^{+}$$

$$-OH + M^{2+} \rightarrow -OM^{+} + H^{+}$$

$$-2COOH + M^{2+} \rightarrow -COOMOOC- \ +2H^{+}$$

$$-2OH + M^{2+} \rightarrow -OMO- \ +2H^{+}$$

$$-COOH + M^{2+} + \ -OH \rightarrow -COOMO- \ +2H^{+}$$

Исходный активированный антрацит (**АА**) демонстрирует сравнительно невысокую эффективность, что указывает на ограниченное количество активных центров на поверхности и слабую химическую аффинность к данным ионам металлов [4].

Модификация оксалатом мочевины (образец **АА-МО**) приводит к незначительному увеличению сорбции меди (до 15,3%) и более заметному росту сорбции марганца (до 18,6%), что связано с формированием на поверхности азот- и кислородсодержащих функциональных групп, способных к комплексообразованию с ионами этого металла [3]. Однако эффект остается умеренным, что, вероятно, обусловлено недостаточной плотностью или доступностью таких групп.

Наиболее выраженное увеличение сорбционной способности по отношению к меди наблюдается для образцов, обработанных азотной кислотой (**АА-Г** и **АА-П**). В частности, **АА-Г** демонстрирует максимальную степень извлечения Cu^{2+} — 25,4%, что почти в 1,7 раза выше по сравнению с исходным образцом. Это можно объяснить окислительной модификацией поверхности, сопровождающейся образованием карбоксильных, фенольных и лактонных групп [3].

В то же время для ионов Mn^{2+} наилучшие результаты показал образец **АА-МО**. Это согласуется с известными представлениями о том, что

марганец(II) слабее связывается карбоксильными группами по сравнению с медью, но может эффективнее взаимодействовать с азотсодержащими лигандами [5]. Снижение сорбции Mn^{2+} у образцов, обработанных окисляющей кислотой (**АА-Г** и **АА-П**), подтверждает, что увеличение количества карбоксильных групп не всегда приводит к росту сорбции для всех металлов.

Заключение. Исследована сорбция ионов металлов из высокоминерализованных водных растворов модифицированными антрацитами. Показано, что антрациты, обработанные азотной кислотой, характеризующиеся большим содержанием карбоксильных групп на поверхности собственных гранул, извлекают ионы Cu^{2+} из таких вод более эффективно, чем не модифицированный исходный антрацит. Для эффективного извлечения ионов Mn^{2+}, наоборот, подходит сорбент, содержащий азотсодержащие функциональные центры – это антрацит, модифицированный оксалатом мочевины. Этот адсорбент связывает ионы Mn^{2+} из высокоминерализованных водных растворов за счёт образования устойчивых хелатных комплексов со своими поверхностными азотсодержащими функциональными группами.

Таким образом, для эффективного извлечения ионов тяжелых металлов, из высокоминерализованных водных растворов необходимо использовать антрациты, поверхность которых модифицирована функциональными группам с различной комплесообразующей активностью или использовать смеси модифицированных антрацитов, имеющих свои характерны группы-комплексообразователи на поверхности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Получение и анализ супрамолекулярных и легированных углеродных структур с промышленно полезными свойствами, FRES-2026-0015»

Литература

1. Кравченко В.В., Алемасова Н.В., Савоськин М.В. [и др.]. Углеродные сорбенты из антрацита Донецкого региона// Вестник Тверского государственного университета Серия «Химия». 2022. № 3 (49). С. 106-119

2. Лозинский Е.Н., Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Зеленский М.Ю. Получение адсорбентов взаимодействием активированного антрацита с мочевиной и ее солями// Сборник тезисов докладов «Углехимия и экология Кузбасса». 2025. – С. 49.

3. Xiaodong Y., Yongshan W., Yulin Z., Feng H., Zebin Y., Jun H., Hailong W., Yong S. O., Yinshan J., Bin G. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review// Chem Eng J. 2019. P. 608–621.

4. Шаров А.В., Бикмухаметова Р.Р., Филистеев О.В. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства поверхности различных типов аминированных углей// Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 2 С. 243–250

5. Barkauskas J., Dervinyte M. An investigation of the functional groups on the surface of activated carbons// J. Serb. Chem. Soc. 2004. № 69(5) P. 363–375.

УДК 544.478

La-содержащие промоторы для эффективных катализаторов конверсии метана в синтез-газ

Любакин А.С., Смоленов А.Е., Попова Ю.В., канд. хим. наук, Карасева И.Н., канд. хим. наук

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Самара, Россия

E-mail: armistik739@gmail.com

Паровая конверсия метана (ПКМ) – ключевой процесс получения синтез-газа. Промышленные Ni/γ-Al_2O_3 катализаторы склонны к быстрой дезактивации из-за спекания никеля и образования углеродных отложений. Создание новых промотирующих систем, в частности на основе оксида лантана является эффективной стратегией повышения стабильности, селективности и ресурса работы катализаторов.

La_2O_3 образует различные фазы ($LaAlO_3$, La_2O_3 на Al_2O_3), которые препятствуют спеканию частиц никеля, сохраняя их высокую дисперсность. По данным работ [1] добавка 3-7 % La_2O_3 уменьшает средний размер частиц Ni с 20-30 нм до 8-15 нм. Как описано в статье [2] La-содержащие промоторы взаимодействуют с углеродом, образуя карбонаты, которые легко окисляются и предотвращают рост графитоподобных отложений. При этом снижается скорость коксообразования в 3-10 раз по сравнению с немодифицированными Ni/ Al_2O_3.

Синтезированы Ni-содержание катализаторы на основе γ-Al_2O_3, промотированные La_2O_3 и MgO. Образцы получали методом последовательной пропитки по влагоемкости с использованием нитратов соответствующих металлов с последующий сушкой при 120 °C и прокаливанием при 700 °C. Текстурные характеристики (удельную поверхность, объем и распределение пор по размерам) исследовали методами БЭТ и с использованием теории функционала плотности (DFT). По результатам анализа, промотированные образцы характеризуются мезопористой структурой и удельной поверхностью 20-30 $м^2/г$.

Литература

1. Comparative study on La-promoted Ni/γ- Al_2O_3 for methane dry reforming – spray drying for enhanced nickel dispersion and strong metal – support interactions / N. Pegios, V. Bliznuk, S. Prunte et al // RSC Adv. – 2018. –Vol. 8. – P. 606-618.

2. Al-Mubaddel, F.S. Optimizing acido-basic profile of support in Ni supported La_2O_3 +Al_2O_3 catalyst for dry reforming of methane / F. S. Al-Mubaddel, R. Kumar, M. L. Sofiu at al. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, № 27. – P. 14225-14235. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.01.173

УДК 542.06

Низкотемпературные твёрдые электролиты: ионная проводимость, структурные типы и перспективы применения

Макарова А.Д., Гоффман В.Г., д-р хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Саратовский технический государственный университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия
E-mail: gnmak@mail.ru

В условиях расширения географии эксплуатации накопителей энергии — от районов Крайнего Севера до стратосферных применений — критическим параметром становится работоспособность твёрдых электролитов при экстремально низких температурах. Такие материалы востребованы в накопителях энергии для районов Крайнего Севера, стратосферной авиации, космических аппаратов и военной техники, где температура может опускаться ниже −40 °C, а на Марсе — до −130 °C [8]. Анализ современных исследований показывает, что ключевыми метриками эффективности здесь выступают ионная проводимость (σ) и энергия активации (E_a), определяющая чувствительность материала к охлаждению. Настоящая работа заключается в систематическом анализе основных классов твёрдых электролитов, демонстрирующих перспективные характеристики в низкотемпературном диапазоне.

Натриевые твёрдые электролиты: NASICON-структуры. Одним из наиболее изученных классов натриевых твёрдых электролитов являются материалы со структурой NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$). Они обладают превосходной ионной проводимостью и стабильной каркасной структурой, что делает их пригодными как для твёрдотельных натриевых батарей, так и для гибридных систем хранения энергии [2]. При комнатной температуре проводимость NASICON-керамики, полученной методом распылительной сушки, достигает $6{,}96\times10^{-4}$ См/см, а после легирования Sc, La или Zn возрастает до $5{,}27\times10^{-3}$ См/см [1]. Энергия активации при этом составляет около 0,28 эВ.

Интересным технологическим решением является низкотемпературное микроволновое спекание $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, позволяющее получать электролиты с проводимостью $2{,}5\times10^{-4}$ См/см уже при 850 °C за 30 минут, тогда как классическое твёрдофазное спекание требует 1200 °C и 12 часов [7]. В диапазоне от 25 до −40 °C проводимость закономерно снижается: при −40 °C она составляет $8{,}31\times10^{-6}$ См/см, а энергия активации, рассчитанная по температурной зависимости, равна примерно 0,317 эВ [7]. Это демонстрирует принципиальную возможность работы натриевых батарей в условиях низких температур, хотя и с падением мощности.

Разработкой натрий-ионных аккумуляторов на основе таких электролитов занимаются компании «Tiamat Energy» (Франция, основана в

2017 г.) и «Altris AB» (Швеция, основана в 2017 г.), а также CATL, HiNa Battery и другие [1]. При этом авторы обзоров подчёркивают необходимость улучшения межфазных контактов между твёрдым электролитом и электродами для достижения высоких электрохимических характеристик в полностью твёрдотельных натриевых батареях [3].

Литиевые твёрдые электролиты: суперионные проводники

Литиевые системы демонстрируют рекордные значения ионной проводимости. Ключевой прорыв был совершён с открытием $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS), обладающего проводимостью $1{,}2\times10^{-2}$ См/см при комнатной температуре — выше, чем у многих жидких органических электролитов [4]. Энергия активации для этого материала составляет всего 0,25 эВ в интервале от −110 до +110 °C. Такое сочетание параметров обеспечивает лёгкую формовку, нелетучесть, безопасность и широкий потенциал окна стабильности [4].

Другим важным семейством являются тио-лизиконы (thio-LISICON) в системе $Li_2S–P_2S_5$. При составе $Li_{3+5x}P_{1-x}S_4$ с x = 0,065 была достигнута проводимость $1{,}5\times10^{-4}$ См/см при 27 °C при энергии активации 22 кДж/моль (0,23 эВ) [5]. Интересно, что введение дополнительных ионов лития за счёт частичного замещения P^{5+} на Li^+ приводит к резкому росту проводимости. Исследования импеданса переменного тока, выполненные в той же работе, подтверждают чисто ионный характер проводимости [5].

Среди структур типа граната выделяется состав $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO), легированный Ta и Ca. Включение кальция в решётку граната позволяет увеличить объёмную проводимость примерно в четыре раза — до $3{,}5\times10^{-4}$ См/см при 25 °C, с энергией активации 0,36 эВ [6]. Очень важно, что Ca не выступает просто как вспомогательное вещество при спекании, а непосредственно встраивается в позиции La, изменяя локальное окружение и облегчая диффузию Li^+ [6]. Такие материалы активно разрабатываются компаниями QuantumScape и Solid Power.

Несомненный интерес представляют низкотемпературные жидкие и твердые композитные электролиты для Li-ионных батарей. В обзоре [8] подчёркивается, что при температурах ниже 0 °C литий-ионные аккумуляторы резко теряют свою ёмкость и напряжение разряда. Однако, для военной и космической техники требуется стабильная работа в диапазоне от −40 до +60 °C, а для будущих марсианских миссий до -130 °C. В таких условиях перспективными твёрдыми электролитами считаются композиты на основе $Li_3PO_4–SiO_2$, хотя их проводимость при температуре −20 °C составляет всего $10^{-7}–10^{-9}$ См/см при довольно высокой энергии активации 0,4–0,5 эВ [11]. Очевидно, что требуется дальнейшая оптимизация подобных составов.

Отдельную группу твёрдых электролитов составляют материалы с протонной проводимостью. В гетерополисоединениях типа $A_3PM_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ (где A = H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4; M = Mo, W) наибольшая проводимость

наблюдается у солей, в состав которых входят крупные катионы, такие как Cs^+, Rb^+, K^+ и NH_4^+ [10, 12]. Предполагается, что механизм высокой проводимости связан с динамической диссоциацией молекул воды и образованием виртуальных протонов. С другой стороны, для солей натрия с малой степенью гидратации преобладает электронная проводимость [9, 12].

Более современное направление связано с кристаллическими пористыми материалами, такими как металлорганические каркасные соединения (MOF), координационные полимеры, полиоксометаллаты и ковалентные органические каркасы типа COF [13]. Их большая площадь поверхности и возможность упорядоченного размещения протонных носителей позволяют систематически влиять на концентрацию и подвижность протонов. Хотя работы в этой области пока находятся на стадии фундаментальных исследований, они открывают путь к управляемому дизайну материалов с высокой протонной проводимостью [13].

Серебросодержащие твёрдые электролиты выделяются исключительно высокой ионной проводимостью, например, RbAg4I5, у которого при комнатной температуре проводимость достигает 0,31 См/см, а при отрицательной температуре -30 °C сохраняют значение $\sim 10^{-2}$ См/см. Энергия активации при этом крайне низка (0,10–0,15 эВ), благодаря высокой подвижности ионов Ag^+. Однако их применение ограничено высокой стоимостью и чувствительностью к влаге.

Выводы.

Анализ литературы позволяет выделить несколько общих закономерностей. Во-первых, наивысшие значения ионной проводимости при комнатной и низкой температуре демонстрируют литиевые суперионные проводники типа LGPS (12 мСм/см, 0,25 эВ) [4] и серебросодержащие системы. Во-вторых, натриевые NASICON-электролиты хотя и уступают литиевым по абсолютной проводимости, но обладают большей химической стабильностью и безопасностью, а также более доступной сырьевой базой. В-третьих, протонпроводящие пористые материалы (MOF, COF) представляют собой новое, быстро развивающееся направление, которое в перспективе может обеспечить работу топливных элементов, накопителей энергии и сенсоров при низких температурах.

Общей проблемой всех твёрдых электролитов остаётся высокое межфазное сопротивление на границе с электродами. Как отмечено в работе [3], без формирования прочных связей между твёрдым электролитом и электродами невозможно достичь практических характеристик, сравнимых с жидкими системами. Решение этой проблемы лежит в области создания композитных электролитов, наноструктурирования и использования мягких сульфидных фаз, способных пластически деформироваться и заполнять неровности интерфейса.

Таким образом, выбор оптимального твёрдого электролита для низкотемпературного применения определяется компромиссом между ионной проводимостью, энергией активации, механической совместимостью с электродами и стоимостью материала. Наибольший промышленный потенциал в ближайшие годы, вероятно, сохранится за сульфидными литиевыми и NASICON-подобными натриевыми системами, а прорывы ожидаются в области металлорганических каркасов и гибридных протонпроводящих структур.

Литература

1. $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ ceramic electrolytes for Na-ion battery: preparation using spray-drying method and its property / W. Li [et al.] // J. Inorg. Mater. – 2022. – Vol. 37, № 2. – P. 189–196. DOI: 10.15541/jim20210486.

2. NASICON-structured materials for energy storage / Z. Jian [et al.] // Adv. Mater. – 2017. – Vol. 29, № 20. – Article 1601925. DOI: 10.1002/adma.201601925.

3. Solid electrolytes and interfaces in all-solid-state sodium batteries: progress and perspective / W. Hou [et al.] // Nano Energy. – 2018. – Vol. 52. – P. 279–291. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.07.036.

4. A lithium superionic conductor / N. Kamaya [et al.] // Nat. Mater. – 2011. – Vol. 10, № 9. – P. 682–686. DOI: 10.1038/nmat3066.

5. Material design of new lithium ionic conductor, thio-LISICON, in the Li_2S–P_2S_5 system / M. Murayama [et al.] // Solid State Ion. – 2004. – Vol. 170, № 3–4. – P. 173–180. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.02.025.

6. El-Shinawi, H. Enhancement of the lithium ion conductivity of Ta-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ by incorporation of calcium / H. El-Shinawi, E. J. Cussen, S. A. Corr // Dalton Trans. – 2017. – Vol. 46, № 29. – P. 9415–9419. DOI: 10.1039/C7DT01573A.

7. Low temperature and rapid microwave sintering of $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ solid electrolytes for Na-ion batteries / X. Wang [et al.] // J. Power Sources. – 2021. – Vol. 481. – Article 228924. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228924.

8. Low temperature lithium-ion batteries electrolytes: rational design, advancements, and future perspectives / W. Lin [et al.] // J. Alloys Compd. – 2022. – Vol. 905. – Article 164163. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164163.

9. Ярославцев, А. Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов / А. Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2016. – Т. 85, № 11. – С. 1255–1276. DOI: 10.1070/RCR4634.

10. Стенина, И. А. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты / И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 3. – С. 241–251. DOI: 10.7868/S0002337X17030101.

11. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction / J. C. Bachman [et al.] // Chem. Rev. – 2016. – Vol. 116, № 1. – P. 140–162. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00563.

12. Ukshe, E. A. Protonic conduction in heteropoly compounds / E. A. Ukshe, L. S. Leonova, A. I. Korosteleva // Solid State Ion. – 1989. – Vol. 36, № 3–4. – P. 219–223. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90176-8.

13. Proton-conducting crystalline porous materials / X. Meng [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2017. – Vol. 46, № 2. – P. 464–480. DOI: 10.1039/C6CS00528D.

УДК 544.122.3:543.544.19

Анализ хирального разделения рацемической смеси ибупрофена, растворенного в метаноле, с применением динамических модификаторов методом СФХ

Михалев С.С.[1], Чуркин М.И.[1], Базарнова Н.Г.[1], д-р хим. наук, проф., Сорокин И.А.[2], канд. хим. наук

[1]ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», Барнаул, Россия
[2]АО «Органика», Новокузнецк, Россия
E-mail: mixaleow.sergei@yandex.ru

Ибупрофен – широко известное лекарственное средство, нестероидный противовоспалительный препарат, является производным пропионовой кислоты. За счет наличия в структуре молекулы хирального атома углерода, ибупрофен представляет собой смесь оптических изомеров: R(–) и S(+). Необходимый терапевтический эффект достигается действием S(+)-ибупрофена, тогда как R(–)-ибупрофен практически не обладает фармакологической активностью, а также может вызывать побочные эффекты. Кроме того, увеличивает время, за которое происходит достижение фармакологического эффекта препаратом [1].

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) – вид хроматографии, где основным компонентом подвижной фазы выступает вещество, находящееся в сверх- или околокритическом состоянии. СФХ является высокоэффективным методом в разделении энантиомеров различных веществ, благодаря широкому выбору хиральных сорбентов, высокой скорости проводимого анализа и его эффективности.

Нами исследовано хиральное разделение рацемической смеси ибупрофена методом СФХ [2]. Оптимальное разделение достигнуто с применением сорбента ChiralPak IG и подвижной фазы, содержащей сверхкритический диоксид углерода и метанол. Достигнуты $R_S = 2.62$ и $\alpha = 1.21$, время анализа составило 5.5 минут. Однако, несмотря на достаточную эффективность, для хроматографических пиков энантиомеров ибупрофена отмечена недостаточная симметричность за счет небольшого тейлинга: $A_{S1} = 1.36$, $A_{S2} = 1.37$. Добавлением в подвижную фазу динамических модификаторов возможно уменьшение тейлинга.

Целью работы является исследование влияния динамических модификаторов и их концентрации на хиральное разделение ибупрофена в разработанных ранее условиях [2] методом СФХ.

Для хроматографического анализа использовали рацемическую смесь ибупрофена, извлеченную из капсул «Ибупрофен ЭкстраКап» (АО «Фармстандарт») по разработанной ранее методике [3].

Идентификацию вещества проводили методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотомерии. Чистоту подтверждали сравнением значений

температуры плавления со стандартным образцом рацемической смеси ибупрофена (АО «Органика»).

Значения температуры плавления извлеченного вещества, а также УФ-спектр полностью совпали с результатами, полученными для стандартного образца. По характерным полосам поглощения на ИК-спектре подтверждена структура анализируемой субстанции (рис. 1). Таким образом, извлеченная рацемическая смесь ибупрофена обладает достаточной чистотой для дальнейшего исследования методом СФХ.

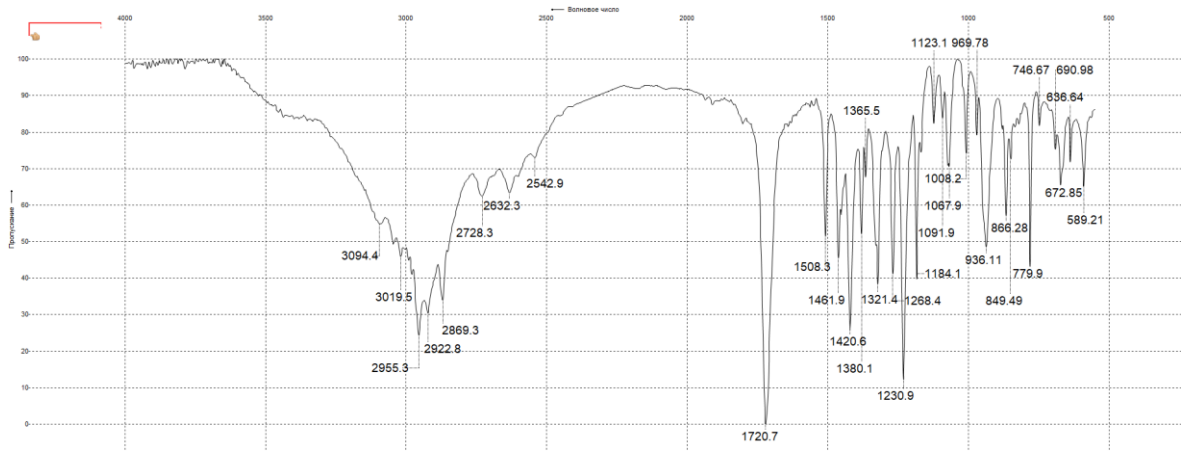


Рис. 1. ИК-спектр поглощения ибупрофена, извлеченного из лекарственного препарата

Исследование хирального разделения энантиомеров ибупрофена проводили на полупрепаративном СФХ Investigator (Waters, США). В качестве сорбента использовали силикагель, модифицированный хиральным селектором на основе иммобилизованной трис-(3-хлор-5-метилфенилкарбамат) амилозы ChiralPak IG 150x4.6, 5 мкм. Подвижная фаза состояла из диоксида углерода в сверхкритическом состоянии и со-растворителя метанола. Исследовали модификаторы в различных концентрациях: диэтиламин (0.1 об. %; 0.5 об. %; 1.0 об. %), триэтиламин (0.1 об. %; 0.5 об. %; 1.0 об. %) и трифторуксусную кислоту (0.1 об. %; 0.5 об. %; 1.0 об. %; 2.0 об. %). Содержание динамического модификатора (объемные проценты) рассчитано по отношению к объему со-растворителя. Для исследования применяли растворы ибупрофена с концентрацией 2 мг/мл. Детектирование проводили в диапазоне длин волн 200–400 нм, выбрав в качестве основной длины волны 225 нм.

В результате проведенного исследования получена серия результатов (табл. 1) с различными комбинациями скорости потока подвижной фазы и содержания смеси со-растворитель/модификатор. Температура – 30 °С; давление – 120 бар. Наиболее оптимальные результаты получены при использовании модификатора трифторуксусной кислоты в концентрации 1.0 об. % (рис. 2). Содержание со-растворителя – 3 %, скорость потока подвижной фазы – 4 мл/мин.

Таблица 1. Результаты хроматографического разделения рацемической смеси ибупрофена в присутствии различных модификаторов

Модификатор и его содержание, %		Условия анализа	Времена удерживания, мин	R_S	α	A_S
Диэтиламин	0.1	4 мл/мин; 3 %	4.57±0.03 и 5.32±0.03	1.93±0.03	1.16±0.01	1.65±0.02 и 1.76±0.02
		4 мл/мин; 4 %	3.11±0.02 и 3.55±0.02	1.73±0.02	1.14±0.01	1.42±0.02 и 1.57±0.02
	0.5	4 мл/мин; 3 %	6.07±0.03 и 6.61±0.03	1.19±0.03	1.09±0.01	1.68±0.02 и 1.64±0.02
		4 мл/мин; 4 %	3.88±0.02 и 4.22±0.02	1.31±0.02	1.09±0.01	1.32±0.02 и 1.50±0.02
		5 мл/мин; 4 %	3.02±0.02 и 3.29±0.02	1.34±0.02	1.09±0.01	1.25±0.02 и 1.25±0.02
	1	4 мл/мин; 3 %	6.33±0.03 и 7.14±0.03	1.52±0.03	1.13±0.01	1.22±0.02 и 1.61±0.02
		4 мл/мин; 4 %	3.88±0.02 и 4.38±0.02	1.98±0.02	1.13±0.01	1.64±0.02 и 1.15±0.02
		5 мл/мин; 4 %	3.03±0.02 и 3.4±0.02	1.79±0.02	1.12±0.01	1.32±0.02 и 1.12±0.02
Триэтиламин	0.1	4 мл/мин; 3 %	4.85±0.03 и 5.66±0.03	1.90±0.03	1.17±0.01	1.91±0.02 и 2.08±0.02
		4 мл/мин; 4 %	3.21±0.02 и 3.71±0.02	1.68±0.02	1.16±0.01	1.75±0.02 и 2.00±0.02
	0.5	4 мл/мин; 4 %	4,11±0.02 и 4.6±0.02	1.54±0.02	1.12±0.01	2.23±0.02 и 1.29±0.02
	1	4 мл/мин; 3 %	6.64±0.03 и 7.61±0.03	2.13±0.03	1.15±0.01	1.57±0.02 и 1.26±0.02
		4 мл/мин; 4 %	4.27±0.02 и 4.82±0.02	2.04±0.02	1.13±0.01	2.28±0.02 и 1.24±0.02
Трифторуксусная кислота	0.1	4 мл/мин; 3 %	3.52±0.03 и 4.25±0.03	2.11±0.03	1.21±0.01	1.06±0.02 и 1.17±0.02
		4 мл/мин; 4 %	2.52±0.02 и 2.96±0.02	1.83±0.02	1.18±0.01	1.06±0.02 и 1.30±0.02
	0.5	4 мл/мин; 3 %	3.52±0.03 и 4.26±0.03	2.16±0.03	1.21±0.01	0.98±0.02 и 1.11±0.02
		4 мл/мин; 4 %	2.52±0.02 и 2.98±0.02	1.87±0.02	1.18±0.01	0.97±0.02 и 1.09±0.02
	1	4 мл/мин; 3 %	3.54±0.03 и 4.28±0.03	2.23±0.03	1.21±0.01	0.93±0.02 и 1.07±0.02
		4 мл/мин; 4 %	2.53±0.02 и 2.99±0.02	1.96±0.02	1.18±0.01	0.97±0.02 и 1.00±0.02
	2	4 мл/мин; 3 %	3.61±0.03 и 4.38±0.03	2.15±0.03	1.21±0.01	0.88±0.02 и 0.98±0.02

При оптимальных условиях анализа возможно разделение энантиомеров ибупрофена в течение 5 минут; степень разделения

R_S = 2.23±0.03; селективность α = 1.21±0.01. Достигнута достаточная симметричность хроматографических пиков энантиомеров: A_{S1} = 0.93±0.01, A_{S2} = 1.07±0.02.

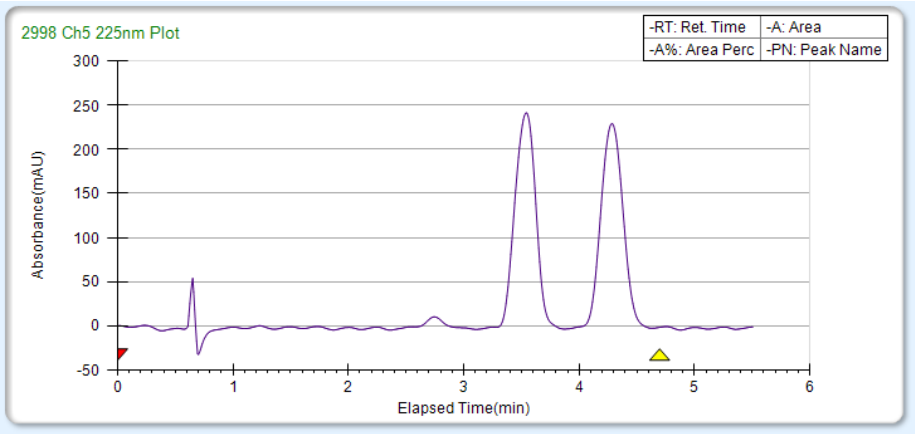


Рис. 2. Хроматограмма наиболее оптимального результата, полученного с использованием модификатора трифторуксусной кислоты

В результате проведенной работы можно заключить, что наиболее оптимальным модификатором для разделения рацемической смеси ибупрофена на исследуемом сорбенте с использованием метанола в качестве со-растворителя является трифторуксусная кислота. Несмотря на уменьшение тейлинга хроматографических пиков, добавление модификатора привело к снижению степени разделения при неизменных временах удерживания и значениях селективности по сравнению с результатами, полученным в данных условиях без модификатора [2].

Исследование проводилось при поддержке компании РВБ (Wildberries & Russ), в рамках менторского проекта Клуб Инициативной Молодежи.

Литература

1. Гасанов А.Г., Аюбов И.Г., Гаджиева Г.Э., Гурбанова Ф.С. Влияние энантиомерной формы соединений на их биологическую активность // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2021. – № 22. – С. 49–64.

2. Чуркин М.И., Базарнова Н.Г. Разработка полупрепаративного способа хирального разделения рацемических смесей ибупрофена и кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2025. – Т. 20, № 4. – С. 20–25.

3. Михалев С.С., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г. Сверхкритическое флюидное хроматографическое разделение изопропильных растворов рацемической смеси ибупрофена // Сборник материалов IX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности». – Донецк: Изд-во ДонНУ. – 2025. – С. 192–194.

УДК 544.6

Получение сплава Fe-Mo гальваническим методом

Морозов А.А., Ченцова Е.В., канд. хим. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия
E-mail: ev-mailch@mail.ru

В настоящее время сохраняется интерес к сплавам тугоплавких металлов (в первую очередь Mo и W) с металлами подгруппы железа. Эти материалы перспективны для ряда каталитических направлений применения, например, как электроды для получения водорода электролизом воды [1-2], а также в качестве инструментальных сплавов для работы с труднообрабатываемыми материалами [3]. Получение сплавов осложнено индуцированным механизмом восстановления тугоплавких металлов из ионной формы. Целью настоящей работы было исследовать закономерности электроосаждения сплава Fe-Mo в кислом растворе.

Формирование гальванических сплавов проводили на латунной основе (ГОСТ 2208-2007) с помощью потенциостата Р-30 при $t = 22 \pm 2\ ^0C$. Предварительная обработка поверхности включала обезжиривание этиловым спиртом. В качестве анода использовали графитовый электрод марки ЕС01. Потенциалы приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (1 моль/л KCl). Выход по току определяли гравиметрическим методом с точностью ± 0,0001 г. Состав сплава определяли рентгенофлуоресцентным методом. Микротвердость (*HV*) покрытий измеряли по методу Виккерса при нагрузке 100 г. Массовый показатель коррозии определяли по изменению массы образцов после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 24 часов.

Сплав Fe-Mo осаждали из сульфатно-хлоридного электролита при $pH = 3.0$. Раствор содержал в качестве комплексообразователя и буферного вещества аминоуксусную кислоту и лимонную кислоту для предотвращения выпадения молибдата железа в осадок. Соотношение ионов в растворе соосаждающихся компонентов сплава составляло $C(Fe^{2+}) : C(MoO_4^{2-}) = 1.5 : 0.05$. В следствие низких катодных токов при потенциалах (Е) электролиза положительнее -1.0 В покрытие формировали при более отрицательных потенциалах поляризации. Экспериментальных результаты показали повышение эффективности процесса электролиза и увеличение содержания молибдена в сплаве при снижении потенциала осаждения (табл. 1). Также повышалась величина микротвердости полученных сплавов и улучшалась их коррозионная стойкость в 3%-ном растворе NaCl. Поскольку содержание молибдена в сплаве было низким, то изменение физико-химических свойств покрытий можно объяснить влиянием побочной реакции выделения водорода на формирование микроструктуры

сплавов. Повышение микротвердости сплавов может быть следствием включения водорода в состав полученных образцов. Свидетельством включения водорода может быть образование микротрещин на поверхности покрытий, осажденных при потенциалах электролиза отрицательнее -1.2 В.

Для повышения содержания молибдена в сплаве образцы осаждали при перемешивании раствора электролита с помощью магнитной лабораторной мешалки. При перемешивании раствора возросла поляризация осаждения сплава Fe-Mo. Покрытия формировались при потенциалах отрицательнее -1.10 В, при более положительных значениях поляризации электрода металлический осадок на подложке отсутствовал. Содержание молибдена в полученных сплавах увеличилось при снижении выхода по току (табл. 1). На поверхности образцов возросла доля микроуглублений, сформированных электрохимически выделяющимся водородом. Возрастание микротвердости сплавов и ухудшение коррозионной стойкости образцов могут быть следствием повышения наводороживания покрытий.

Таблица 1. Влияние потенциала поляризации электрода (*E*) и перемешивания раствора на состав сплава, выход по току (*BT*), микротвердость (*HV*), коррозионную стойкость (*K*м) образцов

E, В	Стационарное осаждение					Осаждение при перемешивании раствора				
	Содержание, %		*BT*, %	*HV*, кг/мм^2	*K*м, г/(м^2·ч^1)	Содержание, %		*BT*, %	*HV*, кг/мм^2	*K*м, г/(м^2·ч)
	Fe	Mo				Fe	Mo			
-1.0	100	-	89	182	0.153	-	-	-	-	-
-1.10	99.95	0.05	92	191	0.097	99.75	0.25	85	243	0.153
-1.20	99.89	0.11	93	215	0.083	99.76	0.24	88	227	0.111

Для изменения соотношения компонентов сплава было изменено содержание ионов металлов в растворе осаждения: $C(Fe^{2+}) : C(MoO_4^{2-}) = 0.5 : 0.1$. В результате поляризация формирования покрытия возросла до E = -1.4 В. Содержание молибдена в сплаве повысилось до ~2 % при снижении эффективности электролиза и коррозионной стойкости (табл. 2).

При индуцированном восстановлении ионов молибдена важной является химическая стадия процесса. Для снижения диффузионных ограничений содержания восстанавливающихся ионов металлов и формирования активных центров выделяющихся молибдат-ионов осаждение сплава исследовали в нестационарном режиме электролиза при чередовании полупериодов импульса поляризации электрода ($\tau_{имп}$) и бестокового полупериода ($\tau_{пауза}$). Применение импульсного режима электролиза незначительно повлияло на соотношение компонентов сплава (табл. 2). Режим с длительными импульсами полупериода при более

коротких паузах тока значимо не отразился на эффективности электролиза и микротвердости покрытия по сравнению с показателями сплава, осажденного в стационарном режиме. Значимую долю поверхности образцов занимали микроуглубления, сформированные вследствие индуцированного восстановления молибдат-ионов. Режимы с более короткими импульсами полупериода при более длительных паузах тока позволили значительно повысить однородность покрытия снижением доли микроуглублений на поверхности. Однако, при этом снизилась микротвердость образцов, эффективность электролиза приняла аномальные значения. Влияние на физико-химические свойства образцов режима электролиза с короткими импульсами полупериода может быть связано с захватом и зарастанием частиц приэлектродного слоя раствора формирующимся покрытием.

Таблица 2. Влияние режима осаждения при поляризации электрода E=-1,40 В на состав сплава, выход по току (BT), микротвердость (HV), коррозионную стойкость (Kм) образцов

$\tau_{имп}$:$\tau_{пауза}$, с	Содержание, %		BT, %	HV, кг/мм^2	Kм, г/(м^2·ч)
	Fe	Mo			
стационарный	98.05	1.95	51	192	0.458
30:5	98.26	1.74	55	178	0.278
0.5:1	98.44	1.56	140	117	0.292
0.1:1	98.13	1.87	180	138	0.236

Таким образом, в работе исследование влияния факторов электролиза на формирование свойств сплава Fe-Mo выявило, что повышению содержания молибдена в сплаве способствует повышение содержания молибдат-ионов по отношению к ионам железа в растворе, перемешивание электролита. Исследованные режимы импульсного осаждения сплавов позволили увеличить коррозионную стойкость покрытий за счет повышения однородности образцов.

Литература

1. Recent advances in HER electrocatalysis derived from Fe, Co, Ni, and Mo-based phosphides / M.R. Kandel, P. P. Dhakal, K. R. Chapagain [et al] // Discover Electrochemistry. – 2026. – N 3. – Art. 8.

2. Electrodeposition and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni–Mo, Ni–W and Ni–Mo–W cathodes for alkaline water electrolysis: A comparative study / Y.A. An, W. Wu, L. Kong [et al] // Fuel. – 2026. – Vol. 409. – Art. 137915.

3. Unraveling the softening mechanism and microstructural evolution in a hierarchical-structured Fe-Co-Mo steel exposed to elevated temperatures / Z. Yuan, F. Xie, Sh. Chen [et al] // Materials Characterization. – 2026. – Vol. 235. – Art. 116313.

УДК 544.122.3:543.544.19

Исследование влияния температуры и давления на сверхкритическое флюидное разделение рацемической смеси кеторолака

Орсина А.Е., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., д-р хим. наук, проф.
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», Барнаул, Россия
E-mail: kotuha05@gmail.com

В современном фармацевтическом анализе и препаративной химии одним из наиболее перспективных методов разделения сложных смесей является сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ). Разделение проходит с низким потреблением растворителей, что делает ее «зеленой» альтернативой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Объектом данного исследования является кеторолак – нестероидный противовоспалительный препарат с мощным анальгетическим действием, применяемый для купирования острой боли. В клинической практике кеторолак используется в виде рацемической смеси, содержащей равные количества двух энантиомеров: R(–)-кеторолака и S(+)-кеторолака. Анальгетическая активность полностью обусловлена (S)-энантиомером, тогда как (R)-энантиомер фармакологически инертен и вносит существенный вклад в развитие тяжелых побочных эффектов [1]. Получение (S)-энантиомера является важной задачей для фармацевтической технологии, направленной на повышение безопасности и снижение побочных эффектов терапии.

При использовании метода сверхкритической флюидной хроматографии особое внимание стоит уделить параметрам температуры и давления, которые могут оказать определенное влияние на хиральное разделение. Изменение давления при проведении анализа позволяет регулировать растворяющую способность подвижной фазы и, как следствие, удерживание аналитов на хиральном сорбенте [2]. Температура влияет на плотность флюида, а также определяет термодинамику сорбционных процессов и кинетику массообмена между подвижной и неподвижной фазами [2].

Настоящее исследование посвящено изучению влияния температуры и давления на параметры удерживания, селективность и эффективность разделения энантиомеров кеторолака в режиме СФХ.

Для получения кеторолака разработана методика, позволяющая выделить рацемическую смесь препарата методом жидкостной экстракции. В качестве сырья использовали таблетки «Кеторолак Вертекс®» производства фирмы АО «Вертекс». Экстрагировали субстанцию метанолом, выпаривали растворитель, осадок извлекали ацетоном. Полученный продукт – кристаллический порошок белого цвета. Образец кеторолака трометамина в виде рацемической смеси идентифицировали

методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотомерии. Чистоту продукта подтверждали по соответствию температуры плавления [3].

Исследование влияния давления и температуры на разделение энантиомеров кеторолака методом СФХ проводили на полупрепаративном сверхкритическом флюидном хроматографе Investigator (Thar, Waters Corp). В ходе анализа применяли силикагелевый хиральный сорбент на основе амилозы ChiralPak IA (250x4.6; 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовали сверхкритический диоксид углерода в сочетании с метанолом.

Температура плавления образца кеторолака трометамина составила 163–165 °С, что соответствует ФС [4]. На УФ-спектре (рис. 1) извлеченной рацемической смеси кеторолака трометамина зафиксированы характерные максимумы поглощений: λ_1= 244 нм и λ_2= 319 нм, которые соответствуют описанным в литературе [4].

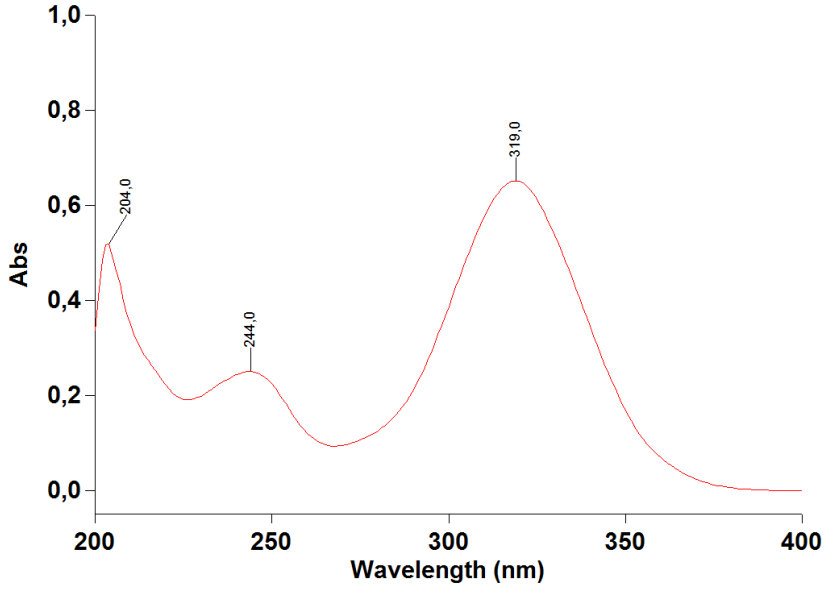


Рис.1. УФ-спектр рацемической смеси кеторолака трометамина

ИК-спектр субстанции регистрировали в области от 4000 до 400 $см^{-1}$ на ИК-спектрометре (Infralum FT-801). Полученный ИК-спектр идентичен спектру, который описан в литературе [5].

В процессе хроматографирования поддерживали постоянными следующие параметры: содержание со-растворителя метанола – 18 %, скорость потока – 6 мл/мин. При проведении исследования влияния температуры на эффективность разделения рацемической смеси кеторолака давление составляло 120 бар.

Таблица 1. Влияние температуры на разделение рацемической смеси кеторолака

Температура, °C	Времена удерживания, мин	R_S	α
25	2.13±0.01 и 2.90±0.01	5.15±0.02	1.36±0.01
30	2.10±0.01 и 2.85±0.01	5.57±0.02	1.36±0.01
35	2.09±0.01 и 2.82±0.01	5.12±0.02	1.35±0.01
40	2.07±0.01 и 2.77±0.01	4.94±0.02	1.34±0.01

По результатам, представленным в таблице 1, можно сделать вывод, что с увеличением температуры времена удерживания энантиомеров незначительно уменьшаются. При повышении температуры выше 30 °C селективность и степень разделения в ходе анализа снижаются (рис. 2). При понижении температуры до 25 °C степень разделения, по сравнению с результатами, полученными при 30 °C, уменьшается при неизменной селективности.

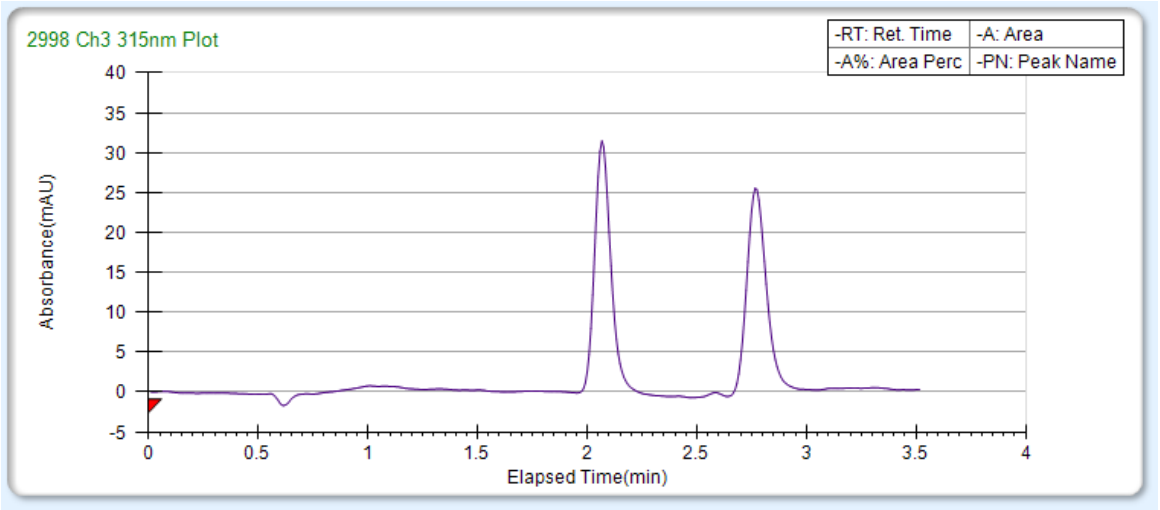


Рис. 2. Результат СФХ-разделения рацемической смеси кеторолака при 40 °C

При изучении влияния давления на эффективность хирального разделения субстанции кеторолака параметры скорости потока и содержания со-растворителя в подвижной фазе поддерживали аналогичные. Хроматографический анализ проводили при температуре 30 °C.

Таблица 2. Влияние давления на разделение рацемической смеси кеторолака

Давление, бар	Времена удерживания, мин	R_S	α
120	2.10±0.01 и 2.85±0.01	5.57±0.02	1.36±0.01
150	2.02±0.01 и 2.70±0.01	5.01±0.02	1.33±0.01
180	1.97±0.01 и 2.60±0.01	4.71±0.02	1.32±0.01
200	1.92±0.01 и 2.54±0.01	4.83±0.02	1.32±0.01

После проведения исследования получены результаты, представленные в таблице 2. Аналогично повышению температуры, при увеличении давления выше 120 бар, времена удерживания веществ

сокращаются, однако более интенсивно. Значения степени разделения и селективности с повышением давления в системе снижаются, приводя к менее эффективному разделению рацемической смеси кеторолка (рис. 3).

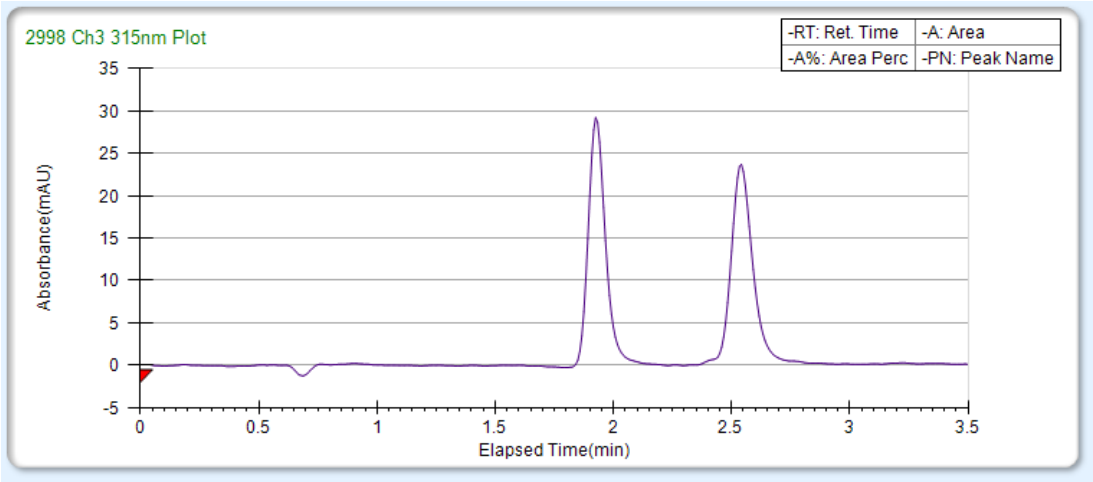


Рис. 3. Результат СФХ-разделения рацемической смеси кеторолака при 200 бар

Таким образом, повышение температуры и давления, несмотря на незначительное сокращение времени анализа, понижает эффективность хирального разделения кеторолака методом СФХ. Наиболее оптимальные условия проведения анализа: температура – 30 °C, давление – 120 бар. В данных условиях зафиксирована максимальная степень разделения ($R_S = 5.57 \pm 0.01$) при достаточной селективности ($\alpha = 1.36 \pm 0.01$). При этом, условия наиболее воспроизводимы и не требуют экстремальных режимов работы оборудования.

Исследование проводилось при поддержке компании РВБ (Wildberries & Russ), в рамках менторского проекта Клуб Инициативной Молодежи.

Литература

1. Mroszczak E., Combs D., Chaplin M., et. al. Chiral kinetics and dynamics of ketorolac // J. Clin. Pharmacol. – 1996. – Vol. 36, № 6. – P. 521–539.

2. Pressure, temperature and density drops along supercritical fluid chromatography columns in different thermal environments. III. Mixtures of carbon dioxide and methanol as the mobile phase / Donald P. Poe, Devon V. et. al. // J. Chromatogr. A. – 2014. – № 1323. – P. 143–156.

3. Государственная фармакопея РФ XV изд. Том I. ОФС. 1.2.1.0011 «Температура плавления». [Электрон. издание]. – Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php.

4. Государственная фармакопея РФ XV изд. Том II. ФС. 2.1.0022 «Кеторолака трометамол». [Электрон. издание]. – Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php.

5. Государственная фармакопея Республики Беларусь. Т. 3. Контроль качества фармацевтических субстанций // УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении»; под общ. ред. А. А. Шерякова. – Минск: Минский государственный ПТК полиграфии им. В. Хоружей. – 2009. – С.728.

УДК 661.833

Разложение фосфорита Каратау пониженной нормой фосфорной кислоты

Савицкая В.С., Шатило В.И., канд. техн. наук, доц.
Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Республика Беларусь
E-mail: vsavickaa89@gmail.com

Одной из главных задач современной агрохимии является повышение эффективности минеральных удобрений. Особенно остро этот вопрос стоит в отношении фосфорных подкормок: здесь важно увеличить коэффициент полезного действия без наращивания доз внесения. Проблема заключается в ретроградации фосфора – процессе, при котором элемент переходит в труднодоступные для растений формы и практически не возвращается обратно в усвояемое состояние.

Для белорусской промышленности, производящей минеральные удобрения, критически важным остается вопрос сырья. Отсутствие собственных месторождений фосфатов и высокая стоимость импортного российского апатита заставляют искать альтернативные источники. В рамках Евразийского экономического союза (ЕАЭС) одним из наиболее перспективных вариантов считаются фосфориты бассейна Каратау (Республика Казахстан). Однако использование этого сырья сопряжено с серьезными технологическими трудностями. Высокое содержание примесей – доломита (повышенный уровень MgO – более 3 % в некоторых пробах), карбонатов (от 8 до 10 % в пересчете на CO_2) и кремнезема (10–15 %) – делает традиционную сернокислотную или азотнокислотную переработку малоэффективной. Балластные компоненты увеличивают расход реагентов и снижают качество готовой продукции. Следовательно, вовлечение каратауских фосфоритов в производство требует поиска новых технологических решений.

Настоящая работа посвящена изучению процесса фосфорнокислотной активации фосфорита Каратау. Ключевая особенность метода заключается в том, что сырье обрабатывают фосфорной кислотой в количестве, меньшем, чем требуется для полного разложения. В результате получаются так называемые частично разложенные фосфаты (суперфос или димонофосфат кальция) [1, 2]. Такой подход позволяет снизить потери питательных элементов и продлить период их доступности для растений.

Объектом исследования стал товарный фосфорит Каратау следующего состава (мас. %): CaO – 43.58; $P_2O_{5общ.}$ – 28.46; $P_2O_{5тр.Б}$ – 4.3; SiO_2 – 16.7; Al_2O_3 – 1.53; Fe_2O_3 – 0.98; MgO – 2.35; CO_2 – 7.18.

Для разложения использовали экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) двух типов: неупаренную (26.4 % P_2O_5) и упаренную (50.1 % P_2O_5).

Кислоту добавляли в количестве 30, 50, 70 и 90 % от стехиометрической нормы, необходимой для образования монокальцийфосфата по классической реакции с участием фторапатита и карбонатов.

При проведении исследований стехиометрическую норму экстракционной фосфорной кислоты для разложения фосфатного сырья рассчитывали по уравнению: $CaO_{\text{в фосфорите}} + P_2O_{5\text{ в кислоте}} \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2$.

Эксперимент проводили в стеклянном термостатируемом реакторе. Фосфатное сырье смешивали с кислотой, выдерживали 30–40 минут при 70–75 °С, после чего высушивали образцы при 105 °С до постоянной массы. Готовые продукты анализировали на содержание CaO и различных форм P_2O_5 по стандартным методикам. Усвояемую форму P_2O_5 определяли по растворимости в 2 %-ном растворе лимонной кислоты и по растворимости в растворе трилона Б.

Предварительные эксперименты показали, что концентрация и дозировка кислоты существенно влияют на ход процесса. Применение упаренной кислоты приводило к образованию густеющей, нетекучей суспензии, что не соответствовало технологическим требованиям. В связи с этим дальнейшие опыты проводились только с неупаренной экстракционной фосфорной кислотой, которая обеспечивала необходимую текучесть смеси и оптимальное соотношение жидкой и твердой фаз.

Полученные результаты представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Состав фосфорных удобрений

Норма кислоты, %	Содержание, мас. %					
	$P_2O_{5общ.}$	$P_2O_{5тр.Б.}$	$P_2O_{5лим.}$	$P_2O_{5вод.}$	$P_2O_{5своб.}$	CaO
30	40.87	20.45	21.45	9.19	2.94	31.48
50	45.05	23.93	36.50	17.52	5.54	25.19
70	48.84	40.34	42.65	27.72	11.24	20.42
90	51.54	44.74	48.66	35.04	15.26	16.59

Таблица 2. Относительное содержание CaO и различных форм P_2O_5 в фосфорных удобрениях

Норма кислоты, %	$\frac{P_2O_{5\text{ тр.Б.}}}{P_2O_{5\text{ общ.}}}$	$\frac{P_2O_{5\text{ лим.}}}{P_2O_{5\text{ общ.}}}$	$\frac{P_2O_{5\text{ вод.}}}{P_2O_{5\text{ общ.}}}$	$\frac{P_2O_{5\text{ вод.}}}{P_2O_{5\text{ лим.}}}$	$\frac{CaO}{P_2O_{5\text{ общ.}}}$
30	0.50	0.52	0.23	0.43	0.77
50	0.79	0.81	0.39	0.48	0.55
70	0.83	0.87	0.57	0.65	0.42
90	0.87	0.94	0.68	0.72	0.32

Из полученных данных можно сделать вывод, что при увеличении нормы фосфорной кислоты от 30 до 90 % (от стехиометрии) содержание усвояемых и водорастворимой форм P_2O_5 возрастает с 20.5 до 48.7 % – для усвояемых и с 9.2 до 35 % – для водорастворимой формы.

Оптимальной нормой фосфорной кислоты является 50 – 70 % от ее стехиометрического количества. При данных условиях достигается, высокое содержание усвояемых форм P_2O_5 (более 40 %), содержание свободной фосфорной кислоты – 5.5-11.2 %, что является допустимым для высушенного двойного суперфосфата, так как в технологии предусматривается стадия нейтрализации. Нейтрализация остаточной кислотности может осуществляться тонкоизмельченным мелом до монокальцийфосфата или аммиаком. В последнем случае получают аммонизированный суперфосфат.

Относительное содержание водорастворимой формы P_2O_5 составляет 40-60 %, а усвояемой – 80-90 %, от общего содержания P_2O_5. Отношение $P_2O_{5\ вод.}$:$P_2O_{5\ усв.}$ находится в пределах 0.5-0.6, что, по мнению агрохимиков [3], является преимуществом по сравнению с двойным суперфосфатом, так как такие удобрения обладают длительным сроком действия.

О вещественном составе продуктов, полученных при фосфорнокислотном разложении, можно судить по результатам рентгенофазового анализа либо (косвенно) по отношению $CaO:P_2O_{5общ.}$ в них, зная, что это соотношение во фторапатите составляет 1.315, в трикальцийфосфате – 1.183, в дикальцийфосфате – 0.79, в монокальцийфосфате – 0.395, в димонофосфате кальция (50 % моно- и 50 % дикальцийфосфата) – 0.592. Продукт, полученный при норме фосфорной кислоты 50 % от стехиометрии, является смесью дикальцийфосфата и монокальцийфосфата (т.е. димонофосфат кальция). При разложении 70 %-ой нормой кислоты – содержит преимущественно монокальцийфосфат.

Проведенные исследования показали применимость метода фосфорнокислотного разложения фосфатного сырья пониженной нормой кислоты как альтернативного способа переработки фосфорита бассейна Каратау с получением на его основе удобрений длительного действия.

Литература

1. Беглов Б.М., Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения / Б.М. Беглов, Г.И. Ибрагимов, Б.Б. Садыков // Химическая промышленность. –2005. Т. 82. -№ 9. -С. 453-468.

2. Каноатов, Х.М. Кислотнотермическое разложение фосфоритов Центрадьных Кызылкумов в условиях пониженной норы фосфорной кислоты / Х.М. Каноатов, А.Р. Сейтназаров, Ш.С. Намазов, Беглов Б.М. // Химическая промышленность. – 2009. – т.86, №1. – С. 1-10.

3. Самсонова, Н.Е. Использование удобрений с пониженной растворимостью фосфатного компонента и фосфатное состояние дерново-подзолистых почв / Н.Е. Самсонова, С.Н. Родченков // Агрохимия.–2007.–№ 9.–С. 24-31.

УДК 547.458:54.05

Разработка новых бислойных пленок на основе полисахаридов

Труш Е. Н.[1], Крюк Т. В.[1], канд. хим. наук, доц., Чалая А. В.[1], Егорова К. Ю.[1], Заболотный А. А.[1,2]

[1]ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», Донецк, Россия

[2]ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: trush.chem@gmail.com

В последние годы значительное внимание уделяется созданию многослойных полимерных пленок с широким спектром свойств, где каждый слой выполняет самостоятельную функцию. Биоразлагаемые матрицы на основе полисахаридов и совместимых с ними полимеров являются перспективной платформой для таких систем. Значительный интерес представляют материалы, включающие два слоя, один из которых обеспечивает биологическую активность (антимикробную, иммуномодулирующую, др.), а другой – барьерные, фотостабилизирующие, структурно-механические и т.п. свойства.

Целью нашей работы была разработка методики получения бислойных пленочных материалов на основе смеси природных и синтетических полимеров, в которых каждый из слоев являлся функционально-активным, и изучение свойств таких композитов.

В качестве полимерной системы использовали кукурузный крахмал, карбоксиметилцеллюлозу и поливиниловый спирт при общем массовом содержании полисахаридов в смеси не менее 80 %. Добавками были выбраны: растительный экстракт, придающий материалу антиоксидантные свойства, и неорганический наполнитель, обеспечивающий армирование и термостабилизацию пленок.

Для получения конечного материала отдельно готовили два полимерных раствора. Сначала формовали первый слой, наполненный фитоэкстрактом, а после полного его отвердевания на поверхность пленки поливали второй раствор, содержащий неорганический компонент. Для равномерного распределения его частиц в поливочном растворе использовали диспергирование, которое осуществляли с применением ультразвукового воздействия. Соединение двух слоев достигалось с помощью одновременного использования термического и барического воздействия.

Методом дифференциального термического анализа исследована термическая стабильность образцов в двух газовых средах – на воздухе и в атмосфере азота. Установлено, что в инертной атмосфере деструкция полимерной матрицы начинается при более высоких (на 50-60 ^{o}C)

температурах по сравнению с окислительной средой, основной этап потери массы в обоих случаях приходится на диапазон 280-400 °C. Показано, что присутствие в одном из слоев неорганического компонента повышает температуру максимальной скорости деструкции на 10-15 °C относительно пленок без добавок, т.е. наполнитель, как и ожидалось, оказывает термостабилизирующий эффект. При этом характер кривых в различных газовых средах имеет отличия: на воздухе наблюдается дополнительная стадия окисления карбонизованного остатка выше 500 °C с образованием аэрогеля, тогда как в азоте процесс завершается формированием стабильного углеродсодержащего остатка. Полученные данные позволяют говорить, что разработанный материал не подвергается преждевременной деструкции (по сравнению с монослойными образцами подобного состава).

Исследование стабильности биологически активных свойств фитоэкстракта в составе бислойных пленок в условиях длительного УФ-А облучения (λ = 365 нм, мощность 65 Вт, экспозиция до 72 ч) показало, что наличие внешнего слоя, содержащего неорганический наполнитель, обеспечивает эффективную защиту растительного компонента в нижележащем слое. Утверждение о сохранении экстрактом его структуры подтверждено с помощью ИК-Фурье-спектроскопии.

После УФ воздействия сохраняется антирадикальная способность растительного экстракта, о чем свидетельствуют результаты изучения кинетики расходования стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила. Кроме того, наблюдается синергетическое усиление антиоксидантной активности фитокомпонента за счет фотокаталитических свойств неорганической добавки.

Таким образом, бислойная архитектура на основе полисахаридно-полимерной матрицы с раздельным включением растительного экстракта и неорганического вещества открывает возможность создания композитов с направленным распределением функциональных компонентов, что особенно востребовано в области активной упаковки, медицинских, косметологических пленок, экологичных материалов для агрохимии. Подобные активные покрытия имеют длительный срок хранения и могут обеспечивать пролонгированное высвобождение биологически активных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2024-0001).

УДК 665.3

Обзор современных инновационных смазочных масел и поиск новых термостабильных масляных систем

Тюгашова Ю.М., Григорьева П.В., Смоляков Р.А.,
Попова Ю.В., канд. хим. наук, Карасева И.Н., канд. хим. наук
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
Самара, Россия
E-mail: yulya.tyugashova@mail.ru

Износостойкость и долговечность машин и механизмов разнообразного назначения напрямую связана с использованием определенных смазочных материалов (СМ), к качеству которых в настоящее время предъявляются жесткие требования со стороны авиационной, автомобильной и других отраслей промышленности. Среди наиболее важных эксплуатационных требований в первую очередь следует отметить требования, касающиеся высоких антиокислительных свойств и термической стабильности СМ. Разработка новых, либо усовершенствование существующих масел и присадок представляет собой крайне востребованное направление в рамках поисковых научных исследований. Огромный интерес к данному направлению науки обусловлен необходимостью импортозамещения, возрастающими потребностями в эксплуатации оборудования в экстремальных условиях и средах, а также ужесточающимися условиями экологического контроля и активной разработки современных энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Разнообразие технологических режимов работы и реализуемых условий эксплуатации, разнонаправленность и многофункциональность назначения масляных систем, служат основанием для создания бóльшего количества новых высокоэффективных СМ, обеспечивающих эти потребности. Среднегодовой объем рынка СМ за последние годы стремительно вырос в России и за 2025 год составил более чем 308 тыс. т/год; равно как и увеличивается номенклатура наименований масляных систем. Уверенно можно утверждать, что смазочные материалы следует считать незаменимыми элементами любых конструкций или механизмов, работающих в условиях трения и позволяющих защитить их, обеспечивая их бесперебойную работу и функциональные свойства с заданными техническими параметрами (температуре, контактном давлении, скорости относительного перемещения и т.д.) [1].

При эксплуатации теплонагруженного оборудования с правильно подобранными масляными системами необходимо исключить любое токсичное воздействие на персонал, окружающую среду и контактирующие узлы трения, а также строго соблюдать требования взрыво- и

пожаробезопасности. Согласно источнику [2], «минимизация вредного воздействия СМ на окружающую среду в течение всего срока их службы достигается за счет оптимизации состава СМ, конструкции смазываемых узлов трения и реализации соответствующих организационно-технических мероприятий».

Широкий ассортимент смазочных материалов в промышленности дает возможность производителям оборудования повышать качество выпускаемой техники.

СМ состоят из масляной основы и необходимых присадок, благодаря которым достигаются нужные эксплуатационные характеристики. Выбор определенной основы или присадки позволяет адаптировать смазочный материал к конкретным условиям эксплуатации, таких как: нагрузки, температура, агрессивная среда.

В настоящее время осуществляется поиск новых функциональных антиокислительных присадок (ингибиторов окисления), замедляющих процессы окисление масел в двигателях. Данный процесс может происходить под воздействием кислорода воздуха, температуры или металлов. К числу широко используемых дезактиваторов металлов относятся дитиофосфаты и дитиокарбаматы различных металлов [3]. Также антиокислительные присадки могут выступать и в роли противокоррозионных. Часто используют различные фосфорные, сернистые, а также группу пространственно-затрудненных алкилфенолов.

Противоокислительную активность в качестве присадок к маслам проявляют фенольные (и/или пространственно-затрудненные алкилфенольные) соединения, среди которых из литературных источников [4] следует отметить «β-нафтол, пирокатехин, пирогаллол, менее активны гидрохинон и резорцин, из многоатомных фенолов нельзя не отметить флороглюцин. Для, например, бутилфенольных ингибиторов топлив и масел характерна различная противоокислительная активность: ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) наиболее активен в маслах и менее в бензинах, а топанол-А (6-*трет*-бутил-2,4-метилфенол) мало активен в маслах и активен в бензинах. Эти продукты давно привлекают внимание отечественной и зарубежной промышленности, а в нашей стране ионол применяют в качестве противоокислительной присадки к бензинам, реактивным топливам, гидравлическим, трансформаторным и другим смазочным маслам» [4]. Данные алкилфенолы ингибируют свободно радикальное окисление, разлагая гидропероксиды и связывая ионы металлов, тем самым замедляя и коррозию.

В настоящее время большое внимание уделяется химической модификации и синтезу экологичных смазочных материалов на базе возобновляемого растительного сырья. Активно ведутся работы по получению таких материалов из касторового, пальмового и кокосового масел. Синтез основан на реакции переэтерификации с использованием

различных присадок для улучшения характеристик. Так, было показано [5], что «введение депрессорных присадок в растительные масла позволяют снизить температуру затвердевания. Температура застывания касторового масла, кокосового и пальмового масла улучшилась на 66.7%, 181.3 % и 179.6 % соответственно».

Авторами работы [6] были проведены переэтерификация рапсового масла с применением механохимического алкоголиза и оксидирование подсолнечного масла. В результате модификации достигнуто снижение коэффициента трения на 12 % и износа – на 31 % по сравнению с немодифицированным растительными маслами (без катализатора). Таким образом, смазочные масла на основе рапсового масла могут выступать и в качестве антифрикционных присадок к маслам [6]. Однако продукты переэтерификации биомасел остаются чувствительными к термическому и термоокислительному старению. В связи с этим интерес представляют присадки на основе фенольного фрагмента, которые ингибируют окисление.

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что постоянно продолжающийся поиск новых перспективных присадок на основе фенольного фрагмента является одним из приоритетных направлений развития современной химмотологии.

Литература

1. Смазочные материалы и смазка деталей машин : учеб пособ. / сост.: В.В. Гриб, И. А. Буяновский. – М.: МАДИ (ГТУ), 2008. – 80 с.

2. Крыхтин, Ю.И. Разработка дисковых остановочных тормозов с металлокерамическими дисками в трансмиссиях гусеничных машин и математическая модель нагружения фрикционного материала / Ю. И. Крыхтин, В. И. Карпов // Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2019. – Т. 20. – № 1. – С. 1-17.

3. Основы химмотологии : учебник / под ред. Л. С. Яновский, А. А. Харин, В. И. Бабкин. – М. – Берлин: Директ-Медиа, 2016. – 482 с.

4. Основы химмотологии автомобильных топлив и масел : учеб пособ. / сост.: Ю. Г. Некрасов, Е. В. Романова, О. А. Елисеева – Бийск. – Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2008. – 129 с.

5. Багдасаров, Л.Н. Обзор современных работ в области производства смазочных материалов / Л.Н. Багдасаров, Э. Р. Михайлов // SCIENCES OF EUROPE. –2021. –№ 69-1 (69). – С.3-18.

6. Терентьев, В.В. Исследование триботехнических характеристик смазочных материалов на основе растительного сырья / В.В. Терентьев, О.Б. Акопова, А.М. Баусов, И.М. Галкин, А.В. Твердов, И.А. Телегин // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2014. –Т.14. –№ 1. С. 69-73.

УДК 544.122.3:543.544.19

Исследование хирального разделения ацетонитрильных растворов кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии

Усмони А.Ш.[1], Чуркин М.И.[1], Базарнова Н.Г., д-р. хим. наук, проф., Сорокин И.А.[2], канд. хим. наук.

[1]ФГБОУ ВО «Алтайский Государственный Университет», Барнаул, Российская Федерация

[2]АО «Органика», Новокузнецк, Российская Федерация

E-mail: abubakrusmoni2@gmail.com

Кетопрофен – нестероидный противовоспалительный препарат из группы производных пропионовой кислоты. Молекула содержит асимметрический атом углерода, поэтому существует в виде двух энантиомеров: (R)-кетопрофена и (S)-кетопрофена. При этом, фармакологически активным является исключительно (S)-энантиомер. Обычно лекарственные формы кетопрофена представляют собой рацемическую смесь, то есть содержат оба энантиомера в равных пропорциях. Это означает, что терапевтическое действие оказывает только часть препарата за счет (S)-энантиомера, (R)-энантиомер практически не проявляет активности и может вызывать побочные действия.

Для хиральной очистки кетопрофена применяют различные методы. Методом ВЭЖХ с использование сорбента Chirobiotic V, содержащей антибиотик ванкомицин в качестве хирального селектора, и подвижной фазой, состоящей из тетрагидрофурана и нитрата аммония, в обращенно-фазовом режиме авторами достигнуто разделение $R_S = 2.36$ и $\alpha = 1.26$ при продолжительности анализа 12 минут [1].

Более эффективным методом, которым можно разделить рацемические смеси как на аналитическом, так и на препаративном уровне, является сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ). В СФХ используется сверхкритический диоксид углерода (CO_2) в качестве подвижной фазы в сочетании с полярными растворителями. Основные преимущества СФХ заключаются в высокой скорости разделения, низком потреблении органических растворителей, возможности масштабирования от аналитических до промышленных условий. Благодаря этому, СФХ является перспективным методом очистки рацемических смесей и получения индивидуальных энантиомеров фармацевтических субстанций, включая (S)-кетопрофен.

Методом СФХ разделение энантиомеров кетопрофена ранее уже исследовалось [2]. В качестве подвижной фазы применяли сверхкритической диоксид углерода в сочетании с метанолом (со-растворитель). Удалось достичь $R_S = 2.48$ и $\alpha = 1.15$ при времени анализа 12 минут. Выбор со-растворителя является одним из ключевых параметров,

определяющих эффективность хирального разделения энантиомеров. Низшие спирты наиболее часто используется в СФХ, однако альтернативным со-растворителем, применением которого возможно добиться достаточного разделения, является ацетонитрил.

Перед проведением хроматографического анализа, выделяли рацемическую смесь кетопрофена методом жидкостной экстракции из капсул препарата «Кетонал ДУО®» производства ООО «Новартис Фармасьютикал Мэньюфекчуринг» (Словения).

Содержимое капсул лекарственного препарата измельчали и растворяли в дистиллированной воде. Затем осаждали кетопрофен добавлением соляной кислоты до полного выпадения осадка. Суспензию фильтровали под вакуумом, осадок сушили на воздухе. Сухой остаток растворяли в этаноле (концентрация 96 %) и фильтровали. Фильтрат упаривали на водяной бане. Выход кетопрофена составил 83 % от теоретического. Рацемическая смесь кетопрофена представляла собой кристаллический порошок белого цвета.

Идентифицировали полученный продукт методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотомерии. Чистоту рацемической смеси кетопрофена подтверждали сравнением значений температуры плавления со стандартным образцом рацемической смеси кетопрофена (АО «Органика»).

Исследование разделения энантиомеров кетопрофена методом СФХ проводили на полупрепаративном сверхкритическом флюидном хроматографе Investigator (Waters, США). В ходе анализа применяли следующие неподвижные фазы: силикагелевые хиральные сорбенты на основе амилозы (ChiralPak IA 250x4.6; 5 мкм; ChiralPak IG 150x4.6; 5 мкм) и силикагелевый хиральный сорбент на основе целлюлозы (ChiralPak IC 250x4.6; 5 мкм). Подвижная фаза: сверхкритический диоксид углерода в сочетании с со-растворителем ацетонирилом. Поддерживали постоянными параметры температуры (30 °С) и давления (120 бар). В ходе анализа изменяли параметры скорости потока и содержания со-растворителя в подвижной фазе. Детектирование проводили при длине волны $\lambda = 255$ нм.

Температура плавления образца кетопрофена, извлеченного из лекарственного препарата, составила 95±1 °С, что соответствует ФС [3], а также совпала со значением температуры плавления, полученным для стандартного образца. Для идентификации кетопрофена проведена расшифровка результатов, полученных ИК-спектроскопией. По характерным полосам поглощения подтверждена структура анализируемой субстанции (рис. 1). На УФ-спектре (рис. 2) извлеченной рацемической смеси кетопрофена зафиксированы характерные максимумы поглощения: $\lambda_1 = 217$ нм и $\lambda_2 = 253$ нм, соответствующие описанным в литературе [3].

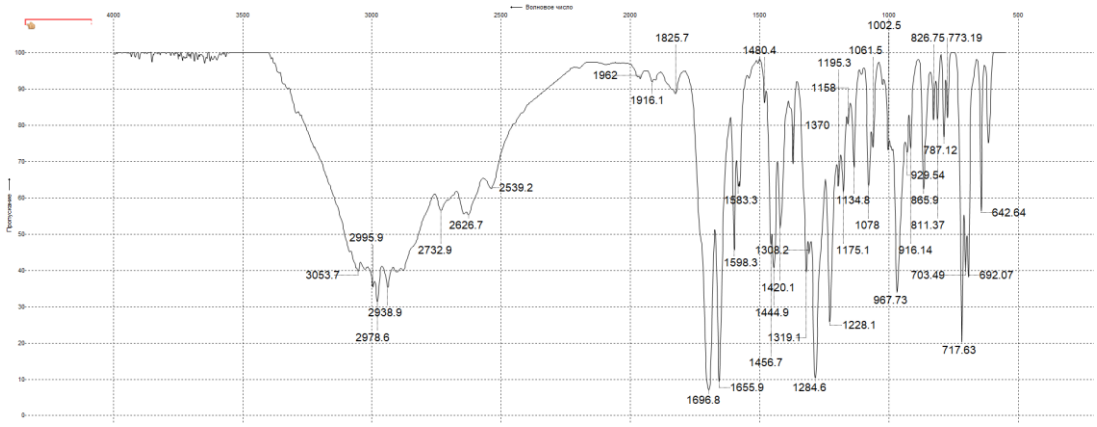


Рис. 1. ИК-спектр извлеченной рацемической смеси кетопрофена

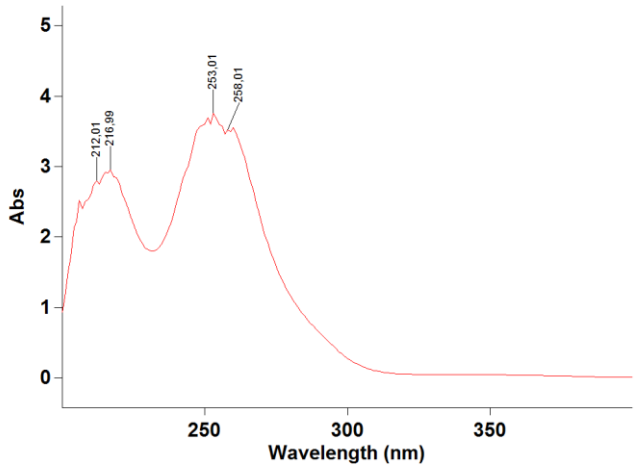


Рис. 2. УФ-спектр рацемической смеси кетопрофена

Результаты хроматографического анализа с применением выбранных сорбентов в сочетании с ацетонитрилом в качестве со-растворителя приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты хроматографического разделения энантиомеров кетопрофена на различных сорбентах с применением ацетонитрила (со-растворитель)

Сорбент	Условия	Времена удерживания, мин	R_S	α
ChiralPak IA	6 мл/мин+15 %	7.50±0.01 и 8.12±0.01	1.23±0.02	1.08±0.01
	7 мл/мин+12 %	10.01±0.02 и 10.88±0.02	1.24±0.03	1.09±0.01
	7 мл/мин+15 %	6.39±0.01 и 6.92±0.01	1.20±0.02	1.08±0.01
ChiralPak IC	6 мл/мин+15 %	8.23±0.01 и 8.99±0.01	1.53±0.02	1.09±0.01
	7 мл/мин+12 %	11.41±0.02 и 12.47±0.02	1.49±0.03	1.09±0.01
	7 мл/мин+15 %	7.02±0.01 и 7.66±0.01	1.46±0.02	1.09±0.01
ChiralPak IG	6 мл/мин+15 %	13.48±0.01 и 20.83±0.01	3.81±0.02	1.55±0.01
	7 мл/мин+12 %	18.09±0.02 и 28.02±0.02	3.64±0.03	1.55±0.01
	7 мл/мин+15 %	11.13±0.01 и 17.18±0.01	3.85±0.02	1.54±0.01

Наиболее селективным в данном сочетании оказался сорбент ChiralPak IG (рис. 3). Однако, в данных условиях наблюдается чрезвычайная асимметричность пиков энантиомеров, вызванная высоким тейлингом, а также большая длительность анализа. Сорбенты ChiralPak IC и ChiralPak IA не обладают достаточной селективностью для эффективного разделения энантиомеров кетопрофена в данных условиях.

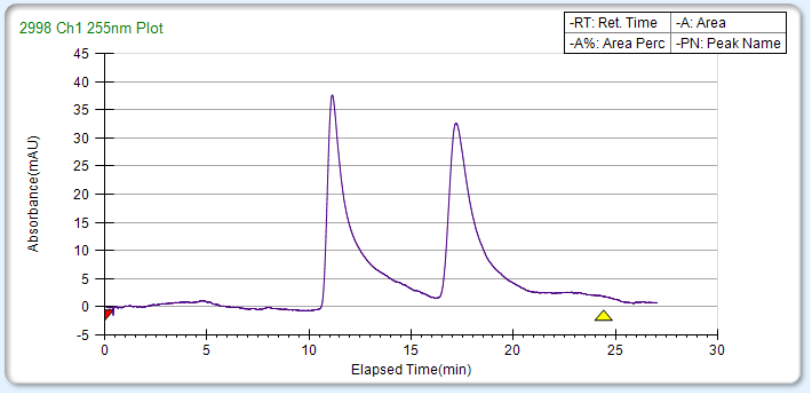


Рис. 3. Хроматограмма разделения рацемической смеси кетопрофена на сорбенте ChiralPak IG в присутствии ацетонитрила в качестве со-растворителя

Наиболее оптимальное разделение энантиомеров кетопрофена происходит при следующих условиях: сорбент – ChiralPak IG, скорость потока – 7 мл/мин, с содержанием ацетонитрила – 15 %. Степень разделения $R_S = 3.85 \pm 0.02$; селективность $\alpha = 1.55 \pm 0.01$; времена удерживания $t_{R1} = 11.13 \pm 0.01$ мин и $t_{R2} = 17.18 \pm 0.01$ мин. Таким образом, по сравнению с метанолом [2], ацетонитрил является менее эффективным со-растворителем для хирального разделения кетопрофена методом СФХ за счет высокой длительности анализа (около 25 минут) и неоптимальной формы пиков ($A_{S1} = 4.60 \pm 0.07$ и $A_{S2} = 2.70 \pm 0.05$).

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка процесса получения энантиомерно чистого нестероидного противовоспалительного препарата кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии» (Договор № 738ГССС27/109155 от 14.10.2025) при поддержке Фонда Содействия Инновациям.

Литература

1. Péhourcq F., Jarry C., Bannwarth B. Chiral resolution of flurbiprofen and ketoprofen enantiomers by HPLC on a glycopeptide-type column chiral stationary phase // Biomedical Chromatography. – 2001. – Vol. 15, № 3. – P. 217–222.

2. Чуркин М.И., Базарнова Н.Г. Разработка полупрепаративного способа хирального разделения рацемических смесей ибупрофена и кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2025. – Т. 20, № 4. – С. 20–25.

3. Государственная фармакопея РФ XV изд. Том II. ФС. 2.1.0107 «Кетопрофен». [Электронное издание]. – Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php.

УДК 544.23.022

Функциональные композиционные материалы из отходов полистирола с тиоцианатами меди

Хикматуллин В.Н., Растегаев О. Ю.
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
vxikmatullin@bk.ru, rastegaev.O@yandex.ru

В современных технических изделиях широко применяются функциональные композитные и нанокомпозитные материалы с полимерными связующими, которые позволяют развиваться современной технологии в направлении разработки новых функциональных изделий, в связи с этим разработки новых видов нанокомпозитных материалов, которые могли бы обладать разнообразными электрическими, механическими, оптическими свойствами, высокой каталитической активностью и другими практически важными свойствами, уделяется большое внимание. Полистирол получил широкое распространение и является одним из наиболее используемых полимеров. Его высокие диэлектрические свойства, водо- и химическая стойкость, прозрачность, легкость переработки методами литья под давлением и экструзии способствуют широкому применению в различных отраслях техники и в производстве потребительских товаров. Полистирол активно применяется в промышленности связи и высокочастотной электротехнике для производства радиотехнических компонентов, пленок для конденсаторов, изоляции кабелей и других изделий. Полистирольные материалы с добавлением пластификаторов, пигментов и наполнителей обладают различными свойствами, в зависимости от их состава [1, 2].

В качестве исходного компонента для синтеза таких материалов могут быть использованы тиоцианаты меди (I, II) с различными функциональными свойствами, например CuSCN является широкозонным полупроводником с запрещённой зоной около 3,6 эВ, прозрачным в видимой области спектра, и проявляет дырочную проводимость (p-тип), что делает его особенно привлекательным для современной органической и гибридной электроники [3], а в качестве полимерного связующего отходы полистирола [1, 2].

Синтез тиоцианатов меди (I, II) проводился в соответствии с методикой [4]. Отходы полистирола растворяли в нефтяном ксилоле до массового содержания 7%. Порошки наполнителей смешивали с раствором полистирола при комнатной температуре с использованием УЗВ-ванны в количестве 10-50% от содержания полистирола. Сушка пленок производилась в воздушной атмосфере при температуре 20÷30ºС в течение 3÷100 часов. Физико-химические свойства пленок изучены методами ИК-

спектроскопии, гравиметрии, РФА, микроскопии. Идентификация полученных образцов проводилась следующими физико-химическими методами. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 фирмы Симекс (Россия) с фокусирующей приставкой МКФ-Ю в диапазоне волновых чисел 500-4000 $см^{-1}$. Рентгеновский фазовый анализ проведен на дифрактометре ARL X'TRA фирмы Thermo Scientific (Швейцария) с использованием CuKα-излучения (λCuKα = 0,15412 нм) в диапазоне углов 2Θ (5-60 градусов). Использована геометрия измерений Брегга-Брентано, пошаговый режим сканирования со скоростью 2 градуса, время накопления сигнала 1 секунда.

Например, ИК-спектр CuSCN, указывает на идентичность образцов, описанных ранее (рис. 1).

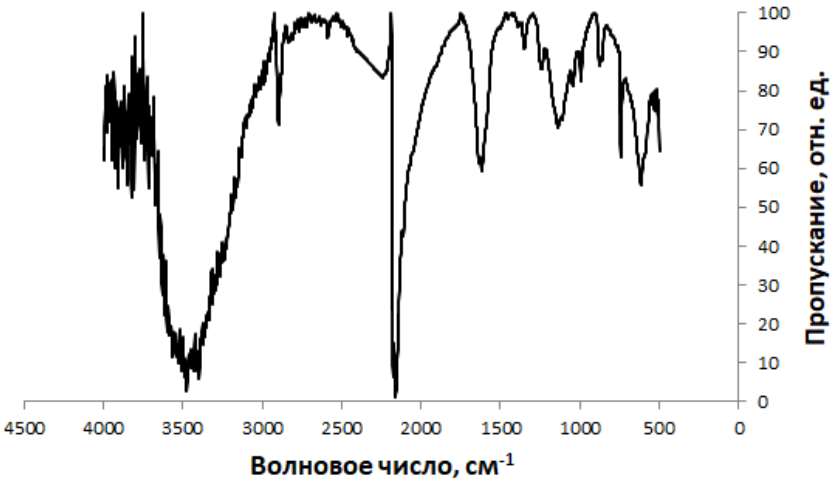


Рис.1. ИК-спектр CuSCN

Рентгенофазовый анализ полученных пленок показал, что образцы являются аморфными (рис. 2).

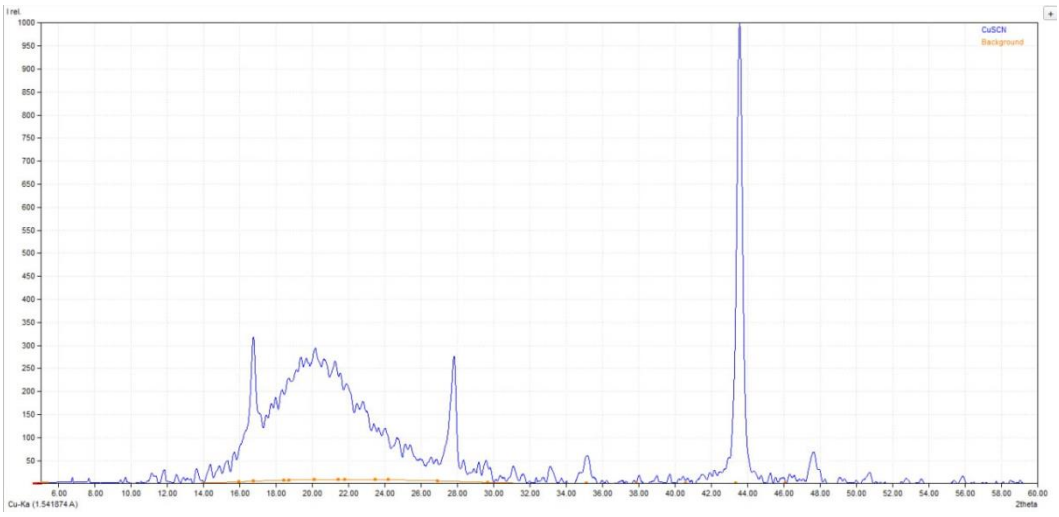


Рис.2. РФА пленок полистирол - тиоцианат меди (I)

Полученные пленки были испытаны на проводимость, измерения проводились в макетной конденсаторной ячейке, в которой между металлическими электродами размещалась изучаемая пленка. Проводимость пленок повышается в ряду чистый полистирол-добавка тиоцианата меди (I)- добавка тиоцианата меди (II). Проводимость пленки с двухвалентной медью существенно больше проводимости пленки с одновалентной медью (рис. 3).

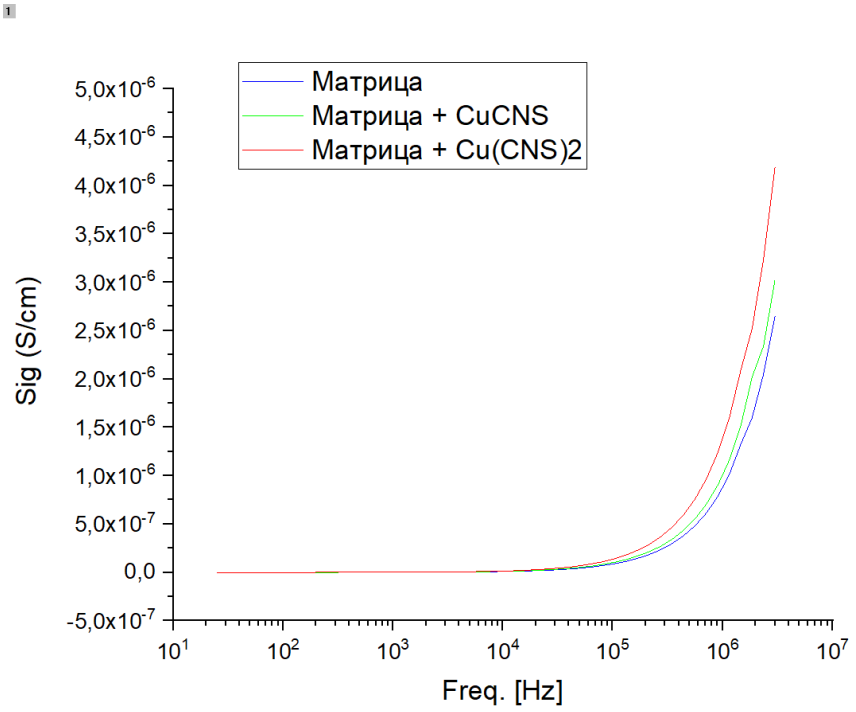


Рис.3. Проводимость пленок полистирол - тиоцианаты меди (I, II)

Таким образом, разработана методика получения композиционных материалов, полученных из растворов отходов полистирола с тиоцианатами меди (I, II), которые изучены физико-химическими методами.

Литература

1. Шерышев, М.А. Технология переработки полимеров: изделия из полимерных листов и пленок в 2 ч. Часть 1: учебное пособие для вузов / М. А. Шерышев. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2019. – 301 с.

2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин; под ред. А.А. Берлина. – СПб: Профессия, 2008. – 560 с.

3. Ezealigo, B. N. A study on solution deposited CuSCN thin films: Structural, electrochemical, optical properties / A. C. Nwanya, A. Sim // Arabian Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 13, No. 1. – P. 346–356. – ISSN 1878-5352.

4. Ильин, А.П. Структурные изменения при переходе роданида меди (II) в роданид меди (I) / Ильин А.П., Еремин Л.П., Савельев Г.Г., Куликов Н.Ф. – Известия Томского политехнического института, 1976, – С. 55-57.

УДК 678.742.2.04

Влияние антифогов на прочность сварного шва полимерных пленок

Цепа Е.В., Асташкевич Е.В., Ленартович Л.А. канд. техн. наук, доц.
УО «Белорусский государственный технологический университет»,
Минск, Республика Беларусь
E-mail: liliya.popova@mail.ru

В данной работе исследовали многослойные пленки, полученные на промышленной 9-слойной выдувной экструзионной линии HOSOKAWA ALPINE (Германия) с использование антифога 1000170-E AF PE MB производства фирмы Ampacet (США). Добавку вводили в два последних слоя: 8-й и 9-й. Это слои, которые в большей степени контактируют с продуктами питания. Композиции mLLDPE 1 и mLLDPE 2 различаются линейным металлоценовым полиэтиленом, из которого изготовлен 9-й слой. Изменяли концентрацию вводимой добавки в 9-м слое, непосредственно контактирующем со средой лотка, в интервале от 9 до 14 мас. %. Оценивали влияние антифога на прочность сварного шва пленочных материалов. Этот показатель является особенно важным при упаковке продуктов питания, т.к. обеспечивает герметичность продукции, создает условия для обеспечения сохранности продуктов и требуемых сроков их хранения. В таблице 1 представлены полученные результаты для исследуемых композиций.

Таблица 1. Прочность сварного шва

Название рецептуры	Содержание антифога в 9-м слое, %	Значения прочности сварного шва, Н
HNA1 (исходная)	11	10,2
1 mLLDPE 1	10	11,6
2 mLLDPE 1	12	9,9
3 mLLDPE 1	14	9,1
1 mLLDPE 2	10	11,5
2 mLLDPE 2	12	10,8
3 mLLDPE 2	14	9,8

Из таблицы видно, что при увеличении содержания антифога наблюдается тенденция к снижению прочности сварного шва до 14%, что связано с его миграцией на поверхность 9-го слоя, непосредственно контактирующего с продуктами питания. Образование сварного шва происходит за счет взаимной диффузии макромолекул полимера на границе раздела фаз с образованием промежуточного слоя, близкого по свойствам к исходному полимеру. Возможно, при неравномерном выходе низкомолекулярной добавки на поверхность пленки возникают дефекты сварного шва, которые значительным образом влияют на прочность, снижая вероятность образования однородного сварного шва.

УДК 544.122.3:543.544.19

Влияние основных динамических модификаторов на хиральное разделение энантиомеров кетопрофена методом СФХ

Чуркин М.И.[1], Базарнова Н.Г.[1], д-р хим. наук, проф.,
Сорокин И.А.[2], канд. хим. наук
[1]ФГБОУ ВО «Алтайский Государственный Университет», Барнаул, Российская Федерация
[2]АО «Органика», Новокузнецк, Российская Федерация
E-mail: mad_max99@icloud.com

В настоящее время множество фармацевтических препаратов производится на основе рацемических смесей. Например, кетопрофен – это нестероидный противовоспалительный препарат, где (S)-энантиомер проявляет положительный терапевтический эффект, (R)-энантиомер оказывает негативное воздействие. При этом, основным параметром безопасности и эффективности лекарств является энантиомерная чистота используемых субстанций.

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) – это высокоэффективный, экономичный, экологичный и масштабируемый метод для разделения энантиомеров фармсубстанций. Метод СФХ включен в ГФ РФ [1], но в ней отсутствуют рекомендованные методики.

Нами проведено хиральное разделение рацемической смеси кетопрофена методом СФХ [2]. Оптимальное разделение достигнуто с применением сорбента ChiralPak IG и подвижной фазы, состоящей из сверхкритического диоксида углерода и метанола. В изократическом режиме достигнуты $R_S = 2.48$ и $\alpha = 1.16$ за 12 минут. С применением градиентного режима: $R_S = 2.73$ и $\alpha = 1.34$; продолжительность анализа – 7 минут. Однако, при этом, для хроматографических пиков энантиомеров кетопрофена характерна значительная асимметричность за счет существенного тейлинга – для изократического режима: $A_{S1} = 1.79$, $A_{S2} = 2.06$; для градиентного режима: $A_{S1} = 1.83$, $A_{S2} = 1.18$. Поэтому необходимо модифицировать разработанные ранее нами методики, поскольку, коэффициенты симметричности пиков должны находится в диапазоне от 0.9 до 1.2 для возможности включения методики в ГФ РФ [3]. Для уменьшения тейлинга и придания хроматографическим пикам формы, близкой к гауссовой, необходимо добавление в подвижную фазу динамических модификаторов.

Рацемическую смесь кетопрофена (АО «Органика») разделяли на полупрепаративном СФХ Investigator (Waters, США). В качестве сорбента применяли силикагель, модифицированный хиральным селектором на основе иммобилизованной трис-(3-хлор-5-метилфенилкарбамат) амилозы ChiralPak IG. Состав подвижной фазы: диоксид углерода (сверхкритическое

состояние) и метанол в качестве со-растворителя, смешанный с динамическим модификатором. Исследовали динамические модификаторы: диэтиламин (0.1 об. %; 0.5 об. %; 1.0 об. %; 1.5 об. %; 2.0 об. %) и триэтиламин (0.1 об. %; 0.5 об. %; 1.0 об. %). Содержание динамического модификатора (объемные проценты) рассчитано по отношению к объему со-растворителя. Хроматографирование проводили при 30 °С и давлении 120 бар. В ходе анализа варьировали скорость потока и содержание смеси со-растворитель/динамический модификатор.

Кетопрофен – карбоновая кислота, поэтому, в большинстве случаев, для сокращения тейлинга данных субстанций рекомендуется добавление кислотных модификаторов. Однако, в некоторых случаях, использование основных модификаторов может более эффективно повлиять на разделение энантиомеров фармсубстанции, являющейся карбоновой кислотой. Основные модификаторы могут противодействовать неспецифичному взаимодействию кислоты с активными центрами неподвижной фазы, улучшая разделение и сокращая тейлинг, а также основание связывает остаточные кислотные силанольные группы, предотвращая нежелательные взаимодействия. Однако, возможно и взаимодействие с анализируемой субстанцией.

При добавлении диэтиламина оптимальное разделение достигнуто при следующих условиях: скорость потока – 6 мл/мин, содержание смеси со-растворитель/модификатор – 10 %, объемная доля динамического модификатора – 1.5 об. % (рис. 1). Время анализа – 5 минут; степень разделения $R_S = 2.39$; селективность $\alpha = 1.17$; коэффициенты симметричности: $A_{S1} = 1.16$; $A_{S2} = 1.16$. По сравнению с оптимальными условиями, полученными без модификатора [2], с добавлением диэтиламина получены более высокие значения степени разделения ($R_S = 3.21$) и практически оптимальные коэффициенты симметричности. Однако, существенно увеличились времена удерживания. Повышение концентрации до 1.0 об. % увеличивает время анализа, но в диапазоне от 1.0 об. % до 2.0 об. % времена удерживания уменьшались при более эффективном разделении (табл. 1).

Триэтиламин позволяет провести оптимальное разделение при следующих условиях: скорость потока – 5 мл/мин, содержание смеси со-растворитель/модификатор – 8 %, объемная доля динамического модификатора – 0.1 об. %. Время анализа – 8 минут; степень разделения $R_S = 1.44$; селективность $\alpha = 1.09$; коэффициенты симметричности: $A_{S1} = 1.17$; $A_{S2} = 1.61$. При использовании триэтиламина увеличиваются времена удерживания, значительно уменьшаются значения степени разделения и селективности при неоптимальных коэффициентах симметричности. Увеличение концентрации модификатора ухудшает разделение (табл. 2).

Таблица 1. Результаты хроматографического разделения рацемической смеси кетопрофена в присутствии диэтиламина в качестве модификатора

Условия	Концентрация модификатора	Времена удерживания, мин	R_S	α	A_S
5 мл/мин+8 %	0.1 %	5.58±0.02 и 6.36±0.02	2.13±0.02	1.14±0.01	1.36±0.01 и 1.46±0.01
5 мл/мин+10 %		3.93±0.01 и 4.43±0.01	1.81±0.02	1.13±0.01	1.28±0.01 и 1.44±0.01
4 мл/мин+6 %	0.5 %	14.35±0.02 и 17.03±0.02	3.21±0.03	1.19±0.01	1.33±0.01 и 1.37±0.01
5 мл/мин+8 %		6.63±0.02 и 7.73±0.02	2.63±0.02	1.17±0.01	1.25±0.01 и 1.22±0.01
5 мл/мин+10 %		4.48±0.01 и 5.14±0.01	2.35±0.02	1.15±0.01	1.21±0.01 и 1.22±0.01
5 мл/мин+8 %	1.0 %	6.69±0.02 и 7.86±0.02	2.70±0.02	1.17±0.01	1.20±0.01 и 1.24±0.01
5 мл/мин+10 %		4.51±0.01 и 5.22±0.01	2.41±0.02	1.16±0.01	1.21±0.01 и 1.22±0.01
5 мл/мин+8 %	1.5 %	6.52±0.02 и 7.69±0.02	2.76±0.02	1.18±0.01	1.18±0.01 и 1.22±0.01
5 мл/мин+10 %		4.45±0.01 и 5.18±0.01	2.47±0.02	1.17±0.01	1.14±0.01 и 1.19±0.01
6 мл/мин+10 %		3.65±0.01 и 4.26±0.01	2.39±0.02	1.17±0.01	1.16±0.01 и 1.16±0.01
5 мл/мин+8 %	2.0 %	6.22±0.02 и 7.34±0.02	2.77±0.02	1.18±0.01	1.17±0.01 и 1.19±0.01
5 мл/мин+10 %		4.18±0.01 и 4.85±0.01	2.44±0.02	1.16±0.01	1.14±0.01 и 1.15±0.01

Таблица 2. Результаты хроматографического разделения рацемической смеси кетопрофена в присутствии триэтиламина в качестве модификатора

Условия	Концентрация модификатора	Времена удерживания, мин	R_S	α	A_S
4 мл/мин+6 %	0.1 %	12.68±0.02 и 13.92±0.02	1.62±0.03	1.10±0.01	1.40±0.01 и 1.63±0.01
5 мл/мин+8 %		6.01±0.02 и 6.56±0.02	1.44±0.02	1.09±0.01	1.17±0.01 и 1.61±0.01
5 мл/мин+10 %		4.19±0.01 и 4.56±0.01	1.36±0.02	1.09±0.01	1.08±0.01 и 1.59±0.01
5 мл/мин+8 %	0.5 %	7.47±0.02 и 7.85±0.02	0.90±0.02	1.05±0.01	0.87±0.01 и 2.05±0.01
5 мл/мин+10 %		5.03±0.01 и 5.28±0.01	0.86±0.02	1.05±0.01	0.83±0.01 и 2.27±0.01
5 мл/мин+8 %	1.0 %	7.59±0.02 и 7.77±0.02	0.25±0.02	1.02±0.01	0.66±0.01 и 2.20±0.01
5 мл/мин+10 %		5.14±0.01 и 5.21±0.01	0.12±0.02	1.01±0.01	0.59±0.01 и 2.09±0.01

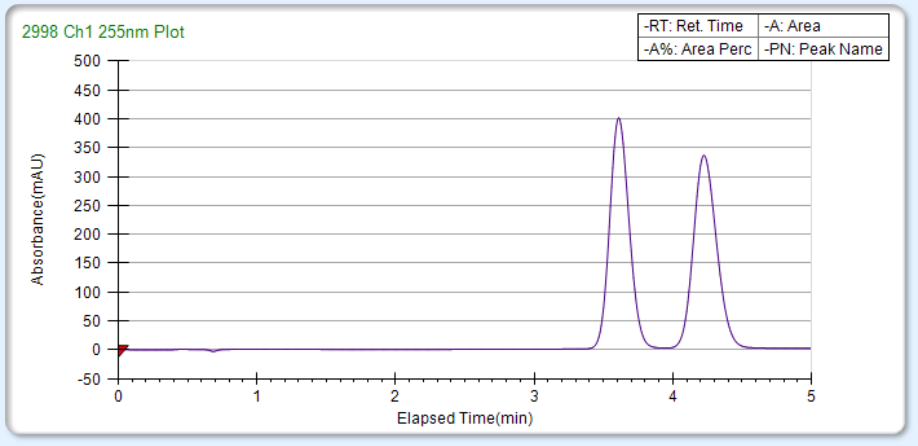


Рис. 1. Хроматограмма разделения рацемической смеси кетопрофена при оптимальных условиях в присутствии диэтиламина в качестве модификатора

Таким образом, наиболее оптимальные результаты достигнуты при использовании диэтиламина в концентрации 1.5 об. %. Несмотря на то, что диэтиламин – основный модификатор, он оказал положительный эффект на симметричность хроматографических пиков кетопрофена, значительно уменьшив тейлинг. Кроме того, получены оптимальные значения степени разделения и селективности за короткое время анализа (5 минут). Разработанная высокоэффективная методика может быть рекомендована для включения в ГФ РФ, поскольку значения хроматографических параметров разделения рацемической смеси кетопрофена при оптимальных условиях соответствует требуемым значениям. В дальнейшем будет проведена валидация методики и осуществлено полупрепаративное накопление индивидуальных энантиомеров кетопрофена методом СФХ.

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка процесса получения энантиомерно чистого нестероидного противовоспалительного препарата кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии» (Договор № 738ГССС27/109155 от 14.10.2025) при поддержке Фонда Содействия Инновациям.

Литература

1. Государственная фармакопея РФ XV изд. Том I. ОФС. 1.2.1.2.0006 «Сверхкритическая флюидная хроматография». [Электронное издание]. – Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php.

2. Чуркин М.И., Базарнова Н.Г. Разработка полупрепаративного способа хирального разделения рацемических смесей ибупрофена и кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2025. – Т. 20, № 4. – С. 20–25.

3. Государственная фармакопея РФ XV изд. Том I. ОФС. 1.2.1.2.0001 «Хроматография». [Электронное издание]. – Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php.

УДК 666.921

Влияние минералогического состава отсевов известняка на свойства извести

Шайпак М.В., Шалухо Н.М., Лукаш Е.В.
УО «Белорусский государственный технологический университет»
margaritashaipak@yandex.ru

При дроблении, транспортировке и сортировке известняковой породы образуется отход в виде отсева известняка, который представляет собой мелкую фракцию (куски размером до 30 мм и менее), количество которого достигает 15 % от массы перерабатываемого известняка. Долгое время данный материал рассматривался как отход, однако современные технологии позволяют использовать его как полноценный ресурс в строительстве, металлургии и сельском хозяйстве. Такой отход отличается низкой стоимостью, экологичностью и может применяться в производстве материалов как строительного, так и технического назначения. Так, отсев известняка используется в производстве огнеупоров и торкрет-масс как дешевый, активный наполнитель, стабилизатор структуры и источник оксида кальция. В торкрет-массах он повышает адгезию и регулирует спекаемость, а в огнеупорах улучшает технологические свойства при обжиге. Мелкие частицы известняка способствуют лучшему сцеплению массы с горячей поверхностью футеровки, что критично при ремонтах конвертеров. Использование тонкодисперсного отсева улучшает плотность упаковки частиц в шихте. Отсев известняка может использоваться в качестве мелкого заполнителя, частично или полностью заменяя дорогостоящий кварцевый песок. Это повышает плотность бетона и снижает его стоимость. Кроме того, его можно применять при изготовлении тротуарной плитки, бордюров и стеновых блоков методом полусухого вибропрессования. Тонкоизмельченный отсев служит наполнителем для шпаклевок и штукатурок, улучшая их адгезию и пластичность. В дорожном строительстве отсев используют в качестве минерального порошка, связывающего битум и повышающего износостойкость асфальтобетонного покрытия.

Таким образом, использование отсева известняка позволяет снизить экологическую нагрузку не регион и существенно сократить затраты на сырье.

Целью настоящей работы являлось изучение минералогического состава отсевов известняка двух предприятий: ОАО «Слуцкий сахарорафинадный комбинат» (образец № 1) и ОАО «Белорусский металлургический завод» (образец № 2) на свойства извести. Реактивный карбонат кальция служил контрольным образцом (КО).

Отсевы известняка подвергали дроблению на лабораторной вибромельнице, просеивали через сито № 008, приготавливали гранулы из смеси извести с водой и подвергали обжигу при температурах 1000, 1050,

1100, 1150 и 1200 °С в муфельной лабораторной печи. Скорость подъема температуры составляла от 5 °С/мин, время выдержки при максимальной температуре 30 мин, охлаждение осуществлялось на воздухе с последующим хранением продукта в эксикаторе. Обожжённые гранулы измельчали в фарфоровой ступке, полученный порошок просеивали через сита № 02 и № 008 и подвергали испытаниям на активность, температуру и время гашения.

Установлено, что для образцов извести, полученной из отсевов образца № 1 в зависимости от температуры обжига активность находилась в пределах 86,73–96,61 %, в то время как образцы, полученные из отходов образца № 2 показали активность 86,80–97,62 %, по сравнению с КО (А = 91,91–99,25 %).

Температура гашения исследуемых образцов находилась в следующих пределах: для образца № 1 – 69–94 °С, № 2 – 84–94 °С, КО – 84–94 °С. Время гашения извести: для образца № 1 – 2–6 мин, № 2 – 2–5 мин, КО – до 2 мин. Все исследуемые образцы относились к быстрогасящейся извести (время гашения до 8 мин).

Варьировали скоростью подъема температуры в интервале 3–10 °С/мин при температуре обжига 1000 °С. Активность извести составила: для образца № 1 А = 91,12–95,54 %, № 2 – 89,98–97,62 %, КО – 86,81–99,25 %. Температура гашения: для образца № 1 – 82–92 °С, № 2 – 84–94 °С, КО – 88–94 °С. Время гашения образцов: № 1 – 2–3 мин, № 2 – 1,5–2,5 мин, КО – до 1 мин.

Для установления кристаллических фаз, имеющихся в продуктах обжига образцов из отсевов известняка, использован метод рамановской спектроскопии. На спектре наблюдались полосы, характерные для кальцита: 1080 $см^{-1}$ (симметричное валентное колебание группы $(CO_3)^{2-}$, 708 $см^{-1}$ (плоскостное деформационное колебание). Примесь в виде доломита в образцах отсевов отсутствовала, поскольку не наблюдалось смещения основного пика в область более высоких значений (примерно 1095 $см^{-1}$, характерных для этой фазы).

Таким образом, выявлена разница в свойствах испытанных образцов извести, полученных из отсевов дробления известняка и реактивного карбоната кальция в зависимости от температуры обжига и его продолжительности, что свидетельствует о влиянии примесей (кварца, глинистых минералов, соединений железа и др.).

УДК 544.478

Перспективы использования катализаторов на основе лантана в условиях процесса парциального окисления метана

Шипилов Э.А, Чучлова П.А., Попова Ю.В., канд. хим. наук, Карасева И.Н., канд. хим. наук

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Самара, Россия

E-mail: faveronak@mail.ru

Исторически сложилось, что переработка метана относится к числу наиболее значимых стратегических направлений развития химической индустрии. Благодаря ей из природного и попутного газа – ресурса, который сегодня преимущественно идет на тепловую и электрическую энергию, – удается синтезировать основные целевые продукты. Однако, как указано в источнике [1], «переработка метана как альтернативного источника продуктов нефтехимии – это в будущем та опора и точка роста, которые будут способствовать укреплению экономического суверенитета РФ» [1].

На современных производствах метан конвертируют двумя методами: либо напрямую в целевые продукты, либо в два этапа – сначала в синтез-газ, затем из него в конечные соединения [1]. В настоящее время парциальное окисление рассматривается как альтернатива паровой конверсии для получения водорода из ископаемого топлива отдаленных районах, где обычно осуществляется добыча природного газа.

Процесс каталитического парциального окисления метана осуществляется в сравнительно мягких условиях: при температуре 800-900 ºС и давлении 2.5-3.5 МПа. В качестве активных компонентов катализаторов применяют металлы 8, 9, 10 групп – Fe, Co, Ni, а также благородные металлы и карбиды переходных металлов [1].

Современные исследования демонстрируют, что механизм протекания реакции и характер образующихся продуктов в значительной степени определяются типом применяемого катализатора. Ключевое влияние оказывает природа металла и материала носителя, а также особенности их химического взаимодействия. В результате выбор конкретного катализатора селективно задает направление процесса – будь то полное или частичное окисление метана.

Среди известных катализаторов на основе благородных металлов, исследованных в литературе, приводятся в качестве примера катализаторы на основе Rh [1], которые считаются наиболее активными и стабильными по отношению к дезактивации за счет коксовых отложений. Наиболее перспективными с точки зрения экономической выгоды представляется альтернатива использования катализаторов на основе таких металлов как La, Co и Ni [2].

Исследованы образцы состава Ni/Al_2O_3 (содержание 25%), которые представляют, с одной стороны, обнадеживающие результаты, почти полную конверсию метана с селективностью CO 95% при температурах реакции выше 700°C. С другой стороны, в указанных условиях катализатор деактивируется вследствие интенсивного образования коксовых отложений. Другие значимые недостатки– спекание частиц никеля и фазовое превращение носителя. Несмотря на это, никелевые катализаторы остаются востребованными в короткоцикловых процессах парциального окисления метана благодаря высокой активности и экономической выгоде.

В настоящее время имеется большое количество публикаций, посвященных использованию каталитических систем на основе лантана, например, перовскитов состава $LaNiO_3$ легированных различными переходными и благородными металлами [2].

В литературе [3] также упоминается катализатор состава $LaNi_5$, известный своей способностью накапливать водород. Эта каталитическая система на оксиде алюминия (γ-Al_2O_3) была апробирована и оценена с точки зрения эффективности протекания реакции гидрирования CO_2 до метана (реакция Сабатье). Нанесенные частицы La-Ni/γ-Al_2O_3 (20 мас. %) проявили хорошую каталитическую активность. Конверсия CO_2 при давлении 1 атм и 300°C достигала 75%. В данной работе были подробно изучены и определены характеристики катализатора La-Ni/γ-Al_2O_3 на различных стадиях каталитического процесса (при приготовлении, активации и после реакции).

Таким образом, в настоящее время происходит активный поиск новых каталитических систем на основе лантана, как альтернативы широко используемых катализаторов на основе Ni, Co, Fe.

Литература

1. Степанов, А. А. Направления каталитической переработки метана в ценные химические продукты / А.А Степанов, А.В. Восмериков // НефтеГазоХимия.– 2024. – №3. – С.56-64.

2. Vella, L. Catalytic partial oxidation of CH_4 with nickel–lanthanum-based catalysts / L. Vella, J.A. Villoria, S. Specchia, N. Mota, et al. // Catalysis Today.– 2011. –Vol.171, №1 – P. 84–96.

3. Rivero-Mendoza D. E. An Alumina-Supported Ni-La-Based Catalyst for Producing Synthetic Natural Gas / D. E. Rivero-Mendoza, J.N.G. Stanley, J.Scott, K-F. Aguey-Zinsou // Catalysts. – 2016. – Vol. 6, № 170.P. 1-15. DOI:10.3390/catal6110170.

Секция «КОМПЬЮТЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ ПРЕПОДАВАНИЯ В ХИМИИ»

УДК 378.1

О создании массового открытого онлайн-курса «Современные образовательные технологии в химии» на платформе LMS Moodle

Абрамова А. Е. Чепрасова М. Ю., канд. хим. наук,
Функ Т. В., канд. хим. наук
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул, Россия
E-mail: anasteisha_abramova@mail.ru

В условиях современной высшей школы переход к гибридным формам обучения перестал быть вопросом технологического удобства, превратившись в стратегическую необходимость. Сложившиеся обстоятельства диктуют потребность в гибких образовательных системах, где сочетание аудиторных занятий с электронными ресурсами выступает гарантом качества знаний. Однако, цифровая трансформация сопряжена с серьезными вызовами — высокой трудоемкостью разработки контента, зачастую слабой адаптированностью традиционных учебно-методических комплексов к дистанционному формату и необходимостью форсированной компьютерной подготовки профессорско-преподавательского состава.

Дистанционное обучение по естественно-научному профилю не заменяет очное взаимодействие, а служит удобным средством для индивидуализации образовательного процесса [1, 2]. Оно позволяет реализовывать индивидуальные образовательные траектории, развивая у студентов навыки самоорганизации и мотивации. Эффективность данной модели обусловлена грамотным подбором платформы, которая не только справляется с нагрузкой массового курса, но и способствует формированию необходимых профессиональных компетенций. Инструментарий Moodle (более 20 элементов курса) помогает создавать интерактивную среду, выходящую за рамки простой «полки для лекций» [2, 3]. Важной составляющей это платформы является использование системы ролей (студент, гость, ассистент), что позволяет в рамках одного МООК работать как с профильными студентами, так и с вольными слушателями или школьниками.

LMS Moodle при разработке МООК «Современные образовательные технологии в химии» даёт возможность выстраивать сложные образовательные траектории, в том числе:

- создать структуру курса, разделяя курс на разделы (например, "Технология дифференцированного обучения", "Технология проблемного обучения" и т.д.). Это помогает слушателям курса не теряться в материале, а последовательно выстраивать путь освоения;

- элемент курса «Лекция» может содержать мультимедийные материалы и вопросы для самопроверки, размещённые по темам, а также направляет слушателя либо к углубленному изучению первоисточников, либо к повторению базовых понятий, что важно при работе с разнородной аудиторией (от школьников до студентов различных программ подготовки);

- с помощью элемента курса «Страница» можно интегрировать видеолекции, добавляя их HTML-код.

- элемент «Глоссарий» с функцией автосвязывания превращает курс в гипертекстовую сеть, где любое упоминание термина в лекции или на форуме автоматически становится ссылкой на определение, создавая целостное информационное поле;

- элемент «Тест» обеспечивает многоуровневый контроль знаний, поддерживая различные форматы вопросов — от выбора одного или нескольких вариантов до заданий на соответствие.

- совместная работа в «Wiki» способствует коллективному созданию базы данных "Ученые и их открытия";

- элемент «Форум» предоставляет площадку для обсуждения тем курса.

Благодаря интеграции с цифровой платформой Moodle Алтайского государственного университета, МООК «Современные образовательные технологии в химии» трансформируется в интерактивное образовательное пространство, в котором студент или любой слушатель последовательно изучает материал, обсуждает вопросы качественного проектирования образовательного процесса и проверяет свои знания, что способствует глубокому и осознанному усвоению материала. Ознакомиться с курсом можно на Открытом образовательном портале Алтайского государственного университета: https://public.edu.asu.ru/course/view.php?id=2438

Литература

1. Тюменова, С. И. Использование системы LMS MOODLE в дистанционном обучении общей и неорганической химии в вузе / С. И. Тюменова, Е. В. Рогалева, М. Н. Карташева // Акт. пробл. совр. обр. – 2020. – № 7(28). – С. 120-125.

2. Егорова, Л. М. Использование системы дистанционного обучения Moodle при изучении химии / Л. М. Егорова // Теория и методика электронного обучения. – 2010. – Т. 1, № 1(1). – С. 89-92.

3. Жолобова, И. С. Использование системы дистанционного обучения на платформе Moodle в учебном процессе при изучении дисциплины "Биологическая химия" / И. С. Жолобова // Аграрное образование: опыт и приоритеты развития (год педагога и наставника) : Сборник статей по материалам учебно-методической конференции, Краснодар, 27 марта – 27 2023 года. – Краснодар: Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина, 2023. – С. 137-138.

УДК 004.8

INVENTORUS: платформа с интегрированным ИИ-ассистентом для создания персонализированного аналитического отчета

Бутарев В.Е., Викулова М.А., Завгородняя Г.В.
Саратовское высшее военное инженерное училище радиационной, химической и биологической защиты имени Героя Российской Федерации, Героя Труда Российской Федерации генерал-лейтенанта И.А. Кириллова
vikulovama@yandex.ru

Стремительное развитие науки и технологий, появление искусственного интеллекта (ИИ) и нейросетей глобально изменили наш привычный мир и окружающую нас действительность навсегда. Все мы являемся свидетелями того, как стремительно цифровая, виртуальная реальность соединяется с окружающей нас действительностью. Уже сегодня никого не удивляет умная бытовая техника, пластиковые банковские карты, бытовые роботы, смартфоны, онлайн магазины, беспилотные устройства, распознавание лиц и многое другое, все это стало частью нашей повседневной реальной жизни.

Так постепенно, мягко и без особых усилий виртуальный, цифровой мир проникает, изменяет, опутывает и полностью захватывает наш мир. Вероятнее всего эти изменения будут и дальше стремительно продолжаться. Если XX век можно смело считать эпохой рождения и развития компьютера, то XXI век – это эпоха появления «думающих компьютеров», эпоха разработки искусственного интеллекта (ИИ).

Виртуальный, искусственный интеллект (ИИ) или нейросети – это копия человеческого мозга в миниатюре, а точнее это компьютерная программа, имитирующая работу человеческого мозга.

Различные компьютерные программы являются различными формами искусственного интеллекта, они способны принимать, сохранять и обрабатывать большие объемы данных, решать сложные задачи и давать готовый ответ по вашему запросу.

ИИ очень быстро учится и уже сегодня обыгрывает чемпионов мира по шашкам и шахматам, умеет выполнять большой объем работы намного быстрее и качественнее человека, а ведь это только начало. Какими темпами будет развиваться ИИ? Не победит ли он человека во всех сферах деятельности? Какими преимуществами и недостатками он обладает? Пока вопросов больше, чем точных ответов на них.

Уже сегодня разработано много платных и бесплатных сервисов для решения многих не только повседневных, но и профессиональных задач с помощью искусственного интеллекта, однако разработка «продвинутых» нейросетей идет постоянно, новые программы и приложения появляются практически каждый день, и находят практическое применение в различных

сферах человеческой деятельности, являются реальным рабочим инструментом, помогают создавать различные продукты, предоставляя возможность получения необходимой и всеобъемлющей информации практически мгновенно. Они доступны любому человеку и позволяют самостоятельно не только творить, придумывать, писать, рисовать, играть, развлекаться, но и учиться, заниматься наукой или исследованиями, главное – научиться выбирать подходящий сервис и правильно формулировать свои запросы.

В 2025 году появилась инновационная российская разработка – INVENTORUS – интеллектуальная аналитическая платформа, со своей структурированной и проверенной базой данных, для студентов, ученых и инноваторов.

Цель разработки – ускорение и оптимизация процесса поиска и анализа мировой научно-технической информации.

Платформа INVENTORUS дает возможность:

- Обзора и быстрого поиска, анализа большой и проверенной базы данных публикаций и патентов;
- Построения обзорных и сравнительных отчётов по разным странам и отдельным научным областям.
- Загрузки статей, патентов, отчётов;
- Работы с документами: уточняя содержание, получая выжимки, извлекая ключевые фрагменты, формируя таблицы и списки фактов.
- Мониторинга по авторам, организациям, ключевым словам и тематикам;
- Регулярной рассылки обновлений.

В платформу INVENTORUS интегрирован интеллектуальный персональный помощник – ассистент «Nikola». *Его* назначение:

- единое окно доступа к структурированной и проверенной мировой базе научно-технической информации (НТИ);
- интерактивная поддержка на всех этапах работы;
- перевод сложных научных терминов с 42 языков;
- анализ и переработка больших объемов научной информации в режиме Copilot;
- подготовка литературных и библиографических обзоров;
- быстрое получение полноценного аналитического отчета;
- векторный поиск и анализ не только ключевых слов, но и смысла текста;
-отслеживание новых патентов и публикаций;
- составление ИИ-резюме по содержанию документа.
- формирование вашего личного цифрового резюме (не требует постоянной актуализации, система автоматически добавляет все ваши новые работы в список достижений).

База данных платформы INVENTORUS:

- проверенные и структурированные научно-технические данные InventoCore;

- более пятисот миллионов документов, в основном публикации журналов РИНЦ, имеющие международный статус (80% базы данных составляют документы естественно-научных и химических дисциплин, остальное – исследования гуманитарных дисциплин).

Принципиальное отличие платформы INVENTORUS от универсальных, типичных LLM систем (ChatGPT или DeepSeek): в подходе к источникам данных.

- Системы LLM используют из интернета весь массив баз данных открытой и доступной информации, которая часто является и непроверенной, и недостоверной.

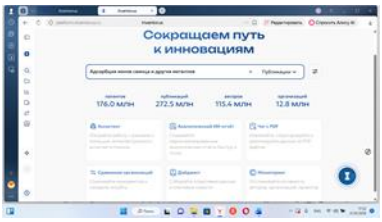
- Платформа INVENTORUS использует только проверенные источники информации и базы данных.

Практическая работа **любого исследования** на платформе INVENTORUS: начинается с регистрации по адресу: https://platform.inventorus.ru/

Шесть шагов на пути от идеи до выбора конкретного технологического решения:

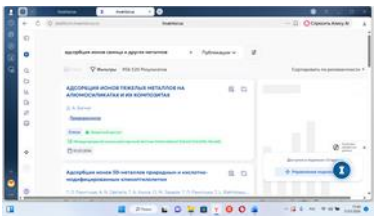
1 шаг: Семантический поиск

Выбор темы исследования. Поиск общих сведений.



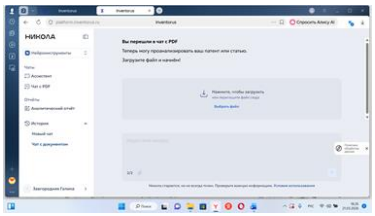
2 шаг: Векторный и структурированный поиск

Выделение научной проблемы и дополнение коллекции узкоспециализированными статьями и патентами



3 шаг: Чат с PDF

Детальное ознакомление с текстами документов при помощи ИИ-резюме и чата с PDF

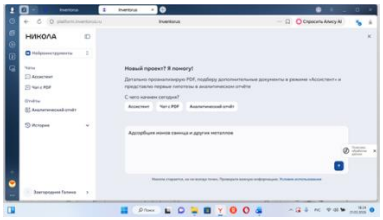


4 шаг: Настройка тематического дайджеста

Настройка тематического дайджеста для облегчения наблюдения за появлением новых публикаций по выбранным темам

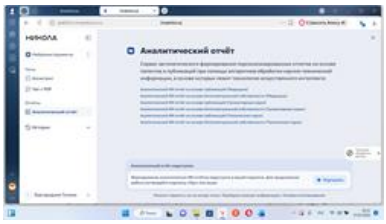
5шаг: Мониторинг авторских профилей

Выделение из публикаций наиболее компетентных авторов и изучение их профилей, настройка мониторинга авторских профилей на предмет появления новых работ во время работы



6 шаг: Аналитический ИИ-отчёт

Подготовка аналитических отчётов по публикациям и патентам, выявление основных трендов и технологических решений



ВЫВОДЫ:

- Необходимо четкое осознание неизбежности происходящих перемен и реальных вызовов цифровой, виртуальной действительности;
- Необходимо готовить и учить человека к жизни во все более цифровой среде, как личной, так и профессиональной;
- Передовая, перспективная, интеллектуальная аналитическая платформа INVENTORUS – может быть своевременно интегрирована в процесс обучения в качестве рабочего инструмента, как преподавателям, так и студентам.

УДК 547.596:372.854:372.893

Метапредметные связи при изучении химии и истории в условиях средней школы

Лысенко А. Д., Пшеничная В. Н., Резник В. И.,
Яковишин Л. А., д-р хим. наук, доц.
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»,
Севастополь, Россия
E-mail: anyto4ka20@mail.ru

Реализация ФГОС в современных условиях предусматривает не только передачу информации по тому или иному предмету, но и формирование у обучающихся целостной картины мира через установление взаимосвязи между различными научными дисциплинами. При этом современный учебно-воспитательный процесс должен быть организован в значительной интеграции естественнонаучных и гуманитарных дисциплин [1].

Однако на практике уроки химии обычно сводятся к рассмотрению учебного материала только в рамках естественнонаучной картины, как правило, без привлечения культурного и исторического контекста. В связи с этим предлагаем использовать тематику, связанную с эфирными маслами, для эффективной интеграции химических и исторических сведений в структуру уроков с целью развития универсальных учебных действий. Это существенно разнообразит как уроки химии, так и истории.

При изучении истории и химии имеется множество точек соприкосновения учебной информации. Например, знаменитый древнеегипетский папирус Эберса содержит сведения и об эфироносных растениях, таких как мята, анис и др. На уроках истории и химии учащимся можно продемонстрировать образцы эфирных масел и показать выделение какого-либо эфирного масла методом перегонки с водой.

При изучении органической химии на примере эфирных масел показывают присутствие в их составе различных классов органической соединений. Химические сведения иллюстрируют историческими данными.

Литература

1. Казакова, М. С. Интеграция предметов естественнонаучного и гуманитарного циклов в условиях современной школы как способ формирования информационной компетенции / М. С. Казакова // Концепт. – 2014. – № S19. – 14740.

УДК 37.047

Повышение мотивации к изучению химии и биологии в 8 классе в рамках внеучебной деятельности

Малых Л.С., Голуб Е.Е., Шишигин А.С., канд. биол. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет», Пермь, Россия
E-mail: malihlada@mail.ru

Учебная мотивация представляет собой интегративную структуру, основанную на совокупности познавательных, социальных и личностных мотивов. Повышение учебной мотивации школьников напрямую связано с активным вовлечением в познавательную деятельность и развитием системного мышления, что достигается благодаря интеграции знаний различных предметов [1]. Множество научных работ посвящено исследованию интеграции в образовании, охватывая ее методологию, влияние на мировоззрение учащихся, роль в личностно-ориентированном обучении, а также возможности обогащения естественнонаучного образования и проектирования учебных программ [2].

В курсе изучения химии и биологии в 8-9 классах наблюдается снижение заинтересованности предметом, снижение мотивации к их изучению. Причиной данного спада является недостаточное количество времени на полноценную практическую деятельность, как по химии, так и по биологии. Исходя из этого, нами была поставлена цель: разработка интегрированного курса по химии и биологии в рамках внеурочной деятельности, направленного на повышение и сохранение мотивации к изучению предметов естественнонаучного цикла.

Для исследования нами была выбрана параллель 8-х классов МАОУ «СОШ №114» г. Перми. Первоначально был проведен опрос на наличие мотивации к изучению химии и биологии, а впоследствии, проанализировав результаты опроса, параллель была поделена на 2 группы учащихся: сильно мотивированные и слабо мотивированные.

Для определения мотивации мы использовали три шкалы опросников: типология мотивов учения «Лесенка побуждений» (А.И. Божович, И.К. Маркова) [3]; шкала академической мотивации (разработана Т.О. Гордеевой, О.А. Сычевым и Е.Н. Осиным на основе Шкалы академической мотивации Валлеранда) [4]; методика диагностики направленности учебной мотивации (по Дубовицкой Т.Д.) [5]. Первая шкала представляет собой 8 карточек с разными мотивами. Четыре карточки соответствуют познавательным мотивам, а остальные четыре карточки соответствуют социальным мотивам. Вторая шкала представляет собой 20 вопросов, определяющих направленность и уровень развития внутренней мотивации учебной деятельности при обучении в различных творческих объединениях.

Третья шкала представляла собой набор из 28 вопросов, определяющих тип мотивации. Рассматриваются такие типы мотивации как познавательная мотивация, мотивация достижения, мотивация саморазвития, мотивация самоуважения, интроецированная мотивация, экстернальная мотивация, амотивация.

В опросах участвовало 40 учащихся. По результатам трех шкал опросников, при усреднении данных было выявлено, что 35% учащихся имеют в приоритете социальные мотивы, 32% – познавательные мотивы и 33% имеют одинаковое соотношение социальных и познавательных мотивов. Из всех опрошенных учащихся 70 % имеют внутреннюю мотивацию, из которых 32% – сильную и 38% – среднюю мотивацию. Из всех полученных ответов 21% учащихся (респондентов) отмечают познавательную мотивацию, 18% – мотивацию достижений, 22% – мотивацию саморазвития, 14% – мотивацию самоуважения, 13% – интроецированную мотивацию, 10% – экстернальную мотивацию и лишь у 3% отмечается амотивация.

Проанализировав результаты опросов на мотивацию, нами была замечена тенденция снижения уровня заинтересованности к занятиям по химии и биологии к середине года. Для того, чтобы повысить и сохранить мотивацию к изучению предметов естественнонаучного цикла, нами был разработан курс внеучебной деятельности, включающий в себя 30 академических часов (9 теоретических; 21 практических). Слабо мотивированная группа учащихся посещала занятия внеучебной деятельности по химии и биологии два раза в неделю. Сильно мотивированная группа учащихся посещала только уроки по расписанию.

Разработка курса. Курс внеучебной деятельности состоял из 30 часов, и был рассчитан на 15 недель. Он включал в себя занятия по химии и биологии (см. табл.1). На занятиях учащиеся выполняли лабораторные работы по химии и биологии. Школьники изучали жесткость воды, выращивали кристаллы из соли и сахара, на живых примерах рассматривали строение позвоночных животных и влияние питания на их жизнь. Смогли применить на практике теоретические знания по химическим свойствам разных классов веществ и внутреннему строению разных классов позвоночных животных.

Самыми интересными темами для детей оказались «Химия цветных реакций», «Аскорбиновая кислота в продуктах питания», «Грибы и грибоподобные организмы» и «Регуляция жизнедеятельности, размножение и развитие». Тема «Химия цветных реакций» включала в себя 8 опытов. Учащиеся учились избавляться от пятен йода, обесцвечивать зеленку, менять цвет молока, растить осьминога из глюконата кальция, получать медь, добывать дым без огня и делать химического змея. В теме «Аскорбиновая кислота в продуктах питания» рассматривался анализ содержания витамина С в соках разных производителей методом

титрования. При изучении грибов рассматривали строение плесневых грибов на продуктах питания под микроскопом. Тема «Регуляция жизнедеятельности, размножение и развитие» включала себя рассмотрение готовых препаратов эмбрионов под микроскопом, изучение строения яйцеклеток птиц.

Таблица 1. Тематическое планирование курса

№ п/п	Тема урока	Количество часов	
		теория	практика
1	Введение в курс	1	–
2	Моделирование строения атомов	–	1
3	Вода и растворы	–	1
4	Кристаллы из солей и сахара	–	2
5	Дисперсные системы	–	1
6	Адсорбция растворов	–	1
7	Аскорбиновая кислота в продуктах питания	1	2
8	Химия цветных реакций	1	2
9	Грибы и грибоподобные организмы	1	2
10	Строение животной и растительной клетки	–	1
11	Строение беспозвоночных и позвоночных животных	1	3
12	Влияние питания и транспорт веществ	1	3
13	Опорно-двигательный аппарат	1	1
14	Регуляция жизнедеятельности, размножение и развитие	1	1
15	Подведение итогов	1	–
Всего:		**9**	**21**

По окончанию курса нами были проведены опросы на наличие и мотивы мотивации к изучению предметов, по методикам, которые использовались при входном опросве. По результатам было выявлено, что 37% учащихся имеют в приоритете социальные мотивы, 34% – познавательные мотивы и 35% – одинаковое соотношение социальных и познавательных мотивов (рис 1).

Из всех опрошенных 81 % учащихся имеют внутреннюю мотивацию, из которых 50% – сильную мотивацию и 30% – среднюю мотивацию. Из 100% полученных ответов 31% учащихся отмечают познавательную мотивацию, 20% – мотивацию достижений, 26% – мотивацию саморазвития, 14% – мотивацию самоуважения, 15% – интроецированную мотивацию, 8% – экстернальную мотивацию.

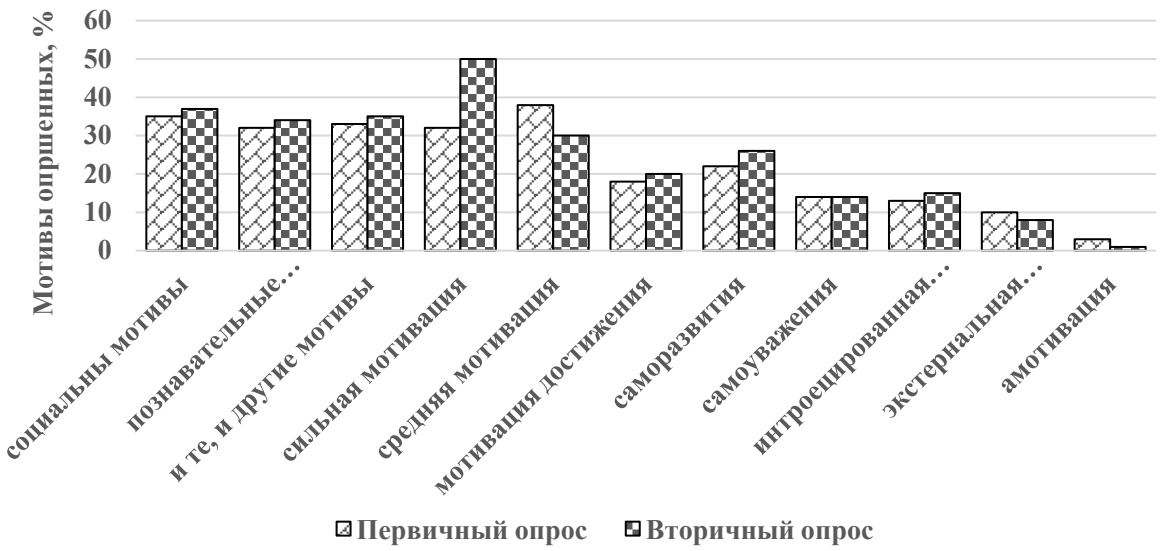


Рис. 1. Опросы на мотивацию, %

Таким образом, проанализировав результаты опросов можно сделать вывод, что цель работы была достигнута. Увеличился процент учащихся имеющих в приоритете социальные мотивы, так же увеличился процент имеющих познавательные мотивы. Значительно увеличилось количество учащихся с сильной внутренней мотивацией и уменьшился со средней мотивацией. Количество учащихся с мотивацией самоуважения не изменилось, однако уменьшилось количество детей с амотивацией.

Разработанный нами интегрированный курс внеучебной деятельности по химии и биологии, рассчитанный на учащихся 8-х классов, повышает мотивацию обучающихся к изучению предметов естественнонаучного цикла. В дальнейшем планируется продолжить внеучебную деятельность, разработать курс, рассчитанный на обучающихся 9-х классов и провести апробацию в следующем году.

Литература

1. Дюжева О.А. Педагогические условия формирования мотивации школьников автореф. дис. …канд. биол. наук: 13.00.01 / Дюжева Ольга Александровна. – Кострома, 2010. – 24 с.

2. Смелова В.Г. Педагогические условия формирования мотивации школьников автореф. дис. …канд. биол. наук: 13.00.01 / Смелова Валентина Генадьевна. – Москва, 2009. – 26 с.

3. Божович А.И. Типология мотивов учения «Лесенка побуждений» / А.И. Божович, И.К. Маркова, Н.П. Фетискин и др. // Социально-психологическая диагностика развития личности и малых групп. – М. – 2018. – с.164–165.

4. Гордеева Т.О. Опросник «Шкалы академической мотивации» / Т.О. Гордеева, О.А. Сычев, Е.Н. Осин // Психологический журнал. – 2014. – Т. 35. – №. 4. – С. 96-107.

5. Дубовицкая Т. Д. Методика диагностики направленности учебной мотивации / Т.Д. Дубовицкая //Психологическая наука и образование. – 2002. – Т. 7. – №. 2. – С. 42-45.

УДК 372.854

Использование знаний о химическом составе стоматологических препаратов и материалов на уроках химии в общеобразовательных организациях

Назарова Ю. Д.[1], Козлова Т.Л.[2]
[1]ГБОУ «Гимназия № 18 городского округа Донецк», Донецк, Россия
[2]ГБОУ «Школа № 64 городского округа Донецк», Донецк, Россия
E-mail: tlk68@mail.ru

Стоматологическая помощь занимает центральное место в поддержании здоровья общества, предупреждении хронических недугов и улучшении качества жизни людей. Уровень её доступности и качество напрямую отражаются на состоянии здоровья нации [2]. Важно вести просветительскую работу о необходимости регулярных визитов к стоматологу среди всех возрастных категорий, однако наиболее результативным, по нашему мнению, является воспитание осознанного отношения к собственному здоровью через школьные дисциплины.

Формирование такого отношения у учащихся происходит в рамках школьных предметов, например, химии. Формирование химической грамотности населения осуществляется преимущественно в школьном возрасте в процессе систематизированной учебной деятельности, которая может быть реализована путем использования:

- урочной и внеурочной деятельности – использования на уроках разработанных информационных материалов, ведение факультативных курсов, проведение просветительских мероприятий и т.п.;
- ситуационных задач – обучения решению жизненных задач с помощью предметных знаний;
- проектов на метапредметной основе – например, исследовательских проектов, посвящённых получению или исследованию новых материалов, лекарственных препаратов;
- цифровые средства обучения – использования интерактивных учебников, программ моделирования, виртуальных лабораторий, помогающих визуализировать химические процессы, медицинские манипуляции, бытовые процессы и проводить опыты в безопасной среде [1].

В рамках исследования возможностей использования знаний о составе и функциях медицинских материалов в курсе химии была создана программа факультатива «Медицинская химия». Автор принимал непосредственное участие в разработке раздела «Химия и стоматология», подготовил образовательные и иллюстративные материалы, подобрал видеоматериалы из открытых источников и сформировал методическое сопровождение для этого раздела.

В ходе работы были изучены различные вещества, применяемые в стоматологии: цементы, пасты, прокладки, амальгамы, нанокомпозиты, а также:

- простые вещества (никель, ртуть, галлий, медь, серебро, золото, платина, ниобий, тантал, титан и их сплавы, алмазы);
- оксиды (магния, бора, алюминия, циркония, цинка, углерода, кремния, мышьяка, азота, хлора, олова, ниобия, тантала, хрома, железа);
- пероксид водорода;
- основания и кислоты: гидроксиды калия, кальция, магния, аммиак, ортофосфорная, азотная, соляная и борная кислоты;
- соли (галогениды, сульфаты, нитраты, фосфаты, карбонаты, силикаты, бораты) [3-5].

Разработанные методические материалы активно используются в школе автора для пропаганды здорового образа жизни. Их применение на уроках и во внеурочной деятельности способствует росту познавательного интереса у школьников и помогает связать теоретические знания с практическими аспектами. Исследование показало особую актуальность этих материалов для учащихся 9-х и 11-х классов. В этом возрасте у школьников уже сформировано понимание химических процессов и веществ, что позволяет им осознанно применять химические знания для осмысления материальной основы окружающего мира и собственного организма.

Литература

1. Лахтин, А. Ю. Основные подходы к сохранению здоровья учащихся // Мир науки, культуры, образования. – 2016. – №2 (57). URL: https://cyberleninka.ru/article/n/osnovnye-podhody-k-sohraneniyu-zdorovya-uchaschihsya (дата обращения: 04.02.2026).

2. Пропедевтика стоматологических заболеваний : учебник / О. О. Янушевич, Э. А. Базикян, А. А. Чунихин [и др.] ; под ред. О. О. Янушевича, Э. А. Базикяна. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2023. – 800 с.

3. Стоматологическое материаловедение : учебник / Э. С. Каливраджиян, Е. А. Брагин, И. П. Рыжова [и др.]. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2023. – 556 с.

4. Современные материалы в терапевтической стоматологии : учебное пособие / Ю.В. Мандра, А.Ю. Котикова, М.И. Власова [и др.] ; под общ. ред. д-ра мед. наук, проф. Ю.В. Мандра ; М-во здравоохранения РФ, Урал. гос. мед. ун-т. – Екатеринбург : УГМУ, 2024. – 184 с.

5. Таганович, А. Д. Биологическая химия в стоматологии : учебное пособие / А. Д. Таганович, Е. А. Девина. – Минск : Новое знание, 2022. – 540 с.

Научное издание

Материалы
X Международной научной конференции студентов,
аспирантов и молодых ученых
«ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОСТИ»

19-21 мая 2026 года
Донецк

Адрес оргкомитета:
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,
ул. Университетская, 24. г. Донецк, 283001
chemconference_dongu@mail.ru