МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XXII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

22–25 апреля 2025 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 2. Chemistry

Abstracts
XXII International Conference of students, graduate students
and young scientists

April 22–25, 2025

Национальный исследовательский Томский государственный университет

FIRMITAS · UTILITAS · VENUSTAS ТГАСУ

ТОМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ТУСУР TUSUR UNIVERSITY
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Томск 2025

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0
П27

П27 **Перспективы развития фундаментальных наук** : сборник трудов XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 22–25 апреля 2025 г.) : в 7 томах. Том 2. Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2025. – 350 с.

ISBN 978-5-4387-1257-2 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1255-8

Сборник содержит труды участников XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», представленные на секции «Химия».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей, специализирующихся в области синтеза и изучения свойств функциональных материалов, физико-химических методов исследования материалов, наноматериалов, экологии, органического синтеза, а также катализа и нефтехимии.

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0

Редакционная коллегия
И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;
С.А. Поробова.

ISBN 978-5-4387-1257-2 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1255-8

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2025

Магистратура
Института
«Умные материалы
и технологии»

Национальный
исследовательский
Томский государственный
университет

Молекулярная Инженерия

Биотехнологии

19.04.01



15! бюджетных мест

Междисциплинарная программа на стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины

научные направления

молекулярная инженерия

основное направление

- Химия биологически активных соединений
- Молекулярный дизайн
- Биоинформатика
- Технологии разработки и контроля качества фармпрепаратов
- Ресурсоориентированность в биотехнологии
- Иммунологическая детекция
- Химия природного сырья
- Фармацевтическая химия
- Клеточные технологии
- Хроматография и масс-спектрометрия органических соединений
- Биотехнологии и инженерия
- Лабораторная диагностика

уникальность

Образовательная программа обеспечивает формирование прикладных компетенций, охватывающих ***полный цикл жизни продукта***: от доклинических испытаний и разработки технологического регламента до сертификации, маркетинга и организации малотоннажного производства.

молекулярная наука и инженерия

молекулярная структура — физические свойства — характеристики материалов — производство — функции

молекулярная наука — инженерия

освоение полного цикла получения продукта

научные и промышленные партнеры/работодатели

Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук · Skoltech · ЦКП ККККП Институт цитологии РАН · СФНЦА РАН · АГРОБИОТЕК · ИМСО · Органика · BIOCAD · Solagift · Университет Сириус · ЭФКО · MARS · Торфопродукт · ИХТЦ · ФАРМАСИНТЕЗ · DNS Фармстандарт · RENEWAL · KAZAKHMYS · VECTOR BEST · Угличская биофабрика · avgust crop protection · Спбниивс

диплом
по направлению
биотехнологии, 19.04.01

научные и производственные практики
На площадках партнеров программы

обучение по тематикам научных и промышленных партнеров
ТНИМЦ, БГМУ, АО «Органика», Солагифт, ПИШ «Агробиотек»
Сотрудники партнеров участвуют в постановке научной задачи, со-руководстве магистрами, предоставлении исследовательской инфраструктуры для проведения научной работы

международные специалисты
Зарубежные и российские преподаватели

диплом международного уровня

работа с новыми технологиями

срок
обучения
2 года

форма обучения
очная
Кампусы ТГУ, СибГМУ, ТНИМЦ, Передовой инженерной школы АгроБиоТек

особые условия поступления
Для участников олимпиад «Я — профессионал», «Магистр ТГУ», «Химия биотехнологий»

междисциплинарные знания
На стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины

освоение полного цикла получения продукта
Синтез-исследование, доклинические исследования, сертификация, маркетинг

компетенции
По проведению доклинических испытаний, разработке технологического регламента, сертификации, маркетингу и малотоннажному производству продукта

индивидуальное академическое сопровождение
Выбор профессионального трека (темы научной работы), дисциплины по выбору

программы академической мобильности

Томский государственный университет · SM&T Smart Materials & Technologies Institute · АГРОБИОТЕК



доп. баллы
при участии в олимпиаде «Химия Биотехнологий»

подробности на сайте:

участие бесплатное · **задания на русском языке** · **проходит ежегодно в мае**



Руководитель магистерской программы

Курзина Ирина Александровна

д.ф-м.н., доцент, зав. кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии ХФ ТГУ, зам. заведующего лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия.

цель программы —
подготовка специалистов по молекулярной и клеточной инженерии, способных осуществлять профессиональную *деятельность по проектированию и тестированию химических и биологических свойств молекул* с целью создания более совершенных материалов, систем и процессов для биомедицины.

Томский государственный университет · SM&T Smart Materials & Technologies Institute · АГРОБИОТЕК

там, где наука обретает форму

контакты

Программа магистратуры:
@ smti@mail.tsu.ru
smti.tsu.ru/msc
@smti_tsu
@smti_tsubot
+7 (382) 278 56 71

Кафедра природных соединений, фармацевтической и медицинской химии
medchemistry.tsu.ru
@kafedra_hf



направление
подготовки
Биотехнологии, 19.04.01

подразделение
Институт «Умные материалы и технологии»

уровень
подготовки
Магистратура

вступительные испытания
собеседование

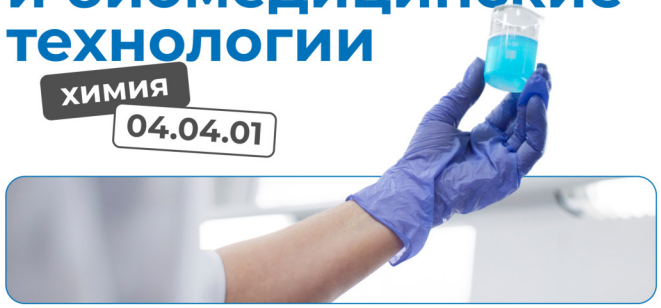
бюджетных мест в 2025 году
15 мест

Программа специализированного высшего образования, *Химический факультет*

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Трансляционные химические и биомедицинские технологии

химия
04.04.01



Томский государственный университет совместно с Томским национальным исследовательским медицинским центром и Башкирским государственным медицинским университетом

ключевые направления

Разработка материалов для регенеративной медицины

Биотехнологии

Физико-химический анализ

Онкологические исследования

Иммунология и клеточные технологии

Контроль качества

Фармацевтическая химия

Химия природного сырья

Кардиологические исследования

цель программы —
подготовка высококвалифицированного магистра химии, способного осуществлять самостоятельную профессиональную деятельность в научно-исследовательских, научно-производственных учреждениях, подразделениях опытно-производственных и промышленных предприятий, решая сложные задачи интеллектуального *анализа с использованием химических, биохимических и биомедицинских данных*

доп. баллы
при участии в олимпиаде «Химия Биотехнологий»

участие бесплатное

задания на русском языке

проходит ежегодно в мае



подробности на сайте:

уникальность программы

междисциплинарность научных исследований

смешанный формат обучения



освоение полного цикла получения продукта

научные и промышленные партнеры/работодатели

Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук · Skoltech · ЦКП ККНП Институт цитологии РАН · Сфинкс РАН · АГРОБИОТЕК · МЕКО · Органика · BIOCAD · Solagift · Университет Сириус · ЭФКО · MARS · Торфопродукт · ИХТЦ · ФАРМАСИНТЕЗ · DNS Фармстандарт · RENEWAL · KAZAKHMYS · VECTOR BEST · Угличская биофабрика · avgust crop protection · СПбНИИВС

диплом по направлению
химия, 04.04.01

научные и производственные практики
На производственных и лабораторных площадях партнеров

обучение по тематикам научных и промышленных партнеров
ТНИМЦ, БГМУ, АО «Органика», Солагифт, ПИШ «Агробиотек»
Сотрудники партнеров участвуют в постановке научной задачи, со-руководстве магистрами, предоставлении исследовательской инфраструктуры для проведения научной работы

международные специалисты
Зарубежные и российские преподаватели

работа с новыми технологиями

Обучение на базе научных центров
ТГУ, Томского НИМЦ, университетов Гейдельберга и Мюнстера (Германия)

срок обучения
2 года

форма обучения
смешанный формат

диплом международного уровня

особые условия поступления
Для участников олимпиад «Я — профессионал», «Магистр ТГУ», «Химия биотехнологий»

междисциплинарные знания
На стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины

освоение полного цикла получения продукта
Синтез-исследование, доклинические исследования, сертификация, маркетинг

компетенции
По проведению доклинических испытаний, разработке технологического регламента, сертификации, маркетингу и малотоннажному производству продукта

индивидуальное академическое сопровождение

программы академической мобильности

льготные условия поступления в вузы-партнеры
Скидки на обучение за рубежом

Национальный исследовательский Томский государственный университет · АГРОБИОТЕК



Руководитель программы

Курзина Ирина Александровна
д.ф-м.н., доцент, зав. кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии ХФ ТГУ, зам. заведующего лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ

Соруководитель программы



Кжышковска Юлия Георгиевна
д.б.н., профессор, кафедра природных соединений, фармацевтической и медицинской химии ХФ ТГУ, зав. лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ
Университет Гейдельберга, Медицинский факультет, зав. отделом Врожденного Иммунитета и Иммунологической Толерантности Института Трансфузионной Медицины и Иммунологии, Маннгейм, Германия



Чердынцева Надежда Викторовна
д.б.н., профессор, член-корреспондент РАН, Заслуженный деятель науки РФ, ведущий научный сотрудник лаборатории трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины Томского Государственного Университета, руководитель научного направления, врио заместителя директора НИИ онкологии Томского НИМЦ по научной работе, заведующий лабораторией молекулярной онкологии и иммунологии НИИ онкологии Томского НИМЦ



Чурина Елена Георгиевна
д.м.н., профессор, кафедра природных соединений, фармацевтической и медицинской химии ХФ ТГУ, врач иммунолог-аллерголог, профессор кафедры патофизиологии СибГМУ, член российской ассоциации аллергологов и клинических иммунологов, Томск, Россия



Бакибаев Абдигали Абдиманапович
д.х.н., профессор, кафедра органической химии, ведущий научный сотрудник, лаборатория органического синтеза ХФ ТГУ



Хлебников Андрей Иванович
д.х.н., профессор, кафедра природных соединений, фармацевтической и медицинской химии ХФ ТГУ, профессор, научно-образовательный центр Н.М.Кижнера (ИШНПТ), НИ ТПУ



Национальный исследовательский Томский государственный университет · АГРОБИОТЕК

там, где наука обретает форму

контакты

Трансляционные химические и биомедицинские технологии
chembiomed.tsu.ru
@chembiomed

Кафедра природных соединений, фармацевтической и медицинской химии
medchemistry.tsu.ru
@kafedra_hf

Менеджер программы
Шейченко Ангелина
shey4enko@mail.ru
+7 (913) 106-31-58



бюджетных мест в 2025 году
20 мест

вступительные испытания
экзамен по химии, собеседование

Specialized Higher Education of the Smart Materials & Technologies Institute

National Research Tomsk State University, Russian Federation

Molecular Engineering

chemistry
04.04.01





add. qualifying
innovation technologies
27.04.05

Education program implemented ***in English***

scientific directions

Molecular Engineering

main direction

- **Chemistry of biologically active compounds**
- **Molecular Design**
- **Cellular and genomic Technologies**
- **Chromatography and Mass spectrometry of organic compounds**
- **Chemistry of natural raw materials**
- **Pharmaceutical Chemistry**
- **Biotechnology and Engineering**
- **Resource orientation in Biotechnology**

uniqueness

The educational program ensures the formation of applied competencies covering ***the full life cycle of a product***: from preclinical testing and development of technological regulations to certification, marketing and organization of small-scale production.

Molecular Science & Engineering

molecular structure → physical properties → properties of materials → manufacturing → functions

molecular science — **engineering**

mastering the full cycle of production

scientific and industrial partners/employers

Skoltech · ЦКП ККИП Институт цитологии РАН · Сфинкс РАН · АГРОБИОТЕК · ОРГАНИКА · BIOCAD · Solagift · Университет Сириус · ЭФКО · MARS · Торфопродукт · ИХТЦ · ФАРМАСИНТЕЗ · Фармстандарт · RENEWAL · KAZAKHMYS · VECTOR BEST · Уличская биофабрика · avgust crop protection · СПБНИИВС

diploma in the field
chemistry & innovation tech.

scientific & industrial practices
At the sites of the program partners

training on the topics of scientific & industrial partners
Tomsk National Research Medical Center, BSMU, JSC «Organika», Solagift, Advanced Engineering School «Agrobiotek»
Partners' employees participate in setting the research task, co-supervising masters students, and providing research infrastructure for conducting research work.

international specialists
Foreign and Russian tutors

international level diploma

working with new technologies

term of study
2 years

form of study
full-time
Campuses of TSU, Siberian State Medical University, Tomsk National Research Medical Center, AgroBioTek Advanced Engineering School

special admission conditions
For participants of the Olympiads «I am a professional», «Master of TSU», «Chemistry of biotechnology»

interdisciplinary knowledge
At the intersection of chemistry, biology, pharmacology, cellular and molecular biomedicine

mastering the full cycle of production
Synthesis research, preclinical studies, certification, marketing

competencies
On conducting preclinical trials, developing technological regulations, certification, marketing and small-scale production of the product

individual academic support
Choice of professional track (topic of scientific work), elective discipline

academic mobility programs

Tomsk State University · SM&T Smart Materials & Technologies Institute · АГРОБИОТЕК



extra points

when participating in the Olympiad «Chemistry of Biotechnology»

free participation · **tasks in English language** · **annually in May**

details on the website:



Head of the educational program

Irina Aleksandrovna Kurzina

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry, TSU Chemical Faculty, Deputy Head of the Laboratory of Translational Cellular and Molecular Biomedicine, NR TSU, Tomsk, Russia

the goal of the program is

training of molecular engineers who are capable of performing professional activities in ***designing and testing the properties of molecules in order to create*** better materials, systems and processes to perform specific functions

Tomsk State University · SM&T Smart Materials & Technologies Institute · АГРОБИОТЕК

where science takes shape

contacts

Institute contacts:
@ smti@mail.tsu.ru
smti.tsu.ru/msc
@smti_tsu
@smti_tsubot
+7 (382) 278 56 71

Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry
medchemistry.tsu.ru
@kafedra_hf



direction of training
chemistry, 04.04.01

scientific department
Smart Materials and Technologies Institute

additional qualification
innovation technologies, 27.04.05

entrance examinations
interview

tuition fees
~ 363 000₽

Национальный исследовательский
Томский государственный университет

Магистратура/ Специализированное высшее образование



по направлению Химия 04.04.01

Поступление на обучение по программам специализированного высшего образования **возможно с дипломом** как бакалавра, так и **специалиста**

Фундаментальная и прикладная химия веществ и материалов

Fundamental and Applied Chemistry of Substances and Materials

15 бюджетных мест

2 года обучения



Решение комплексных задач, связанных с синтезом и исследованием свойств веществ и материалов различного назначения с использованием фундаментальных химических знаний.

Для выпускников бакалавриата

Укрепление научных знаний

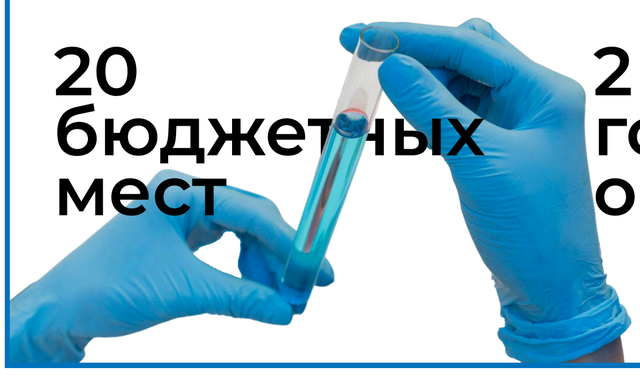
Программа магистратуры

Трансляционные химические и биомедицинские технологии

Translational Chemical and Biomedical Technologies

20 бюджетных мест

2 года обучения



Междисциплинарная программа на стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины. Студенты получают компетенции в области проведения полного цикла исследований и разработок по внедрению продукта биомедицинского назначения на рынок (синтез, исследование, преклинические исследования, сертификация, маркетинг).

Научные темы от промпартнеров

Смешанный формат обучения

Стажировки в ведущих научных центрах

Специализированное высшее образование

Цифровая химия

Digital Chemistry

13 бюджетных мест

2 года обучения



Подготовка специалистов в области математического моделирования и инженерного анализа, способных создавать молекулы новых веществ, процессы их синтеза, разрабатывать новое оборудование и моделировать целые производства.
Это позволяет значительно сократить время и финансовые затраты на новые разработки.
На выходе магистры будут обладать широким спектром знаний и компетенций в области химии, технологии и применения современных цифровых решений.

Проектирование и инжиниринг

Молекулярное моделирование

Химическое программирование

Специализированное высшее образование

Химический факультет — старейший профильный факультет в Сибири.
Мы более 130 лет готовим высококлассных химиков и инженеров для химической промышленности, нефтехимии и металлургии, специалистов и руководителей российских и международных компаний, госкорпораций, преподавателей вузов и научно-исследовательских центров.

Национальный исследовательский **Томский государственный университет**

подробная информация на сайте: **chem.tsu.ru**

Тел.: +7 (3822) 42-39-44
E-mail: dekanat@chem.tsu.ru

Химия современных материалов и технологий

Chemistry of Modern Materials and Technologies



12 бюджетных мест

1 год обучения

Подготовка химика-исследователя, способного вести самостоятельную профессиональную деятельность в научно-исследовательских и научно-производственных учреждениях, начать преподавательскую карьеру, а также на предприятиях химической, нефтехимической, фармацевтической и других смежных отраслях промышленности.

Ускоренная подготовка

Гибридный формат обучения

Исследователь/ руководитель

Специализированное высшее образование

Methods of Studying Substances, Materials, Natural and Technological Objects



Методы исследования веществ, материалов, природных и технологических объектов

2 года обучения

на англ. языке

Стоимость обучения — 426.000 ₽/год

Междисциплинарная программа, направленная на получение компетенций в области исследования веществ, материалов, природных и технологических объектов с применением современных физико-химических и биологических методов.

Методы анализа органических и неорганических веществ, Биохимические методы исследования, Методы исследования структуры и свойств материалов

Международная команда

Гибридный формат обучения

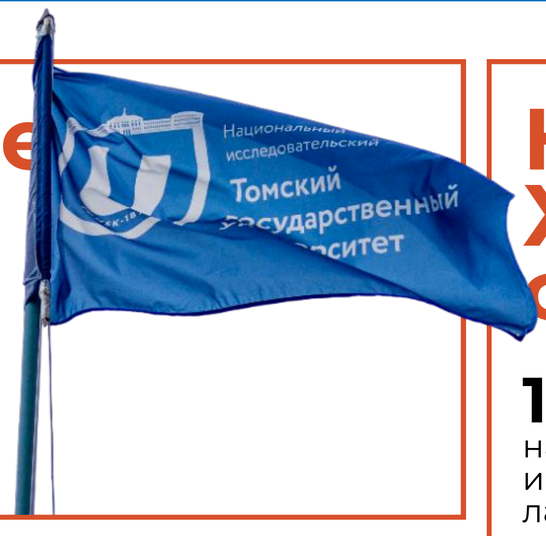
Исследователь/ преподаватель

Академический путь зарубежом

Специализированное высшее образование

Вступительные испытания

- Химия
  Экзамен по профилю
- Собеседование



Поступление без экзаменов

Олимпиада «Химия биотехнологий»

Олимпиада «Магистр ТГУ»

Наука Химического факультета

В цифрах

15 научно-исследовательских лабораторий

1 инжиниринговый химико-технологический центр

510млн ₽ объем НИР за 2024

6 кафедр

2 центра коллективного пользования

250+ научных сотрудников

450+ студентов

4 научно-образовательных центра

50+ промышленных и научных партнеров

650+ научных статей, 50% из них Q1 и Q2

Ключевые промышленные и научные партнеры:

подробная информация на сайте: **chem.tsu.ru**

Тел.: +7 (3822) 42-39-44
E-mail: dekanat@chem.tsu.ru

Национальный исследовательский **Томский государственный университет**

СОДЕРЖАНИЕ

Использование нестационарного состояния катализатора для управления активностью и селективностью реакций
С.И. Решетников…….. 14

Сравнительный анализ структурно-фазового состояния и механических свойств композитов $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3, полученных искровым плазменным спеканием и горячим прессованием
А.В. Абдульменова…….... 15

Биологическая активность 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана
Ю.А. Балахнин, М.В. Гультикова, Д.И. Колено ……..... 18

Влияние метода синтеза смешанных оксидов CuO-MnO_x-CeO_2 на каталитические свойства в реакциях окисления CO и сажи
М.А. Батуро, А.С. Савельева……..... 21

Синтез и исследование свойств сополимеров на основе гликолида, лактида и ε–капролактона для биомедицинского назначения
А.С. Башкова, Д.А. Тамбовская.....…… 24

Исследование реакции бензгидрилмочевины с глиоксалевой кислотой
Е.А. Бефус……..……..……. 27

Синтез и исследование новых фосфорилированных мочевин на основе реакции амидоалкилирования треххлористого фосфора
С.В. Богомолова, Г.О. Сысоев…….…… 31

Исследование влияния поверхностного окисления на коррозионную стойкость биосовместимых материалов на основе никелида титана
Е.А. Большевич, В.Г. Рыжакова, С.Г. Аникеев…..……. 34

Исследование физико-химических свойств скаффолдов на основе полилактида с кальциевым покрытием
Е.И. Бондарь, У.В. Хомутова, А.А.Черкасов…….. 37

Депрессорный эффект композиции н-парафины/депрессорная присадка
В.С. Борисов, Я.П. Морозова……..……..…….... 40

Сравнение суммарного содержания флавоноидов в водно-спиртовых экстрактах травы донника
А.Д. Бояринцева, К.Ю. Подойницына, А.А. Шейченко……..……... 43

Нитрат-цитратный синтез и исследование твёрдых растворов замещения алюминатов иттрия-гадолиния со структурой граната
Н.А. Бричков…….…….... 46

Исследование поверхностных свойств скаффолдов на основе полилактида и поликапролактона с иммобилизованной гиалуроновой кислотой
А.А. Брюзгина, О.А. Лапуть, Д.А. Зуза……..…….. 49

Исследование реакции взаимодействия 2,4,6-триметилгликолурила с β-пропиолактоном
А.С. Васильчук, К.Ю. Новолоков…..…… 52

Оценка биологической эквивалентности капсул с новым связующим веществом по тесту «Растворение»
А.А. Волохович ……..…….. 55

Лабдановые спирты пихты сибирской (Abies sibirica) - выделение и анализ
И.О. Волошанин, Д.В. Хребтова, А.Г. Бумажная……..……..…. 58

Исследование процесса синтеза олигомерных продуктов конденсации гликкольурила с оксиэтилидендифосфоновой кислотой
Ю.К. Гильмханова, А.Э. Ухов……..……..……... 61

Влияние природы промотирующего металла на структурные характеристики Pd в биметаллических катализаторах
С.А. Гулевич, М.П. Щербакова-Санду, Е.П. Мещеряков……..…… 64

Синтез производного гексаазаизовюрцитана содержащего фрагмент гиппуровой кислоты
М.В. Гультикова, Д.И. Колено, Ю.А. Балахнин…….. 67

Влияние элементного состава высокоэнтропийных сплавов системы Nb-Ni-Co-Ti(Zr)-Zr(Ti, V) на их структурно-фазовое состояния и применимость для водородопроницаемых мембран
К.С. Гусев……..……..…….. 70

Влияние механической обработки в шаровой мельнице на гранулометрический состав порошков на основе алюминатов граната
Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин, И.Н. Шевченко, Ч. Лю…….. 73
Получение многокомпонентных костных цементов на основе смеси гидрофосфата и сульфата кальция и биосовместимых полимеров
Л.Е. Дмитриева, Р.Т. Садыков, Д.Н. Лыткина …….. 76
Исследование влияния технологических параметров процесса пиролиза пластиковых отходов на характеристики получаемых продуктов
Д.С. Еронский, П.Н. Ивлев…….. 79
Разработка и верификация методики повышения эффективности депрессорных присадок для низкозастывающего дизельного топлива
А.О. Ефанова……. 82
Волокнистые скаффолды на основе хитозана и поливинилового спирта: параметры получения и свойства
Д. Жэнь, А.А. Брюзгина, О.А. Лапуть …….. 85
Взаимодействие бетулина с 3,5-дитробензойной кислотой
А.В. Зайцев, Ю.Д. Разгуляева, А.А. Нафиков…….. 88
Определение суммы тритерпеновых кислот в хвойных экстрактах методом тонкослойной хроматографии
А.М. Захаркива……. 91
Применение метода тонкослойной хроматографии для контроля реакции и чистоты получения пролекарства на основе Ибупрофена и пиперазиндиола
И.А. Зубов ……. 94
Получение сферических наночастиц биоактивных стекол системы SiO_2-CaO
А*.Б. Зубовская, Д.Н. Лыткина, Р.Т. Садыков*…… 97
Условия формирования и свойства фотокаталитических материалов на основе TiO_2-SiO_2, модифицированных оксидом цинка
Д.К. Иванова……. 100
ЯМР, определение состава и структуры органических соединений компании АО «Органика»
А.Д. Ивашко…….. 103
Исследование влияния иммобилизации гиалуроновой кислоты на поверхностные свойства политетрафторэтилена
А.С. Качура, О.А. Лапуть, А.Г. Коржова……. 106
Вольтамперометрический сенсор на основе гексацианоферрата европия для определения тирозина
А.О. Кинсфатор, С.А. Соколов..…… 109
Выделение биологически активных веществ из плодов жимолости съедобной (Lonicera edulis)
Ю.Р. Клевцова, О.Ю. Чигиринская, Е.Г. Шаповалова……. 112
Синтез бис(иодониевых) катионов для кристаллохимического дизайна
Е.В. Князева…….. 115
Sodium Hydride Synthesis under Dielectric Barrier Discharge Conditions
M.A. Kovtunov……. 118
Перспективы использования рутениевого катализатора в синтезе производных гексабензилгексаазаизовюрцитана
Д.И. Колено, Ю.А. Балахнин, М.В. Гультикова …….. 121
Исследование структуры твердых растворов замещения на основе ортоалюминатов лантана и гадолиния со структурой перовскита
П.К. Колесникова……. 124
2'-Аминохалконы: синтез и фармакологические свойства
А.М. Колобков ……. 127
Конъюгат на основе инвертазы для оценки качества вакцин с помощью персонального глюкометра
А.В. Кольцова, Е. И. Михневич, А.Н. Соломоненко..... 130
Исследование композиционных материалов на основе гидроксиапатита, диатомита и никелида титана, модифицированных бамбус[6]урилом, методом ИК-спектроскопии
Н.А. Коновалова, Г.А. Байгонакова, А.Э. Ухов…….. 133
Исследование фотокаталитической активности оксогалогенидов висмута, полученных лазерной абляцией, в реакциях разложения органических соединений и селективного окисления 5-HMF
В.Е. Корепанов, О.А. Реутова…….. 136

Влияние химического состава поверхности модифицированного политетрафторэтилена на биологическую совместимость на моделях моноцитов и эндотелиальных клеток
А.Г. Коржова, О.А. Лапуть…….....……. 139

Влияние генерации активных частиц на особенности процесса селективного фотокаталитического преобразования 5-гидроксиметилфурфурола на темном диоксиде титана
М.А. Крайнюкова ……..……..…… 142

Дизайн гибридного фотокатализатора с галогенными связями для селективного разложения хлор-ароматических соединений
С.А. Крикунова, Д.А. Коголев, О.А. Гусельникова...……...…… 145

Перспективы применения производных гексаазаизовюрцитана в качестве мультитаргетных препаратов для лечения социально-значимых заболеваний
Д.А. Кулагина, Е.А. Киселева……... 148

Изучение физико-химических особенностей функциональных материалов из вторичного полиэтилентерефталата и металл-органических каркасов
Е.А. Курцевич, Д.А Коголев……...……...…….. 151

Определение тетрациклина по сенсибилизированной твердофазной люминесценции Eu(III) в полиметакрилатной матрице
А.В. Куценко …….. 154

Ресурсоэффективное использование тяжелых фракций совместно с депрессорами для получения низкозастывающих дизельных топлив
М.В. Ламок, А.О. Ефанова……..……...……... 157

Определение повидон-иода в покрытиях имплантатов методом вольтамперометрии
Е.И. Левин, Б.А. Лапшина ……..……. 160

Влияние pH на седиментационные свойства наночастиц анатаза и рутила
У.А. Лиханосова……..... 163

Трещиностойкость и характер абразивного изнашивания композитов TiB_2–ZrB_2–SiC–h-BN
М.П. Лукьянец, И.А. Фотин, А.С. Буяков……...……... 166

Композиционные материалы Si_3N_4/Eu_xO_y/Fe для фотокаталитической деградации фармацевтических загрязнителей
В.М. Макарова, П.Е. Вашуркин……..……. 169

Ресайклинг синтетических волокон и тканей химическим методом
Е.Э. Манапова…… 172

Механические параметры и биосовместимость композитов Al_2O_3–$BaTiO_3$
И.А. Мартемьянова, И.А. Фотин, Е.И. Сенькина……...……. 175

Фазовый состав и структура композиционных СВС-материалов, полученных с использованием отходов пластика, алюминия, а также порошка титана
А.*Е. Матвеев, Н.С. Пичугин, В.Р. Бахмат* ……..……... 178

Окислительная деградация органических загрязнителей с применением полупроводниковых фотокатализаторов на керамической основе
М.Е. Матвеева, Т.В. Татаринова……..……..…….....…….. 181

Определение содержания антиоксидантов с использованием реакции восстановления Au (III) в полиметакрилатной матрице
П.Д. Матвеюк ……..……..…….. 184

Сравнительная характеристика физико-химических свойств продуктов крекинга озонированного и неозонированного вакуумного газойля
М.И. Мержигот, Е.Б. Кривцов ……...…… 187

Фотокаталитическое арилирование изоцианидов иодониевыми солями с получением бензамидов
Н.М. Метальникова, Н.С. Антонкин……... 190

Влияние концентрации глутарового альдегида на свойства хитозановых частиц
В.В. Михайлова, Э.Е. Черникова ……..…….. 193

Синтез сложных эфиров на основе нестероидных противовоспалительных препаратов
Ф.Л. Михайлов, А.Е. Мудрикова……..……. 196

Получение глубоких эвтектических растворителей на основе оксикарбоновых кислот
Э.Е. Моллагалиева, Г.Е. Дубиненко, А.Д. Бадараев……...…… 199

Хроматографические методы контроля стабильности β пропиолактона
А.Е. Мудрикова, Е.В. Упыренко, Д.А. Кургачев……. 202

Влияние сверхвысокочастотное излучение на прорастания и всхожесть кукурузы при лабораторных условиях
Ф.М. Назиров ……...……. 205

Влияние метода введения церия в структуру OMS-2 на физико-химические и каталитические свойства Cu-Ce-OMS-2 катализаторов для процесса SCR-CO
П.Н. Никитина, Е.Д. Блинов..... 208
Новые электрохимические сенсоры для вольтамперометрического определения интерферонов
А.А. Нурмаметова..... 211
мезо-Фторированные кобаламины: близкие структурные аналоги витамина B_{12} с повышенной окислительно-восстановительной активностью
В.С. Осокин, С.В. Макаров..... 214
Глубокое окисление толуола на Pt катализаторах, нанесенных на смешанные CeO_2–Fe_2O_3 носители
Д.А. Понизовная, А.С. Савельева, Г.В. Мамонтов..... 217
Исследование реакции N-метилгликолурилов с глиоксалевой кислотой
А.Д. Пунтус, А.Н. Гусляков..... 220
Изучение биобезопасности потенциального гербицидного препарата БДК-1 на культурах Daphnia magna Straus и Chlorella vulgaris Beijer
Ю.Д. Разгуляева 223
Разработка метода синтеза монозамещённой мочевины, содержащей циклопропильный фрагмент
И.В. Родионов, К.Ю. Новолоков 226
Синтез композиционного материала на основе поливинилового спирта и ионозамещенного гидроксиапатита для использования в 3D-печати
Р.Т. Садыков, А.Б. Батенева, Д.Н. Лыткина 229
Влияние L-аскорбиновой, никотиновой и пиколиновой кислот на физико-химические свойства пленочных материалов
М.В. Салина, М.В. Ляпунова, В.П. Тугульдурова..... 232
Синтез наночастиц оксида цинка их применение в качестве антикоррозионной добавки
Н.А. Самоварова, И.Н. Шевченко, Г.В. Лямина..... 235
Установление влияния ионов цинка на биосвойства композитов TiO2–SiO2–P2O5/CaO/ZnO сферической формы на основе катионита Токем–250
И.В. Седова 238
Вспенивание полилактида с помощью бикарбоната натрия
Д.Р. Серебряков, А.А. Суханова..... 241
Кристаллическая структура и свойства нового имидазол-бензоатного комплекса меди(II)
М.В. Скоморохов, А.П. Лакеев...... 244
Изменение морфологических параметров пшеницы сорта «Навруз» под воздействием сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения
М.И. Солихова, А.Т. Ходжаев 247
Синтез и исследование физико-химических свойств композитов на основе смешанных носителей и полиоксометаллатов
Ю.С. Стаценко, А.С. Акимов 250
Новые молекулы на основе N-ацетилпроизводных гексаазаизовюрцитана и 1,2,3-триазолов
С.В. Строкова, Д.Н. Вилисова, Е.Ю. Шумилова..... 253
Оценка энергии взаимодействия бамбус[6]урила с поверхностью некоторых неорганических веществ методом молекулярной механики
М.В. Сусид, А.Э. Ухов..... 256
Реализация производства низкомолекулярного высокореактивного полиизобутилена по отечественной технологии
М.А. Сутягинский, О.М. Трифонова, Н.А. Никитина 259
Синтез и исследование свойств полиэфирэфиркетона и композиций на его основе
Д.А. Тамбовская, А.С. Башкова..... 261
Новые α, β-(бисдифенилфосфиноксид)этан - производные как кандидаты для противоопухолевой терапии
М.В. Тарасов, А.С. Сапунова, А.П. Любина..... 264
Исследование влияния состава керамических порошков на глубину полимеризации суспензий и характеристики образцов, полученных методом стереолитографической 3D печати
А.И. Темиргалиев, Я.Ю. Верхошанский, Д.А. Ткачев..... 267
Перспективы и возможности определения антикоагулянтов методом вольтамперометрии
Ю.Р. Терра..... 270

Взаимодействие сложных эфиров с тионилхлоридом в присутствии галогенидов металлов
Е.Н. Тюлькина..... 273
Разработка стационарной фазы с электрон-дефицитными ароматическими группами для реализации смешанного режима гидрофильной жидкостной хроматографии с π-взаимодействиями
Е.В. Упыренко, Д.А. Кургачев 276
Микрокапсуляция и деагломерация частиц Cu/Fe
Н.Ю. Федотов..... 279
Влияние условий термического крекинга пластиковых отходов на состав и выход продуктов
У.А. Фролова, Х.Х. Уразов..... 282
Влияние наночастиц серебра на коррозионные характеристики пористого никелид-титанового сплава, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза
Е.Д. Хабибова..... 285
Коррозионная стойкость легированных магниевых сплавов
Е.Д. Хабибова, И. Амеличкин, Н.И. Каракчиева..... 288
Сверхвысокочастотные воздействия (СВЧ): влияние на всхожесть и энергию прорастания семян хлопчатника сорта «Флора» в лабораторных условиях
А.Т. Ходжаев, М.И. Солихова..... 291
Получение скаффолдов на основе поликапролактона методом экструзионной 3Д-печати
У.В. Хомутова, О.А. Лапуть, Р.Т. Садыков..... 294
Определение ионов серебра потенциометрическим титрованием с использованием модифицированного углеродсодержащего композитного электрода
И.А. Хритина..... 297
Влияние добавки Ni на плотность и твердость керамики на основе W_2B_5, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания
Ху Чуаньнин, О.С. Толкачёв, Д.Е. Деулина..... 300
Плазмодинамический синтез оксидов вольфрама в среде углекислого газа
А.И. Циммерман, А.Р. Насырбаев, Д.С. Никитин..... 303
Получение карбиамидосодержащих смол пластификацией супрамолекулярными системами
В.С. Черепов, А.Э. Ухов..... 306
Preparation of chitosan-based nanoparticles for targeted delivery of protein molecules and study of physicochemical properties
E.E. Chernikova, A. Brussevich, D. Wang 309
Депрессорный эффект различных нефтяных смол
С.Е. Шафер, А.В. Макаркина, И.А. Абашин..... 312
Применение комплексного критерия для оценки качества армированной прозрачной керамики $MgAl_2O_4$
И.Н. Шевченко, В.Д. Пайгин, Д.Е. Деулина..... 315
Получение висмута субнитрата фармакопейного
О.Д. Шеина, А.С. Даминов..... 319
Исследование биологических эффектов и функциональных свойств лабдановых спиртов из древесной зелени Abies sibirica
А.А. Шейченко, А.Д. Бояринцева, И.О. Волошанин, Е.Г. Шаповалова..... 322
Микроэмульсионная лекарственная форма для высоколипофильного лекарственного средства
М.О. Шкробова, А.П. Лакеев..... 325
Влияние β-глицина на морфологию, кристаллическую структуру, свойства поверхности и пьезоэлектрический отклик полимерных нановолокон для тканевой инженерии
Л.Е. Шлапакова, М.А. Сурменева..... 328
Синтез гидрофильных глубоких эвтектических растворителей на основе принципов зелёной химии для повышения нефтеотдачи в Арктических регионах
М.Р. Шолидодов, А.Р. Сайденцаль..... 331
Производные гексаазаизовюрцитана и бензимидазолов как кандидаты в лекарственные средства
Е.Ю. Шумилова, С.В. Строкова, Ю.А. Балахнин..... 334
Определение родамина 6Ж с использованием полиметакрилатной матрицы
Д.А. Яландаева..... 337
Производные теофиллина в лечении заболеваний мочеполовой системы
А.Н. Яременко, Д.А. Кулагина..... 340
Строение и функциональные свойства препаратов, производимые АО «ОРГАНИКА»
С.А. Яркова..... 343

Наночастицы Cu-Zn в контактных линзах: инновационный подход к контролируемому высвобождению антибиотика с высокой антибактериальной активностью
А.Э. Яфаева, В.А. Тарасенко…….... 346

УДК 66.011

Использование нестационарного состояния катализатора для управления активностью и селективностью реакций

С.И. Решетников
Институт катализа им. Г.К. Борескова,
Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: reshet@catalysis.ru

The use of the non-steady state of a catalyst to control the activity and selectivity of reactions

S.I. Reshetnikov
Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva 5, 630090
E-mail: reshet@catalysis.ru

Abstract. *The lecture considers cases when it is possible to increase the selectivity of reactions by carrying them out under conditions of a non-stationary state of a catalyst. Special attention will be paid to the definition of the conditions for the kinetic experiment in a laboratory set up. Will be considered criteria to establish reaction conditions where external or internal (pore) diffusion does not effects on the plug-flow fixed bed reactor performance.*
Key words*: catalytic reaction, non-stationary state of the catalyst, kinetic experiment, diffusion, modeling.*

Увеличение активности и селективности реакций может быть направлено по пути как улучшения свойств катализатора, так и разработки принципиально новых подходов их осуществления. Экспериментальные и теоретические исследования последних десятилетий показали, что нестационарное состояние катализатора может быть использовано для увеличения эффективности протекания каталитических реакций. Физической основой нестационарного катализа является возможность регулировать реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора, что позволяет в ряде случаев увеличить выход целевого продукта. В стационарных условиях это сделать невозможно, поскольку все стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

В лекции рассмотрены результаты математического моделирования ряда реакций, протекающих в нестационарных условиях - как в реакторе с кипящем слоем, так и в системе, состоящей из двух реакторов и циркуляцией катализатора между ними (двухреакторной системе). Основное внимание уделено анализу кинетических факторов и технологических параметров, управляющих нестационарным состоянием катализатора. Показано преимущество осуществления ряда реакций при их проведении в нестационарных условиях по сравнению с традиционным способом – реактором с неподвижным слоем катализатора.

Рассмотрено определение условий проведения кинетического эксперимента на лабораторной установке. Анализируются критерии, позволяющие определить область, в которой протекание реакции не осложнено процессами внешней и внутренней диффузии.

УДК 539.422.52

Сравнительный анализ структурно-фазового состояния и механических свойств композитов Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3, полученных искровым плазменным спеканием и горячим прессованием

А.В. Абдульменова
Научный руководитель: д.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ava75@tpu.ru

Comparative analysis of phase composition, microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered and hot pressed Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3 composites

A.V. Abdulmenova
Scientific Supervisor: Dr. E.B. Kashkarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ava75@tpu.ru

Abstract. *For the first time, hot pressed laminated Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3 composites were fabricated from Nb foils and preceramic papers with $Ti_3Al(Si)C_2$ powder filler. A comparative analysis of hot pressed and spark plasma sintered composites was performed. Phase composition, microstructure, hardness and bending strength were analyzed. The hot pressed composites showed a degradation in mechanical properties compared to the spark plasma sintered composites. This is associated with the formation of pores in the ceramic layers and a greater decomposition of $Ti_3Al(Si)C_2$ to TiC.*

Key words*: hot pressing, spark plasma sintering, laminated composites, MAX-phase, Niobium.*

Введение

Композиты на основе MAX-фаз ($M_{n+1}AX_n$, M – переходный металл, A – элемент группы IIIA или IVA, X – углерод или азот, n ≥ 1), сочетающие теплопроводность металлов и коррозионную стойкость керамик, перспективны для применения в энергетических и транспортных отраслях благодаря высокой температуре плавления, повышенной прочности и малой плотности [1]. Однако их широкое использование ограничено из-за хрупкого разрушения при низких температурах, что требует поиска подходов для улучшения их механических свойств. Одним из таких подходов является создание металлокерамических ламинированных композитов, где пластичный металлический слой оказывает сопротивление распространению трещин. Ранее искровым плазменным спеканием (ИПС), который обеспечивает высокую скорость синтеза, были получены плотные слоистые композиты на основе Nb и MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ [2]. Тем не менее, успешное внедрение технологии в промышленности невозможно без обеспечения её масштабируемости. Ключевым ограничением ИПС является значительные энергозатраты, требующиеся для увеличения размеров образцов. Горячее прессование (ГП) – более традиционный метод, позволяющий получать изделия большего размера. Однако на сегодняшний день отсутствуют исследования процессов получения слоистых металлокерамических композитов на основе MAX-фаз методом ГП. Таким образом, целью данной работы является сравнительный анализ структурно-фазового состояния и механических свойств ламинированных композитов Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3 (Nb/TAC), полученных искровым плазменным спеканием и горячим прессованием.

Экспериментальная часть

Ламинированные композиты были получены из прекерамических бумаг на основе MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и фольг из Nb. Композиты синтезировались горячим прессованием в

вакуумной среде на установке Thermal Technology Inc. HP20-3560-20 при температуре 1250 °C и давлении 50 МПа в течении 60 мин. Также методом искрового плазменного спекания в вакуумной среде на установке SPS 10-4 были получены композиты при температуре 1250 °C и давлении 50 МПа в течении 5 мин. Микроструктура полученных образцов анализировалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Vega 3. Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD-7000S. Твердость образцов измерялась по методу Виккерса с использованием микротвердомера KB 30S. Методом трехточечного изгиба на установке Al-7000M были проведены испытания на изгиб синтезированных композитов.

Результаты

Композиты Nb/TAC, полученные ГП (рис. 1, а) и ИПС (рис. 1, б) характеризуются равномерными и параллельными слоями металла и керамики. На границе раздела керамика/металл наблюдается реакционный слой (РС) толщиной 22 ± 1 мкм (ГП) и 17 ± 2 мкм (ИПС). Разница в толщинах объясняется различной длительностью спекания. Структура керамических слоев ТАС в случае композитов, синтезированных ГП, характеризуется наличием некоторого количества пор (рис. 1, в). Общая пористость составила 0,6 %. Относительно ламинированных композитов Nb/TAC (рис. 1, г), полученных методом ИПС, синтез методом ГП ведет к неполному спеканию керамических слоев и остаточной пористости.

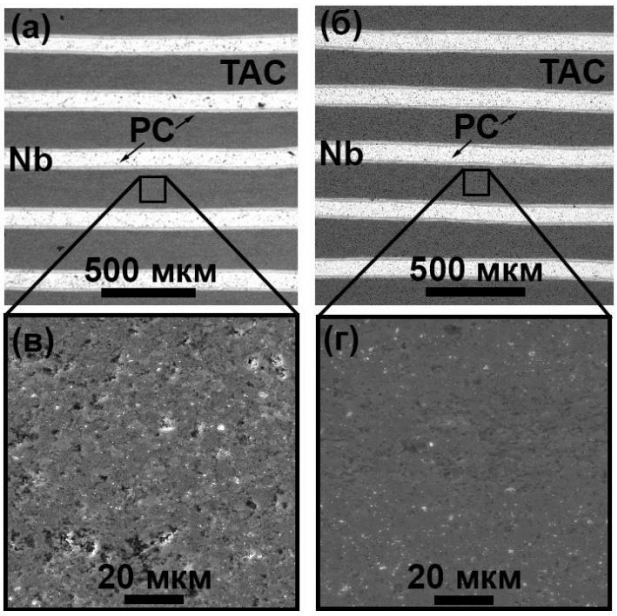


Рис. 1. СЭМ изображения поперечного сечения ламинированного композита Nb/TAC, полученного (а, в) горячим прессованием и (б, г) искровым плазменным спеканием. (а, б) Общий вид, (в, г) увеличенная область слоя ТАС. РС – реакционный слой

Толщина керамических и металлических слоев в композитах, полученных ИПС, составила 185 ± 15 и 83 ± 3 мкм соответственно. В случае ГП толщина керамических и металлических слоев составила 210 ± 9 и 79 ± 2 мкм соответственно. Увеличение толщины керамического слоя композитов, полученных ГП, связано с образованием пор в ТАС, а уменьшение толщины Nb объясняется образованием РС с большей толщиной.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, при спекании фольг Nb и прекерамических бумаг методом ИПС и ГП были получены композиты с идентичным составом керамических слоев: $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC и Al_2O_3. Композиты, полученные ГП, отличаются большим количеством TiC (32 об. %) в сравнении с композитами, полученными ИПС (12 об. %). Кроме этого, керамические слои ТАС в случае ГП характеризуются пониженным содержанием

Al и Si в сравнении с ИПС. Возможной причиной является различие в тепломассобмене в процессах ИПС и ГП, оказывающем в том числе влияние на скорость диффузии атомов на границе раздела металл/керамика. Так, миграция атомов Al и Si из $Ti_3Al(Si)C_2$ в направлении соседних слоев Nb привела к избыточному TiC, который в свою очередь препятствовал уплотнению керамических слоев и привел к образованию пористой структуры.

Остаточная пористость у керамических слоев композитов, полученных ГП, также влияет на снижение твердости с 13,7 ГПа до 11,3 ГПа в сравнении с композитами Nb/TAC, полученными искровым плазменным спеканием. Значение твердости слоев Nb согласуется со справочными данными и составляет 0,9–1,0 ГПа. Ламинированные композиты Nb/TAC, полученные ГП, демонстрируют уменьшение предела прочности на изгиб на 19 % в сравнении с композитами, полученными ИПС (рис. 2). Это объясняется как формированием пористой микроструктуры керамического слоя, так и более высоким содержанием TiC.

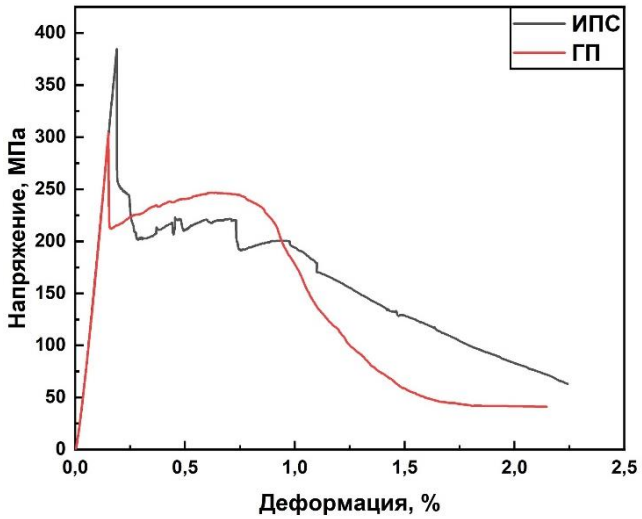


Рис. 2. Деформационные кривые композитов Nb/TAC

Заключение

Были получены новые металлокерамические ламинированные композиты $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3 методом горячего прессования. Показано, что композиты обладают более низкой прочностью на изгиб (σ = 310 МПа) и твердостью керамических слоев (11,3 ГПа) в сравнении с композитами, полученными искровым плазменным спеканием (σ = 310 МПа, 13,7 ГПа). Понижение механических свойств связано с образованием пор в керамических слоях и большим разложением $Ti_3Al(Si)C_2$ до TiC.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-19-00109.

Список литературы

1. Barsoum M.W. The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Progress in solid state chemistry. – 2000. – Vol. 28, № 1–4. – P. 201–281.

2. Kashkarov E. B., Krotkevich D. G., Abdulmenova A. V., Tolkachyov O. S., Travitsky N. High toughness laminated composites fabricated from $Ti_3Al(Si)C_2$ filled preceramic paper and Nb foils: formation mechanism and influence of laminate architecture // Advanced Engineering Materials. – 2024. – Vol. 26, № 13, Article number 2400361. – P. 1–13.

УДК 547.77

Биологическая активность 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана

Ю.А. Балахнин, М.В. Гультикова, Д.И. Колено
Научный руководитель: член-корр. РАН, д.х.н. С.В. Сысолятин
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659300
E-mail: iyriybh@mail.ru

Biological activity of 4,10-dimorpholineacetyl-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane

Yu.A. Balakhnin, M.V. Gultikova, D.I. Koleno
Scientific Supervisor: Corr. Member of RAS, Dr. S.V. Sysolyatin
Institute for Problems of Chemical and Energy Technologies of the SB RAS, Russia, Biysk,
Socialisticheskaya str., 1, 659300
E-mail: iyriybh@mail.ru

Abstract. *The result of this work is a method for obtaining and biologically studying in vivo 4,10-dimorpholineacetyl-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane as an anxiolytic agent for the treatment of anxiety disorders that occur during the treatment of complex cases of neurological and cardiovascular diseases.*
Key words: *4,10-dimorpholineacetyl-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane, anxiolytic, biological activity.*

Введение

Многие заболевания, включая неврологические и кардиологические, зачастую сопровождаются психологическими и когнитивными расстройствами, кроме того прием препаратов для лечения таких заболеваний так же может вызывать депрессии и тревожные состояния [1].

Для решения вышеуказанных проблем предполагается разработка новых препаратов на основе веществ, лишенных побочных эффектов. Одним из таких перспективных соединений является тетраацетилгексаазаизовюрцитан. На сегодняшний день уже известны некоторые его производные с доказанной биологической активностью, превышающей активность многих известных препаратов. Кроме того, биологические исследования показали, что многие соединения гексаазаизовюрцитана обладают низкой токсичностью и относятся к 4 классу опасности [2].

Экспериментальная часть

Для расчетов биологической активности использовали интернет-платформу Pass-online. По результатам расчетов для синтеза было выбрано производное тетраацетилгексаазаизовюрцитана, содержащее фрагмент морфолинуксусной кислоты, проявляющее активность в отношении лечения тревожных растройств.

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C регистрировали на приборе «Bruker AM-400», 400 Мгц (^{1}H) и 100 Мгц (^{13}C). ВЭЖХ проводилась на приборе «Agilent 1200» с УФ-детектором.

Синтез 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана: для получения промежуточных продуктов синтеза 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана воспользовались методиками, представленными в [3] (рис. 1).

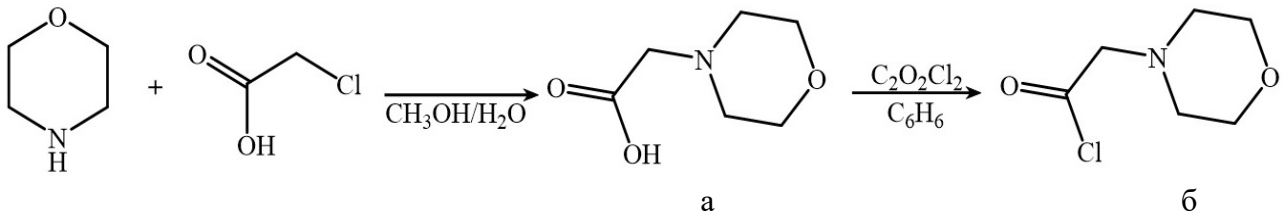


Рис. 1. Схема получения промежуточных продуктов синтеза 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана а) получение морфолинуксусной кислоты, б) получение хлорангидрида морфолинуксусной кислоты

Полученный хлорангидрид использовался в дальнейшем синтезе без дополнительной очистки (рис. 2).

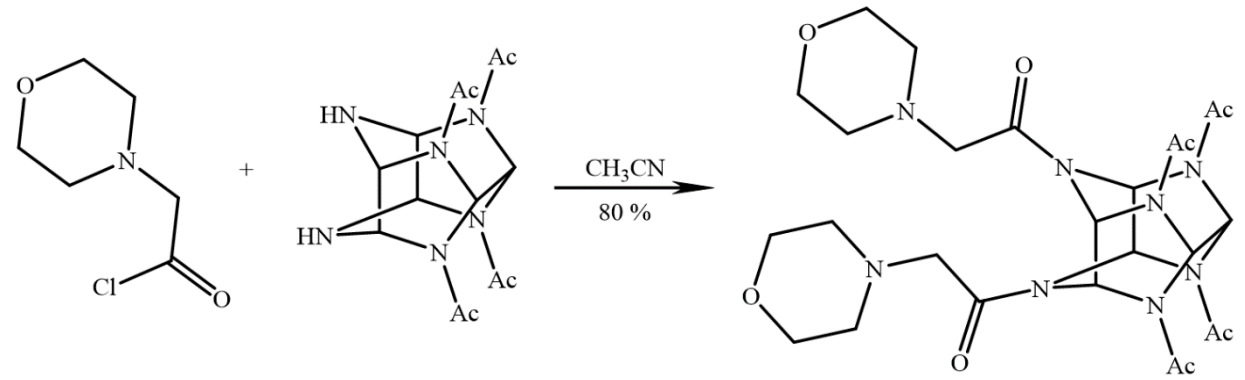


Рис. 2. Схема получения 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана

К 1 г хлорангидрида морфолинуксусной кислоты в 30 мл ацетонитрила добавляли 1,2 г тетраацетилгексаазаизовюрцитана. Реакционную смесь нагревали до 80 °С и выдерживали 5 часов. Осадок фильтровали и промывали ацетонитрилом.

Методы исследований биологической активности 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана

Исследования выполнены на 128 аутбредных мышах CDI самцах, полученных из отдела экспериментального биомоделирования НИИФиРМ им. Е.Д. Гольдберга Томского НИМЦ.

Мышей распределяли на группы рандомизированно, используя в качестве критерия массу тела, так, чтобы индивидуальное значение массы не отклонялось от среднего значения в пределах одного пола более чем на 10 %. Проверка на соответствие выборок нормальному закону распределения проводилась критерием Шапиро-Уилка. Равенство выборочных средних, имеющих нормальный закон распределения, проверяли с помощью t-критерия Стьюдента, имеющих ненормальный закон распределения, оценивали с помощью непараметрического критерия Манна-Уитни и углового преобразования Фишера. Различия определены при 0,05 % уровне достоверности [4].

Результаты

Было получено целевое соединение в виде белого порошкообразного вещества с чистотой 99,6 % и выходом 80 %. Температура плавления 343–344 °С. Структуру полученного соединения подтверждали методом ЯМР-спектроскопии.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 2.04–2.15 (м, 12H, CH_3CO), 3.30–3.35 (4H, CH_2), 3.38–3.81 (16H, CH_2), 6.19–7.04 (м, 6H, CH).

Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 21.35, 22.32 (C, CH_3, CH_3CO); 62.43, 67.43, 72.00, (C, CH), 40.06, 46.88, 66.03, (C, CH_2), 160.71, 163.41, 167.86 (C, CO, CH_3CO).

Исследования *in vivo* данного соединения показали следующие результаты:

Однократное внутрижелудочное ведение 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана в дозах 50 и 1000 мг/кг проявляло психостимулирующее действие на ориентировочно-исследовательское поведение в «открытом поле».

У животных, получавших 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана в дозе 50 мг/кг сокращалось латентное время выхода в центр «открытого поля» и увеличивалось время нахождения в нем, что указывает на наличие противотревожного действия.

Однократное внутрижелудочное введение 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана оказывало амбивалентное влияние на эмоциональную реакцию.

Однократное внутрижелудочное введение 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана в дозах 10 мг/кг и 50 мг/кг способствовало снижению тревожности в условиях «приподнятого крестообразного лабиринта», не уступая по выраженности эффекту феназепама, но не вызывало угнетающего действия на эксплоративное поведение, что выгодно отличало его от препарата сравнения.

Заключение

В ходе проведенной работы была разработана методика получения 4,10-диморфолинацетил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана с чистотой 99,6 %. Проведены биологические исследования *in vivo* и совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что впервые синтезированный морфолинацетилтетраацетилгексаазаизовюрцитан показал наличие стимулирующего действия на суммарную двигательную активность, противотревожного действия, амбивалентного влияния на эмоциональную активность и умеренной анксиолитической активности, сопоставимую с активностью препарата сравнения феназепама в условиях модели «приподнятого крестообразного лабиринта».

Список литературы

1. Trojnar M.K., Malek R., Chroscinska M., Nowak S., Blaszczyk B., Czuczwar S.J., Neufeld M.Y. Neuroprotective effects of antiepileptic drugs // Polish journal of pharmacology. – 2002. – Vol. 54, № 6. – P. 557–566.

2. Кулагина Д.А. Разработка методов синтеза ацильных производных гексаазаизовюрцитана: дис. канд. хим. наук : 02.00.03 : защищена 07.11.2018: утв. 12.02.2019. – Бийск, 2018. – 126 с.

3. Захаренко А.Л. Синтез и биологическая оценка новых ингибиторов тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 с бензопентатиапиновым фрагментом // Биоорганическая и медицинская химия. – 2015. – № 9. – С. 2044–2052.

4. Лакин Г.Ф., Биометрия // Учеб. пособие для биол. спец. вузов – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1990. – 352 с.

УДК 544.478

Влияние метода синтеза смешанных оксидов CuO-MnO_x-CeO_2 на каталитические свойства в реакциях окисления CO и сажи

М.А. Батуро, А.С. Савельева
Научный руководитель: к.х.н. Н.В. Дорофеева
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: markbaturo@yandex.ru

Effect of preparation method in CuO-MnO_x-CeO_2 mixed oxides on catalytic properties in reactions of CO and soot oxidation

M.A. Baturo, A.S. Savel'eva
Scientific Supervisor: Ph.D. N.V. Dorofeeva
Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36, Lenin str., 634050
E-mail: markbaturo@yandex.ru

Abstract. *This study is focused on the impact of Cu introduction methods on the structure and catalytic performance of CuO-CeO_2 and CuO-MnO_x-CeO_2 mixed oxides in CO oxidation and soot combustion. The catalysts are prepared through incipient wetness impregnation and solvothermal synthesis. Characterization techniques (XRF, XRD, Raman spectroscopy, TPR-H_2, low-temperature nitrogen adsorption) reveal mesoporous structures with high surface areas (52–94 m^2/g) and the presence of fluorite-type phases. The introduction of Mn and Cu significantly reduces the CO oxidation temperatures. The $CuCeO_x$ catalyst synthesized by solvothermal method exhibited the highest catalytic performance in CO oxidation ($T_{50\%}$ = 80 °C). The supported catalyst CuO/CeO_2 had the highest surface area and the best activity for soot oxidation (T_m = 408 °C).*
Key words*: copper oxide, cerium-manganese oxides, CO oxidation, soot combustion.*

Введение

Оксид церия и смешанные оксиды переходных металлов на его основе широко изучаются в качестве носителей и катализаторов в окислительных процессах [1, 2]. Интерес к таким системам связан с высокой кислородной ёмкостью CeO_2 и способностью регулировать концентрацию активного кислорода. Введение ионов переходных металлов в CeO_2 приводит к улучшению его каталитических свойств в реакции окисления CO, что связано с увеличением количества кислородных вакансий. Положительную роль вакансий отмечают и для других окислительных процессов, в том числе в реакции окисления сажи [1]. В качестве добавок к CeO_2 используют Zr, Fe, Co, Mn, Cu и другие металлы, при этом улучшение свойств катализаторов наблюдается при определённых мольных соотношениях Ce/металл-допант. К увеличению активности катализаторов приводит изменение текстуры и морфологии катализаторов в зависимости от способа получения и природы второго металла.

Среди двойных оксидов на основе CeO_2 следует выделить системы CuO–CeO_2 и MnO_x–CeO_2. Внедрение катионов меди или марганца в решётку CeO_2 способствует образованию кислородных вакансий, однако и присутствие отдельных частиц CuO или MnO_x приводит к повышенной реакционной способности границы раздела CuO–CeO_2 и MnO_x–CeO_2, что в совокупности приводит к снижению температуры окисления CO и сажи. Помимо снижения температуры окисления CO в присутствии меди для катализаторов CuO–CeO_2 в литературе также отмечается устойчивость таких систем в условиях повышенной влажности.

Целью данной работы было установить влияние метода синтеза на текстурные характеристики и структуру CuO-MnO_x-CeO_2 оксидов, исследовать их каталитические свойства в реакциях окисления CO и сажи.

Экспериментальная часть

Смешанные оксиды $CuCeO_x$_ST, $CeMnO_x$_ST и $CuCeMnO_x$_ST были приготовлены сольвотермальным методом из растворов солей нитратов металлов в этиленгликоле. Для сравнения методом пропитки по влагоемкости получены нанесённые каталитические системы CuO/CeO_2_IM и $CuO/CeMnO_x$_IM. Для всех образцов содержание меди составляло 2 % масс., а мольное соотношение Ce/Mn в марганецсодержащих системах составляло 4/1.

Состав оксидов был определен методами рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и КР-спектроскопии. Текстурные свойства оксидов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Окислительно-восстановительные свойства оценивали с помощью метода температурно-программируемого восстановления водородом и CO. Реакцию окисления CO проводили в реакционной смеси, содержащей 1 % CO, 5 % O_2 и He, на хемосорбционном анализаторе, совмещенном с масс-спектрометром. Для изучения каталитической активности образцов в реакции горения сажи использовали синхронный термический анализ.

Результаты

Все полученные катализаторы имеют высокие значения удельной площади поверхности (от 52 до 94 $м^2$/) и мезопористую структуру. По данным рентгенофазового анализа во всех образцах наблюдаются только рефлексы фазы CeO_2. В присутствии Mn размеры ОКР частиц CeO_2 имеют меньший размер 5–6 нм по сравнению с медноцериевыми системами (9–12 нм). В спектрах КР для оксида церия наблюдается полоса при 464 $см^{-1}$, связанная с растяжением связи Ce-O в оксиде церия, для медьсодержащих систем видно незначительное смещение полосы до 461 $см^{-1}$, это может указывать на образование твёрдых растворов $Cu_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$. Для Mn-содержащих оксидов наблюдается смещение полосы поглощения Ce-O в сторону меньших волновых чисел (~ 452 $см^{-1}$), это связано с образованием твёрдых растворов оксидов церия-марганца на поверхности частиц CeO_2. Данные EDX-картирования (рис. 1, а, б) показывают, что медь и марганец распределены равномерно по всему носителю для $CuCeMnO_x$_SM и $Cu/CeMnO_x$_IM, однако для $CuCeMnO_x$_SM в области, помеченной цифрой 1 (рис. 1, а), регистрируется повышенное скопление частиц Cu.

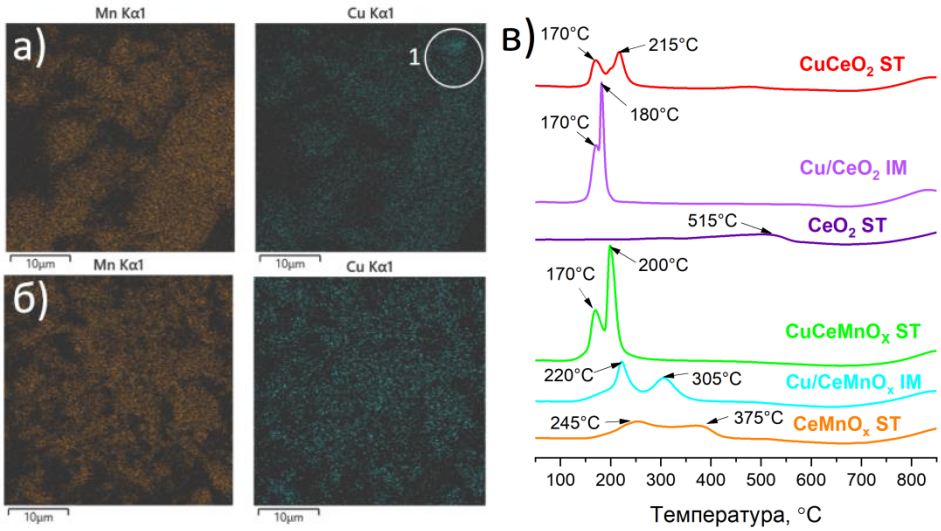


Рис. 1. Карты распределения элементов для $CuCeMnO_x$_SM (а) и $Cu/CeMnO_x$_IM (б); профили ТПВ-H_2 полученных образцов (в)

Результаты температурно-программируемого восстановления водородом (рис. 1, в) указывают на распределение меди в различных формах. Пики около 170–180 °C соответствуют восстановлению высокодисперсных частиц CuO, сильно взаимодействующих

с CeO_2. Наличие более высокотемпературного пика (выше 200 °C) для медноцериевых систем может быть связано с восстановлением ионов Cu^{2+} из приповерхностных слоёв или объёма твёрдых растворов $Cu_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ [2]. В профилях ТПВ-H_2 для образцов $CeMnO_x$ наблюдается характерная двухпиковая картина восстановления ионов марганца в интервале температур от 150 до 450 °C. В присутствии оксида меди наблюдается смещение максимума восстановления оксидов марганца в область низких температур.

Все полученные катализаторы были исследованы в реакции окисления CO (рис. 2). Для двойных и тройных оксидов температура 50 % конверсии окисления CO выше, чем во втором цикле. Установлено, что в случае катализаторов, полученных сольвотермальным методом, температуры окисления CO ниже, чем для катализаторов, полученных пропиткой. Самая низкая температура окисления CO, 80 °C, наблюдается для катализатора $CuCeO_x$_ST.

В реакции горения сажи при введении меди в CeO_2, вне зависимости от способа приготовления, температура максимума окисления уменьшается с 492 до 407 °C. Аналогичная зависимость наблюдается и для $CeMnO_x$, где температура максимума скорости горения уменьшается с 518 до 411 °C.

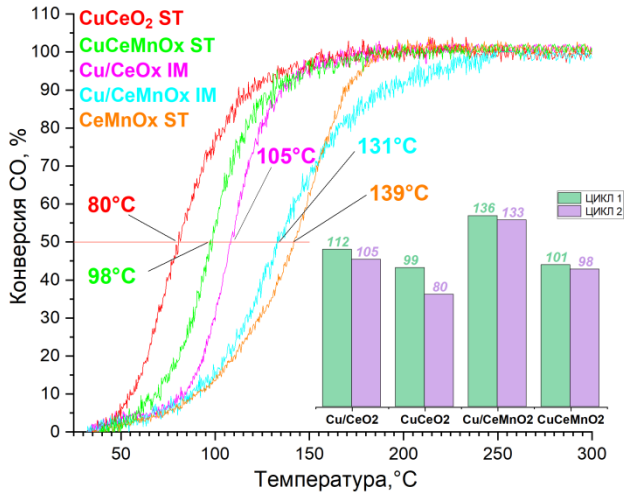


Рис. 2. Окисление CO на катализаторах

Заключение

В результате проведённых исследований показано для катализаторов, полученных сольвотермальным методом, температуры окисления CO имеют более низкие значения, чем для катализаторов, полученных методом пропитки. Наименьшая температура 50 % конверсии CO, 80 °C, была достигнута для образца $CuCeO_2$_ST, приготовленного сольвотермальным методом. Наименьшая температура максимума скорости горения сажи получена для образца CuO/CeO_2_IM, 408 °C, полученного методом пропитки по влагоемкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Грант № 23-73-00109).

Список литературы

1. Wu T., Guo R., Li C., Pan W. Recent progress of CeO_2-based catalysts with special morphologies applied in air pollutants abatement: A review // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11, № 1. – P. 109136.

2. Xiong Y., Li L., Zhang L., Cao Y., Yu S., Tang C., Dong L. Migration of copper species in $Ce_xCu_{1-x}O_2$ catalyst driven by thermal treatment and the effect on CO oxidation // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol. 19, № 32. – P. 21840–21847.

УДК 678.7–13

Синтез и исследование свойств сополимеров на основе гликолида, лактида и ε–капролактона для биомедицинского назначения

А.С. Башкова, Д.А. Тамбовская
Научный руководитель: к.х.н В.В. Ботвин
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: annabashkov@yandex.ru

Synthesis and study of properties of copolymers based on glycolide, lactide and ε-caprolactone for biomedical purposes

A.S. Bashkova, D.A. Tambovskaya
Scientific Supervisor: Dr. V.V. Botvin
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: annabashkov@yandex.ru

Abstract. *This study focuses on the synthesis of copolymers derived from glycolide, lactide, and ε-caprolactone, intended as raw materials for the development of various biomedical applications. The copolymers were synthesized via ring-opening copolymerization. Their composition, thermal properties, and molecular weight characteristics were analyzed to evaluate both their fiber formation ability and suitability as a polymer matrix for cardiac devices.*
Key words: *biomedicine; glycolide; lactide; ε - caprolactone; copolymer.*

Введение

Одним из наиболее эффективных путей предотвращения инфекций на ранних этапах имплантации кардиоустройств, является использование специальных чехлов, обеспечивающих фиксацию и стабильную среду для кардиостимуляторов, снижая риски септических осложнений. Следует отметить, что использование материалов из продуктов переработки нефти приводит к фиброзам и трудностям при удалении импланта. Поэтому в хирургии широко используются функционализированные композиционные материалы, обладающие антибактериальной активностью, на основе биоразлагаемых полимеров.

В качестве таких материалов используют биодеградируемые, биосовместимые полиэфиры, разных составов [1, 2]. Среди них подходящими являются полилактиды (PLLA), полигликолиды (PGA) и поликапролактон (PCL) [3]. PGA является высококристаллическим полимером, в связи с этим он проявляет отличные механические свойства, однако высокая скорость разложения ограничивают его применение в форме гомополимера. В сравнении, PLLA разлагается медленнее из-за своей гидрофобности. Поэтому разрабатываются сополимеры, содержащие лактидные и гликолидные звенья, чтобы преодолеть присущие PGA недостатки. Варьирование соотношения мономеров и молекулярной массы позволяет изменять скорость биодеградации. PLGA демонстрирует хорошую клеточную адгезию и пролиферацию. PCL обладает способностью образовывать сополимеры с мономерами другой природы. Его сополимеры PLCL или PGCL являются эластичными полимерами с требуемыми физико-механическими свойствами и сроками биодеградации.

Целью работы являлся синтез сополимеров на основе гликолида, лактида и ε-капролактона в условиях полимеризации с раскрытием цикла и определение их оптимального состава, физико-химических и других свойств.

Экспериментальная часть

Лактид и гликолид получали по разработанной ранее методике [4]. ε-капролактон (SigmaAldrich) использовали без предварительной очистки. Сополимеры на основе гликолида,

лактида и ε–капролактона получали сополимеризацией с раскрытием цикла в присутствии октаноата олова (II) и лаурилового спирта в качестве катализатора и сокатализатора соответственно. В реакционный сосуд помещали мономеры, катализатор и сокатализатор, продували смесь током азота и погружали в ротационный испаритель. Полимеризацию проводили при 180 °C в течение 4 ч.

Состав, термические свойства и молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров исследовали методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Результаты

В зависимости от взятой пары мономеров, с учётом их активности, важно установить соответствующие сигналы и/или группы сигналов, по которым будет определяться состав полученных сополимеров. На рис. 1 в качестве примера представлен ЯМР ^{1}H спектр PGCL (75/25).

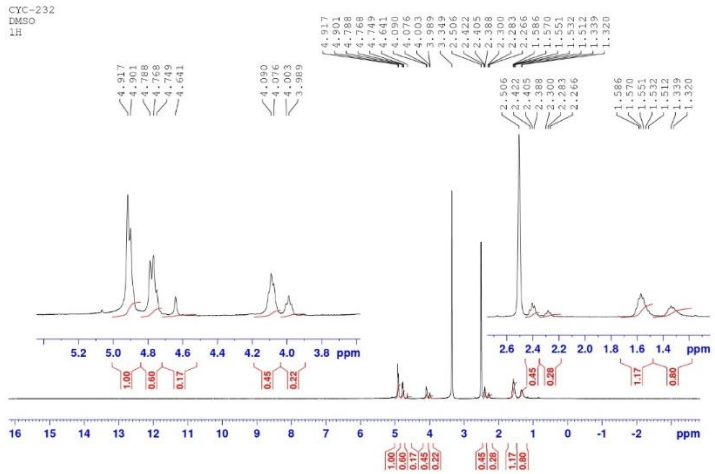


Рис. 1. ЯМР спектр ^{1}H PGCL (75/25)

По результатам ЯМР-спектроскопии сополимеров были установлены их состав и химические сдвиги основных сигналов, представленные в табл. 1.

PGCL (75/25) проявляет себя как полукристаллический полимер, кристаллическая фаза которого характеризуется $T_{пл}$ = 179,1 °C. Сополимеры PLCL (75/25), PLGA (50/50) и (75/25) являются аморфными. PLGA (50/50) и (75/25) имеют $T_{ст}$ 47,2 и 52,4 °C. Большая величина $T_{ст}$ в случае сополимера PLGA (75/25) обусловлена преобладающими звеньями лактида, метильная группа которых приводит к формированию более «рыхлой» упаковки цепей. Отсутствие $T_{ст}$ для PGCL (75/25) и PLCL (75/25) может быть связано с нахождением температуры стеклования ниже измеряемого температурного диапазона и низкой разрешимостью перехода на кривой ДСК, что особенно вероятно для аморфных областей с сильным взаимодействием между сегментами.

Таблица 1

Данные о составе и химических сдвигах сигналов сополимеров

Теоретический состав образцов	^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, DMSO δ, м.д.)	Экспериментальный состав образцов
PGCL (75/25)	4,91-4,90 (д,2H); 4,78-4,74 (т, 3H); 4,64 (с, 1H); 4,07 (с, 1H); 4,00 (с, 1H); 3,34 (с, 1H); 2,50 (с, 1H); 2,42-2,38 (т, 3H); 2,30-2,26 (т, 3H); 1,58-1,51 (к, 5H).	(76,2/23,8)
PLCL (75/25)	5,26-5,11 (к, 5H); 4,16-4,12 (т, 3H); 4,09-4,06 (т, 3H); 3,77 (с, 1H); 2,64 (с, 1H); 2,34-2,30 (т, 3H); 1,71-1,39 (т, 3H).	(74,2/25,8)
PLGA (50/50)	5,45-4,87 (к, 5H); 1,48-1,45 (т, 3H); 1,04-1,03 (д, 2H).	(48,6/51,4)
PLGA (75/25)	5,26-5,16 (с, 1H); 4,92-4,67 (п, 6H); 1,61-1,57 (к, 5H).	(72,0/28,0)

По ЯМР спектрам было установлено, что экспериментальный состав сополимеров имеет отличие от теоретического вследствие большей активности гликолида по сравнению с лактидом и *ε*–капролактоном. Это приводит к преобладанию в сополимере гликолидных звеньев. По результатам ГПХ полученных сополимеров было установлено, что сополимеры PLCL (75/25) и PLGA (75/25) имеют сопоставимые величины молекулярных масс, равные 55000 и 53000, которые являются подходящими с точки зрения волокнообразования, являющегося ключевой характеристикой при создании каркаса сетчатого чехла. Для сополимеров PGCL (75/25) и PLGA (50/50) молекулярную массу установить не удалось, поскольку они не растворяются в хлороформе.

Заключение

Проведена серия экспериментов по получению сополимеров разных составов как материала биомедицинского назначения. Исследованы состав, термические и молекулярно-массовые характеристики образцов. Экспериментально установлено, что реальный состав полученных сополимеров отличается от теоретического вследствие большей активности гликолида. Сополимеры характеризуются требуемыми значениями молекулярных масс и термическими свойствами, что делает их перспективными материалами для создания каркаса сетчатых изделий для биомедицины и, в частности, кардиологии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания (проект FSWM-2025-0013)

Список литературы

1. Mora-Huertas C.E., Fessi H., Elaissari A. Pharmaceutical Nanotechnology Polymer-based nanocapsules for drug delivery. – France, 2009. – P. 114–140.
2. Hao K., Guo Z., Lin L., Sun P., Li Y., Tian H., Chen X. Covalent organic framework nanoparticles for anti-tumor gene therapy. – China, 2021. – P. 7.
3. Lee S.H., Kim B.S., Kim S.H., Choi S.W., Jeong S.I., Kwon I.K., Kang S.W., Nikolovski J., Mooney D.J., Han Y.K., Kim Y.H. Elastic biodegradable poly(glycolide-co-caprolactone) scaffold for tissue engineering // J Biomed Mater Res A, 2003. – P. 29–37.
4. Botvin V.V., Latypov A., Ponarin N.V., Filimoshkin A.G. Synthesis of glycolide by catalytic depolymerization of glycolic acid oligomers modified by polyhydric alcohols // Journal of Physics: Conference Series, 2019. – P. 1–11.

УДК 547.496.2

Исследование реакции бензгидрилмочевины с глиоксалевой кислотой

Е.А. Бефус
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ekaterina.befus@mail.ru

Investigation of the reaction of benzhydrylurea with glyoxalic acid

E.A.Befus
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ekaterina.befus@mail.ru

Abstract*. In the present work, we investigated the reaction of benzhydrylurea with glyoxalic acid. Benzhydrylurea is an important precursor for efficient anticonvulsant drugs like Galodif, which is also a drug for treatment of alcohol addiction. Epilepsy and seizures are a convenient disease that concern about 50 million people around the world. Since patients develop drug habituation, usual drugs stop working and stop showing effectiveness. This develops constant need in new drugs against epilepsy, anticonvulsants. Also, most drugs are not water-soluble. This complicates the absorption of the drugs by the patient‘s body. Therefore, the aim of producing a water-soluble anticonvulsant stays actual.*

Key words*: benzhydrylurea; glyoxalic acid; epilepsy, Galodif, seizure*

Введение

Эпилепсия – это хроническое заболевание центральной нервной системы, характеризующееся повторяющимися приступами, вызванными аномальной электрической активностью в мозге. Приступы проявляются в различных формах, от кратковременной потери сознания до тяжелых конвульсий, значительно влияя на качество жизни больных. Эпилепсия является одним из самых распространенных неврологический расстройств, поражая около 50 миллионов человек по всему миру [1].

Противосудорожные препараты являются основным методом лечения эпилепсии, направленным на контроль и предотвращение приступов. За последние десятилетия в фармакологии было разработано множество противосудорожных средств, однако, несмотря на это разнообразие, около 30 % пациентов остаются резистентными к существующим методам лечения [2]. Это говорит о необходимости разработки новых соединений с более высокой эффективностью и улучшенным фармакологическими характеристиками. Большинство лекарственных препаратов нерастворимы в воде. Для повышения биодоступности и эффективности, препарат должен перейти в растворенную форму.

Одним из перспективных противосудорожных препаратов является Галодиф (1-((3-хлорфенил)(фенил)метил)мочевина) – неконкурентный модулятор GABA_A-рецепторов с низкой токсичностью и гепатопротекторным эффектом [3]. Галодиф применяется не только для лечения эпилепсии, но также рассматривается в качестве потенциального средства для терапии алкогольной зависимости. Галодиф является хиральным соединением, имеющим два энантиомера – R- и S-формы, которые различаются по биологической активности. В ходе молекулярного моделирования и радиолигандного анализа было установлено, что R-Галодиф демонстрирует более высокую энергию связывания с рецептором, что может свидетельствовать о его большей противосудорожной активности.

S-Галодиф образует больше водородных связей с аминокислотными остатками рецептора, однако его фенильные группы ориентированы иначе, чем у бензодиазепинов, что

может снижать его аффинность к GABA_A-рецепторам [4]. Хотя Галодиф обладает выраженной фармакологической активностью, его практически полная нерастворимость в воде (0,01 мг/мл) значительно ограничивает его применение и снижает биодоступность. Для решения этой проблемы был предложен метод улучшения растворимости Галодифа через его ацилирование [5]. В ходе исследования было получено новое производное Галодифа с янтарной кислотой. Ацилирование проводилось с использованием янтарного ангидрида в присутствии различных катализаторов, среди которых наилучшие результаты показала пара-толуолсульфокислота. В результате полученный ацилуреид Галодифа показал существенное увеличение растворимости в водных средах – более чем в 15 раз по сравнению с исходным соединением. Исследование также показало, что использование калиевой соли уреида увеличивает растворимость еще больше – до 0,302 мг/мл, что в 30 раз выше растворимости оригинального Галодифа.

Цель данной работы состоит в создании водорастворимого противосудорожного препарата на основании ациклической мочевины, в частности, бензгидрилмочевины с глиоксалевой кислотой.

Экспериментальная часть

Задача работы заключалась в многоэтапном синтезе препарата: получении бензгидрилмочевины и проведение реакции с глиоксалевой кислотой. В качестве исходного вещества для синтеза выступал бензофенон. Схема синтеза показана на рис. 1.

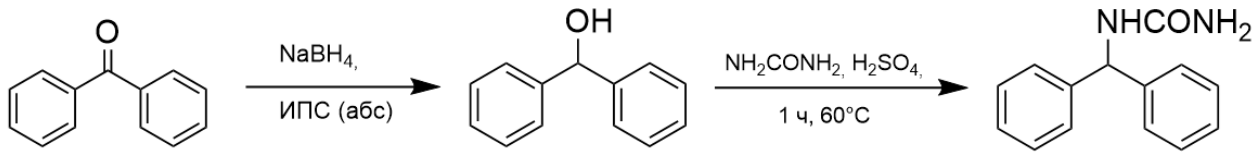


Рис. 1. Схема синтеза бензгидрилмочевины

На первом этапе работы бензофенон (18,20 г, 0,10 моль) поместили в колбу. Добавили $NaBH_4$ (5,92 г, 0,16 моль) и изопропиловый спирт (абс, 100 мл). Реакционную массу кипятили при интенсивном перемешивании в течение 5 часов. Затем добавили раствор HCl (3 М, 20 мл) и H_2O (дист.) до достижения слабокислой среды. В реакционную смесь добавили этилацетат (100 мл) и H_2O (200 мл) и тщательно перемешали. Органический слой отделили. Из водного слоя провели экстракцию этилацетатом (2×50 мл). Органические фракции смешали. Растворитель удалили методом дистилляции ($T_{кип}$ = 70 °C). Полученные кристаллы перекристаллизовали из гексана (50 мл). Получили две фракции общей массы 14,00 г (0,07 моль, выход 76 %).

Подлинность продукта проверили определением температуры плавления ($T_{пл}$ = 68 °C [6]).

На втором этапе мочевину (4,80 г, 0,08 моль) смешали с серной кислотой (ρ = 1,84 г/см^3) (3,90 г, 0,04 моль). Реакционную массу при интенсивном перемешивании нагрели до T = 60 °C. В реакционную смесь добавили бензгидрол (3,68 г, 0,02 моль). Смесь перемешивали в течение одного часа. При перемешивании порционно влили холодную H_2O (дист.). Наблюдали образование осадка. Осадок отделили и промыли водой до pH = 7. Бензгидрилмочевину выделили перекристаллизацией из этанола (EtOH).

Подлинность продукта подтвердили определением температуры плавления ($T_{пл}$ = 147 °C [7]).

На третьем этапе бензгидрилмочевину (4,52 г, 0,02 моль) смешали с глиоксалевой кислотой (3,26 г, 0,02 моль) и добавили EtOH (70 мл). Смесь кипятили в течение 6 часов.

По истечении времени смесь охладили. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровали. Температура плавления выделенной смеси составила $T_{пл}$ = 166–180 °C.

Результаты

По результатам ЯМР-спектроскопии реакция бензгидрилмочевины с глиоксалевой кислотой завершается образованием 3-х продуктов конденсации, предполагаемые структуры которых представлены на рис. 2.

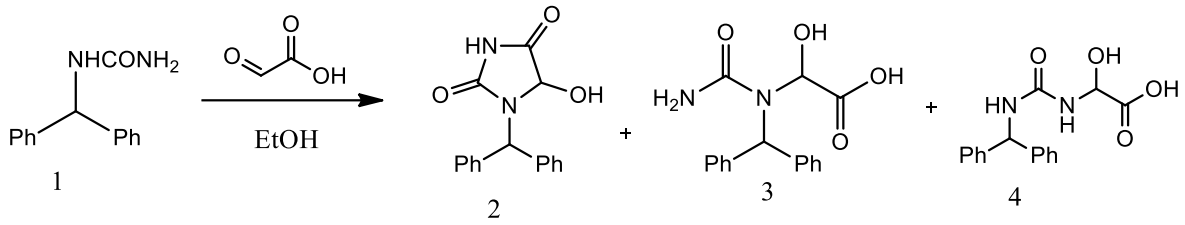


Рис. 2. Предполагаемые структуры продуктов реакции бензгидрилмочевины и глиоксалевой кислоты

Основные сигналы:

^{1}H ЯМР (400MHz), δ, м.д. (J/Гц): 7,21–7,41 (m, H, Ph), 6,86 (d, NH), 5,87 (s, CH).

^{13}C ЯМР (400MHz), δ, м.д. (J/Гц): 170,35 (C=O), 167,40 (C=O), 156,30 (C=OH), 127,33–140,81 (Ph), 61,03 (CH).

Смесь преимущественно содержит соединение 2 (рис. 2).

Заключение

В ходе проведенных исследований было показано, что реакция бензгидрилмочевины с глиоксалевой кислотой завершается образованием смеси азотсодержащих соединений, состоящих из продуктов циклизации (соответствующий гидантоин, соединение 2) и продуктов конденсации по первичной и вторичной амидным группам бензгидрилмочевины (соединения 3 и 4). Результаты реакции бензгидрилмочевины с глиоксалевой кислотой свидетельствуют о том, что данная реакция в найденных условиях носит не селективный характер. Дальнейшее развитие данной работы будет связано с поиском оптимальных условий синтеза индивидуальных соединений.

Список литературы

1. Chen Z., Brodie M.J., Ding D., Kwan P. Epidemiology of epilepsy and seizures // Front Epidemiol. – 2023. – № 3. – 1273163.

2. Löscher W., Potschka H., Sisodiya S.M., Vezzani A. Drug Resistance in Epilepsy: Clinical Impact, Potential Mechanisms, and New Innovative Treatment Options // Pharmacol Rev. – 2020. – Vol. 72, № 4. – P. 606–639.

3. Kuksenok V.Y., Shtrykova V.V., Filimonov V.D., Druganov A.G., Bondarev A.A., Stankevich K. The determination of enantiomer composition of 1-((3-chlorophenyl)-(phenyl)methyl) amine and 1-((3-chlorophenyl)(phenyl)-methyl) urea (Galodif) by NMR spectroscopy, chiral HPLC, and polarimetry // Wiley Periodicals. – 2018. – Vol. 30, № 10. – P. 1135–1143.

4. Shushpanova T.V., Bokhan N.A., Kuksenok V.Y., Shtrykova V.V., Shushpanova O.V., Udut V.V. A novel urea derivative anticonvulsant: in vivo biological evaluation, radioreceptor analysis of GABA_A receptors and molecular docking studies of enantiomers // Mendeleev Commun. – 2023. – № 33. – P. 546–549.

5. Куксёнок В.Ю., Цуй Я., Штыркова В.В., Филимонов В.Д., Шушпанова Т.В. Получение и исследование водорастворимого уреида галодифа с янтарной кислотой // Журнал органической химии. – 2023. – Т. 56, № 9. – С. 1228–1232.

6. Характеристики бензгидрола // CAS: 91-01-0. сайт. – URL: https://www.chemnet.com/cas/en/91-01-0/Benzhydrol.html (дата обращения 28.02.2025).

7. Характеристики бензгидрилмочевины // National Library of Medicine: сайт. – URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/95253 (дата обращения 28.02.2025)

УДК 547.875

Синтез и исследование новых фосфорилированных мочевин на основе реакции амидоалкилирования треххлористого фосфора

С.В. Богомолова, Г.О. Сысоев
Научный руководитель: к.х.н. В.С. Мальков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ktoto6956@gmail.com

Synthesis and investigation of new phosphorylated ureas based on the amidoalkylation reaction of phosphorus trichloride

S.V. Bogomolova, G.O. Sysoev
Scientific Supervisor: Ph.D. V.S. Malkov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ktoto6956@gmail.com

Abstract. *The report presents a study and description of methods for the synthesis of new phosphorylated urea based on a three-component reaction of amidoalkylation of phosphorus trichloride by interaction with urea and aromatic aldehydes in the presence of an acid catalyst. By further hydrolysis of the obtained compounds, we achieve the production of bisphosphonic acids, which in turn are the object of our research. The synthesis of carbonylbis[imino(4-tolylmethylene)]bisphosphonic acid hasn't been described in researches before.*
Key words*: urea, phosphorylation, new organophosphorus compounds, amidoalkylation reaction, phosphorus trichloride.*

Введение

Зачастую, проявление биологической активности непосредственно связано с наличием в субстрате гетероатомов, таких как азот и фосфор. Особый интерес представляют соединения, содержащие в своей структуре фосфоновую $P(O)(OH)_2R$ или фосфиновую $P(O)(OH)R_2$ группы кислот (где R = H, Alk, Ar). Данные соединения занимают важное место в исследованиях, направленных на изучение и модификацию физиологических процессов, а также в разработке новых методов воздействия на биологические системы [1].

Фосфоновые кислоты и их производные обладают высокой комплексообразующей способностью, что обусловливает их применение в экстракции редкоземельных элементов. Данное свойство также позволяет использовать эти соединения в промышленности для очистки воды. Кроме того, аминопроизводные 1,1-бис(фосфоновых кислот) находят применение в клинической практике для лечения заболеваний костной ткани [2].

Развитие фосфорорганической химии способствует расширению спектра функциональных соединений, обладающих ценными свойствами для медицины, экологии и материаловедения. В представленной работе рассматривается метод синтеза бисфосфоновых кислот, основанный на реакции амидоалкилирования треххлористого фосфора.

Целью данной работы является синтез и исследование новых фосфорилированных мочевин на основе трехкомпонентной реакции амидоалкилирования треххлористого фосфора путем взаимодействия с мочевиной и ароматическими альдегидами.

Экспериментальная часть

Синтез карбонилбис[имино(фенилметилен)]бисфосфоновой кислоты [3]: К смеси мочевины 1 и бензальдегида 2 в среде уксусной кислоты при температуре 17 °C и интенсивном перемешивании, добавляли по каплям треххлористый фосфор 3 (мольное соотношение реагентов 1:2:3 составляет 1:2:2). После чего продолжали перемешивание при той же

температуре в течение трех часов. Затем к реакционной смеси осторожно по каплям добавляли воду и кипятили с обратным холодильником в течение двух часов. Полученную смесь концентровали при пониженном давлении до образования маслянистого остатка, который кристаллизовали в смеси эфиров. В результате получили карбонилбис[имино(фенилметилен)]бисфосфоновую кислоту 4 с выходом 55 % (рис. 1).

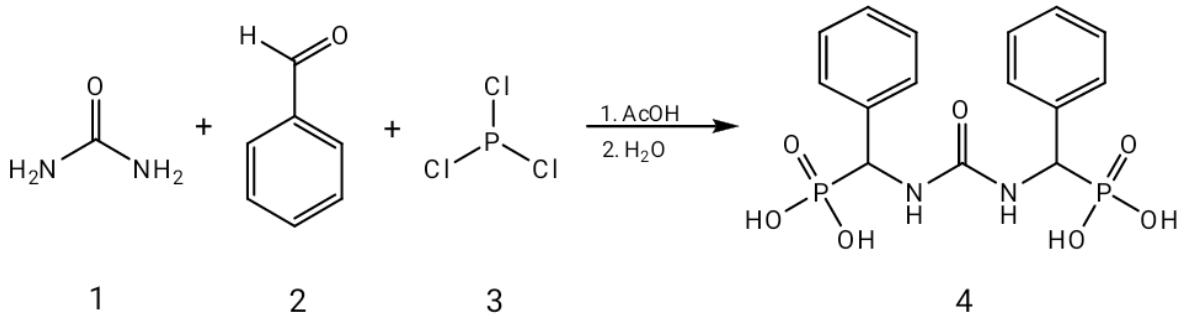


Рис. 1. Схема синтеза карбонилбис[имино(фенилметилен)]бисфосфоновой кислоты

Синтез карбонилбис[имино(4-толилметилен)]бисфосфоновой кислоты: К смеси мочевины 1 и 4-метилбензальдегида 5 в среде уксусной кислоты при температуре 17 °С и интенсивном перемешивании, добавляли по каплям треххлористый фосфор 3 (мольное соотношение реагентов 1:5:3 составляет 1:2:2). После чего продолжали перемешивание при той же температуре в течение трех часов. Затем к реакционной смеси осторожно по каплям добавляли воду и кипятили с обратным холодильником в течение двух часов. Полученную смесь концентрировали при пониженном давлении до образования маслянистого остатка, который кристаллизовали в смеси эфиров. В результате получили карбонилбис[имино(4-толилметилен)]бисфосфоновую кислоту 6 с выходом 49 % (рис. 2).

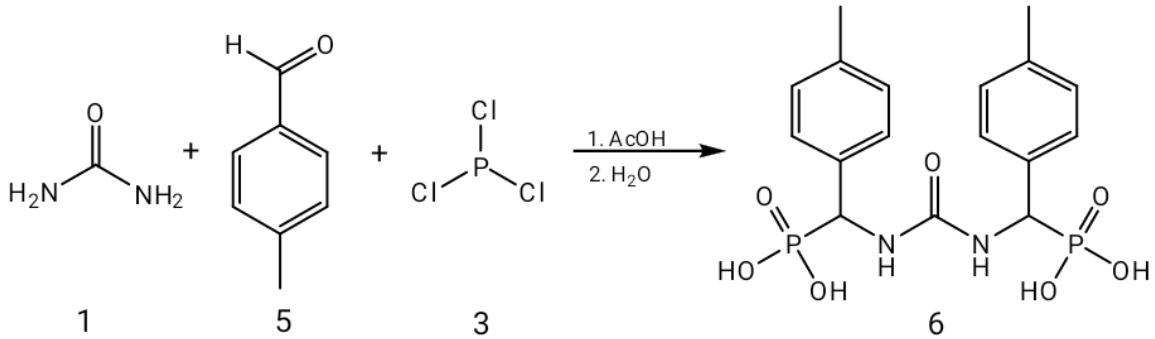


Рис. 2. Схема синтеза карбонилбис[имино(4-толилметилен)]бисфосфоновой кислоты

Результаты

Структуры полученных соединений 4 и 6 были подтверждены методом ЯМР – спектроскопии на ядрах ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P.

Карбонилбис[имино(фенилметилен)]бисфосфоновая кислота (4): белые кристаллы, выход 55 %.

Карбонилбис[имино(4-толилметилен)]бисфосфоновая кислота (6): светло-бежевые кристаллы, выход 49 %.

Заключение

Таким образом, синтезированные карбонилбис[имино(фенилметилен)]бисфосфоновая и карбонилбис[имино(4-толилметилен)]бисфосфоновая кислоты образуются в указанных условиях с выходами 55 % и 49 % соответственно.

Впервые была получена и охарактеризована с помощью ЯМР – спектроскопии на ядрах ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P карбонилбис[имино(4-толилметилен)]бисфосфоновая кислота.

Список литературы

1. Kukhar V.P., Hudson H. R. Aminophosphonic and Amiophosphinic Acids. Chemistry and Biological Activity // John Wiley & Sons, Ltd. – 2000. – Vol. 1. – P. 1–22.

2. Lejczak B., Kafarski P. Biological Activity of Aminophosphonic Acids and Their Short Peptides. In: Bansal, R. // Phosphorous Heterocycles. – 2009. – Vol. 20. – P. 31–63.

3. Patent PL 201307 B1. Sposób wytwarzania kwasów karbonylobis[imino(arylo)metylideno]bisfosfonowych / Politechnika W., Mirosław S.; Waldemar G., Zdeklarowany 21.01.2005; Opubl. 31.03.2009. – 2 s.

УДК 541.138.2

Исследование влияния поверхностного окисления на коррозионную стойкость биосовместимых материалов на основе никелида титана

Е.А. Большевич, В.Г. Рыжакова, С.Г. Аникеев
Научный руководитель: к.ф.-м.н. С.Г. Аникеев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: bolshevich-elena@mail.tsu.ru

Investigation of the effect of surface oxidation on the corrosion resistance of biocompatible materials based on titanium nickelide

E.A. Bolshevich, V.G. Ryzhakova, S.G. Anikeev
Scientific Supervisor: Ph.D. S.G. Anikeev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: bolshevich-elena@mail.tsu.ru

Abstract. *The corrosion resistance of monolithic materials based on TiNi after heat treatment in vacuum and air (400, 450, 500 °C), as well as anodizing in HCl + CH_3COOH and $HClO_4$ + CH_3COOH solutions, was studied by linear voltammetry. Atomic emission spectral analysis was used to determine the concentration of nickel ions released into the saline solution after 24-hour exposure of the samples. Based on experimental data, a comparative study of the corrosion rate and the level of nickel migration was carried out depending on the method of surface modification.*
Key words*: TiNi, corrosion resistance, biocompatibility, voltammetry, implants*

Введение

Биосовместимость имплантатов на основе никелида титана (TiNi) обусловлена наличием на его поверхности природного оксидного слоя TiO_2, характеризующегося высокой коррозионной устойчивостью [1]. Данный слой выступает физико-химическим барьером, предотвращающим высвобождение ионов никеля, способных провоцировать аллергические реакции, цитотоксичность и генотоксические эффекты.

Известно, что никель как в металлической, так и в окисленной форме также обнаруживается на поверхностях TiNi, а его количество определяется технологией предварительной обработки материала [2]. Это актуализирует задачу создания искусственных оксидных покрытий с улучшенными барьерными свойствами, способных подавить диффузию Ni в биологические среды.

Высокая химическая активность титана в составе TiNi предопределяет склонность сплава к оксидированию при различных воздействиях. Для модификации поверхности TiNi до настоящего времени применялось множество методов, включая термическое оксидирование в контролируемой атмосфере, лазерное окисление, Фентон-химическое оксидирование, а также электрохимическое анодное оксидирование.

Разнообразие методов обработки поверхности TiNi, способов получения исходного сырья, условий экспериментов приводит к получению результатов, которые в некоторых случаях могут противоречить друг другу. Все это затрудняет прогнозирование свойств исследуемого материала и делает необходимым проведение систематических исследований биосовместимости, включая коррозионную стойкость, выщелачивание ионов Ni в биологическую среду.

Целью настоящего исследования является определение условий окисления монолитного TiNi, которые обеспечат формирование на поверхности защитного слоя оксидов титана с лучшей коррозионной стойкостью и минимальным выделением никеля через него.

Экспериментальная часть

Для создания экспериментальных образцов использовались монолитные пластины никеля (Н-1) и губчатый титан (ТГ-90), которые были переплавлены в индукционной печи ИСВ-0,004-ПИ М1, в среде аргона. После кристаллизации полученные слитки обрабатывались на прокатном стане ДОУ-80 до достижения толщины 2 мм и ширины 15 мм. Далее производился отжиг материала для снятия напряжений после прокатки при температурах 800–1000 °С в трубчатой печи СУОЛ 0,4.4/12. Травление материала проводилось путем его помещения на 2–3 с в раствор H_2O: HNO_3: HF в соотношении компонентов 3:2:1 соответственно. Концентрация кислот составляла 45 % для плавиковой и 65 % для азотной кислот.

Оптимизация поверхности образцов проводилась путем термообработок в вакууме в электровакуумной печи СНВЭ-1,31/16-И4 и на воздухе в трубчатой печи СУОЛ, анодирования (табл. 1).

Таблица 1

Номенклатура образцов и режимы обработки их поверхности

Обозначение	среда	режим
TiNi-исх	-	-
TiNi-400	вакуум	60 мин.
TiNi-450	вакуум	60 мин.
TiNi-500	вакуум	60 мин.
TiNi-400В	воздух	60 мин.
TiNi-450В	воздух	60 мин.
TiNi-500В	воздух	60 мин.
TiNi-(HCl)	10 мл HCl+ 90 мл CH_3COOH	2 мин, U=10 В, I=0,15 А
TiNi-($HClO_4$)	5 мл $HClO_4$+ 100 мл CH_3COOH	2 мин, U=10 В, I=0,15 А

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили на системе Quanta 200 3D. Оптическая микроскопия выполнялась с помощью светового микроскопе ZEISS Axio Zoom.V16.

Оценка коррозионных характеристик проводилась с использованием метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Электрохимические измерения проводились в физиологическом растворе (0,9 % NaCl) в трехэлектродной прижимной ячейке с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х. Потенциодинамические кривые регистрировались при изменении потенциала от –1 до +1 В со скоростью изменения развертки 3 мВ/с.

Методом экстраполяции Тафеля получали значения тока коррозии ($I_{кор}$) и потенциала коррозии ($E_{кор}$), скорость коррозии рассчитывали с учетом площади контактирующей с электролитом поверхности по формуле (ASTM G102):

$$C_{кор} = 3{,}27 \times 10^{-3} i_{кор} EW/p,$$

где EW – эквивалентный вес материала (для исследуемого материала EW=26,36), ρ – плотность материала, $i_{кор}$ – плотность тока коррозии, мкА/см^2.

$$i_{кор} = \frac{I_{кор}}{S},$$

где $I_{кор}$ – ток коррозии, мкА, S – площадь поверхности, контактирующей с электролитом, см^2.

Исследовано выделение ионов никеля в раствор, имитирующий биологическую среду (0,9 % NaCl) в течение суток при 37 °С, с помощью атомно эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Avio 500.

Результаты

Установлено, что используемый режим термообработки на воздухе приводит к получению образцов с различной толщиной оксидной пленки TiO_2. Цветовой спектр

окисленной поверхности меняется в зависимости от толщины тонкой пленки TiO_2 из-за оптической интерференции между световыми волнами, которые отражаются от интерфейсов воздух-оксид и оксид-подложка. Термообработка в вакууме и анодирование не приводят к визуально заметным цветовым изменениям в структуре поверхности.

Исследования структурных особенностей методом оптической микроскопии до коррозионных испытаний показали, что поверхность всех исследуемых образцов имеет развитую морфологию, обусловленную методом получения. Их структура содержит ямки и ручьистый рельеф, направленный по оси прокатки.

Оценку коррозионной стойкости материала проводили по параметрам: ($I_{кор}$), ($E_{кор}$), ($C_{кор}$). Установлено, что повышение температуры термообработки как на воздухе, так и в вакууме приводит к снижению коррозионной стойкости материала на основе TiNi, что в первом случае связано с изменением структуры и состава оксидного слоя, а во втором случае, связано с сильным утонением оксидного слоя и выходом на поверхность слоя интерметаллидов ($TiNi_3$), которые создают локальные гальванические пары, ускоряющие коррозию. Образец TiNi-400B имеет наименьшие значения $I_{кор}$ (0,039 мкА) и $C_{кор}$ ($0{,}66\times10^{-3}$, мм/год), чем другие исследуемые образцы, из чего следует, что термообработка TiNi при 400 °C на воздухе повышает коррозионную стойкость материала.

С помощью растровой микроскопии установлено, что для исследуемых образцов после коррозии наблюдается образование очагов точечной, язвенной и подповерхностной коррозии. После коррозии методам энерго-дисперсионного анализа были обнаружены обогащенные никелем области.

Элементный анализ электролита после выдерживания проб в физиологическом растворе соотносится с результатами исследований коррозионной стойкости и структурных исследований экспериментальных образцов. Концентрация ионов никеля увеличивается с увеличением температуры термообработок. Наименьший выход ионов никеля наблюдается для образцов TiNi-400B и TiNi-HCl. Для всех исследуемых материалов выход ионов никеля в биологическую среду находится в безопасных пределах для организма.

Заключение

Таким образом, результаты работы показали, что термообработка на воздухе при 400°C в течение 60 минут и анодирование в смеси растворов соляной и уксусной кислот являются наиболее оптимальными методами обработки поверхности монолитных материалов на основе TiNi с целью повышения коррозионной стойкости и минимизации выхода ионов никеля в биологическую среду.

Список литературы

1. Wever D., Veldhuizen A., de Vries J., Busscher H. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy // Biomaterials. – 1998. – Vol. 19, № 7–9. – P. 761–769.

2. Shabalovskaya S., Anderegg J. Surface spectroscopic characterization of Ti Ni nearly equiatomic shape memory alloys for implants // Journal of Vacuum Science-Technology. – 1995. – Vol. 13, № 5. – P. 2624–2632.

УДК 54-116

Исследование физико-химических свойств скаффолдов на основе полилактида с кальциевым покрытием

Е.И. Бондарь, У.В. Хомутова, А.А.Черкасов
Научный руководитель: к.т.н., О.А. Лапуть
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: lizabondar2704@mail.ru

Investigation of physico-chemical properties of calcium-coated scaffolds based on polylactic acid

E.I. Bondar, U.V. Khomutova, A.A.Cherkasov
Scientific Supervisor: Ph.D. O.A. Laput
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: lizabondar2704@mail.ru

Abstract. *The effect of calcium magnetron sputtering on the physico-chemical properties of the surface of polylactide-based frameworks has been studied. The wetting angle was measured using the fixed drop method. The values of free surface energy were studied. The surface morphology was assessed using scanning electron microscopy.*
Key words*: polylactic acid, magnetron plasma, calcium coating.*

Введение

В настоящее время лечение костных дефектов, вызванных несчастными случаями, производственными или бытовыми травмами, является актуальной проблемой регенеративной медицины. Для устранения небольших костных дефектов наиболее широкое применение находят металлические пластины, металлокерамика и керамика, но несмотря на это, данные материалы обладают такими недостатками как возможность возникновения воспалительного иммунного ответа, отторжения и отсутствие возможности естественной регенерации костной ткани в области дефекта. Последние годы большой интерес для костной инженерии представляют материалы на основе полимерной составляющей. Одной из широко применяемых полимерных составляющих является полилактид. Полилактид (ПЛ) – алифатический полиэфир, способный разлагаться в среде живого организма без образования токсических соединений [1]. Материалы на основе лактида отличается довольно низкой смачиваемостью, в то время как изделия, применяемые в медицине, должны, напротив, обладать хорошо развитой и гидрофильной поверхностью для лучшей адгезии живых клеток. Данная проблема может быть решена с использованием плазменных технологий. Методы плазменного воздействия являются эффективными в своей способности изменять поверхностные свойства без учета объемных характеристик материала, а также улучшать смачиваемость поверхности. Одним из широко используемых методов плазменного модифицирования материалов для костной имплантологии является плазма магнетронного разряда. Ввиду своей повышенной плотности, плазма магнетронного разряда позволяет быстрее распылять и осаждать тонкие пленки на поверхности материалов. Также, ввиду низкой температуры протекания процесса напыления, данный вид обработки является оптимальным для термочувствительных полимерных подложек. Одним из наиболее перспективных видов тонких пленок для костной имплантологии являются кальциевые покрытия, напыленные методом магнетронной плазмы, ввиду того, что кальций является одним из компонентов, включенных в состав природной кости. Целью данной работы является исследование влияния кальциевого магнетронного напыления на физико-химические свойства поверхности скаффолдов на основе ПЛ.

Экспериментальная часть

Скаффолды на основе ПЛ получены методом электроспиннинга на установке Nanon-01 [2]. Напыление кальциевого покрытия на скаффолды ПЛ осуществлялось с применением магнетронного распыления в четырех различных непрерывных режимах (ИСЭ СО РАН, г. Томск). Исследуемым образцам, обработанным в режимах №1, №2, №3 и №4, были присвоены следующие названия: ПЛ1, ПЛ2, ПЛ3, ПЛ4, соответственно. Ввиду повышенной чувствительности полимерных скаффолдов к тепловой нагрузке, процесс напыления осуществлялся последовательными чередующимися сериями с паузами, когда магнетронный разряд выключался, позволяя образцу охладиться. Условия нанесения покрытия из кальция на поверхность материалов ПЛ представлены в табл. 1.

Для оценки смачиваемости поверхности образцов проводили измерение краевых углов методом лежащей капли при контакте с двумя жидкостями: водой и глицерином. Последующий расчет поверхностной энергии проводили с использованием ПО DSA1 на приборе EasyDrop (KRUSS). Исследование морфологии поверхности осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Quanta 200 3D (FEI Company).

Таблица 1

Условия напыления кальциевого покрытия на поверхность скаффолдов ПЛ

№ режима	№ образца ПЛ	Давление, мТорр	Время напыления	Ток, мА	Напряжение, В
1	ПЛ1	1,8	20 с х 3, с остыванием по 3 мин	200	250
2	ПЛ2	1,8	20 с х 6, с остыванием по 3 мин	200	250
3	ПЛ3	2,4	20 с х 3,с остыванием по 3 мин	160	340
4	ПЛ4	2,8	20 с х 3,с остыванием по 3 мин	160	330

Результаты

Согласно полученным результатам (табл. 2), значение краевого угла смачивания для образцов исходного ПЛ составляет 123,0 ° и 142,1 ° при смачивании водой и глицерином, соответственно. Вследствие напыления кальция наблюдается значительное снижение краевого угла образцов ПЛ1 И ПЛ4, следовательно, поверхность материалов становится более гидрофильной. Минимальное значение краевого угла смачивания было достигнуто для образца ПЛ №4 и составило 102,1 ° и 115,3 ° при смачивании водой и глицерином, соответственно.

Таблица 2

Поверхностная энергия образцов полилактида и краевой угол смачивания

Образец	Краевой угол смачивания θ, град		Поверхностная энергия, мН/м		
	Вода	Глицерин	Общая	Дисперсионная	Полярная
Исходный ПЛ	123,0 ± 8,3	142,1 ± 9,1	16,3 ± 1,0	3,7 ± 0,3	12,6 ± 0,7
ПЛ1	103,1 ± 9,6	117,2 ± 4,3	23,05 ± 1,2	1,24 ± 0,1	21,81 ± 1,1
ПЛ2	123,0 ± 9,0	124,0 ± 8,2	13,92 ± 0,8	2,56 ± 0,1	13,36 ± 2,8
ПЛ3	121,9 ± 5,1	117,1 ± 2,3	12,93 ± 0,8	12,3 ± 3,0	0,63 ± 0,1
ПЛ4	102,1 ± 8,1	115,3 ± 5,1	22,39 ± 1,1	0,87 ± 0,1	21,51 ± 1,0

Общая поверхностная энергия образцов ПЛ1 и ПЛ4 имеет тенденцию увеличиваться вследствие напыления кальция и составляет 23,05 и 22,39 мН/м, соответственно. Поверхностная энергия образцов ПЛ2 и ПЛ3 имеет тенденцию снижаться относительно значения поверхностной энергии исходного образца ПЛ ввиду того, что быть вызвано спеканием волокон поверхности, образованием более гладкой поверхности, и как следствие снижением краевого угла смачивания. Максимальное значение свободной поверхностной энергии (23,0 мН/м) наблюдается для образца ПЛ1 (рис. 1).

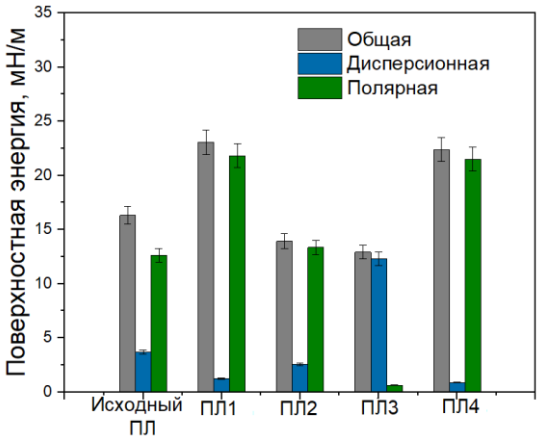


Рис. 1. Свободная поверхностная энергия для образцов ПЛ с кальциевым напылением

По СЭМ-изображениям видно, что вследствие магнетронного напыления кальция происходит утолщение волокон всех образцов относительно исходного ПЛ. Для образца ПЛ3 наблюдается спекание волокон полимера, материал становится непригодным для использования ввиду сильной деформации. Вследствие обработки структура поверхности образцов ПЛ1 и ПЛ4 (рис. 2, б, д) является более равномерной, относительно ПЛ2 и ПЛ3, и близкой к структуре исходного ПЛ (рис. 2, а).

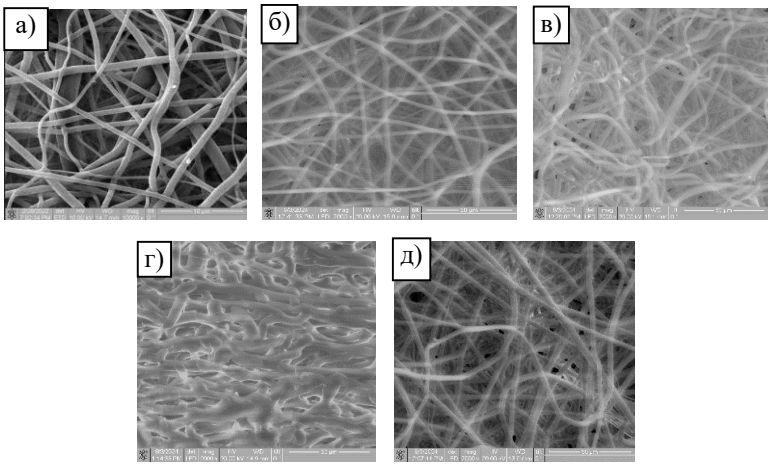


Рис. 2. СЭМ-изображения: а) исходного ПЛ; б) ПЛ + режим № 1; в) ПЛ + режим № 2; г) ПЛ + режим № 3; д) ПЛ + режим № 4

Заключение

Таким образом, изучено влияние магнетронного напыления кальция на физико-химические свойства поверхности скаффолдов на основе ПЛ. Было установлено, что вследствие напыления кальция наблюдается увеличение свободной поверхностной энергии для образцов ПЛ1 и ПЛ4, как следствие – улучшение смачиваемости поверхности. Наименьшее значение краевого угла смачивания наблюдается для образца ПЛ4 и составляет 102,1 ° и 115,3 ° при смачивании водой и глицерином, соответственно.

Список литературы

1. Luraghia A. et al. The effect of hydroxyapatite on polylactides // Science of polymers. – 2021. – P.11–12.

2. Laput O.A., Khomutova U.V., et al. Effect of Nitrogen Arc Discharge Plasma Treatment on Physicochemical Properties and Biocompatibility of PLA-Based Scaffolds // Polymers. – 2023. – № 15. – P. 3381.

УДК 665.753.4

Депрессорный эффект композиции н-парафины/депрессорная присадка

В.С. Борисов, Я.П. Морозова
Научный руководитель: Я.П. Морозова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vsb36@tpu.ru

Depressant effect of the n-paraffin/depressant additive composition

V.S. Borisov, Y.P. Morozova
Scientific supervisor: Y.P. Morozova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vsb36@tpu.ru

Abstract. *This paper examines the analysis of the depressant effect of a composition consisting of n-paraffins and a depressant additive in diesel fuel.*
Key words: *diesel fuel, paraffin hydrocarbons, depressant additive, low-temperature properties, cold filter plugging point.*

Введение

Дизельное топливо является одним из основных продуктов нефтепереработки, который используется в транспортном, промышленном и сельскохозяйственном секторах. Его широкое применение обусловлено высокой энергетической эффективностью и стабильностью работы двигателей внутреннего сгорания. Согласно данным [1] в Российской Федерации в год производится около 80 млн. т. дизельного топлива, когда в тоже время производство бензина составляет около 40 млн. т.

Значительная часть дизельного топлива используется в Арктике и северных регионах нашей странны. Для данных территорий необходимо топливо с хорошими низкотемпературными свойствами. Исследование данных свойств дизельного топлива играет важную роль для эффективной эксплуатации двигателей и транспортировки топлива при различных климатических условиях. К низкотемпературным свойствам относятся температуры помутнения и застывания, а также предельная температура фильтруемости.

Производство зимних и арктических марок дизельного топлива в основном связано с высокими энергетическими и финансовыми затратами, поэтому для улучшения данных свойств целесообразнее использовать наиболее простой и экономичный способ – добавление депрессорных присадок. Механизм действия депрессоров основан на их адсорбции на поверхности кристаллов н-парафинов, что препятствуют росту кристаллов и предотвращает образование крупных кристаллических структур, что позволяет топливу застывать при более низких температурах. Однако присадки не всегда обеспечивают желаемый эффект, что связано с различным составом анализируемых топлив. Установлено, что на эффективность депрессорных присадок наиболее сильное воздействие оказывает различная концентрация парафиновых углеводородов в составе топлива.

Таким образом, цель данной работы заключается в анализе депрессорного эффекта композиции, состоящей из н-парафинов и депрессорной присадки.

Экспериментальная часть

В работе был использован один образец товарного дизельного топлива и коммерческая депрессорная присадка, условно обозначенная G1.

Для определения температур помутнения и застывания, был использован жидкостный низкотемпературный термостат «КРИО-ВТ-05-02. Для определения предельной температуры

фильтруемости (ПТФ) помимо термостата была использована специализированная установка для определения ПТФ.

На следующем этапе была приготовлена смесь дизельного топлива с присадкой в соответствии с рекомендациями производителя – в концентрации 0,26 мл на 100 мл топлива, и аналогично определены низкотемпературные свойства (табл. 1). Полученные данные позволили оценить эффективность присадки G1 в отношении низкотемпературных свойств.

Для дальнейшего исследования из образца мазута были выделены н-парафиновые углеводороды, согласно [2]. Сущность метода заключалась в предварительном удалении асфальто-смолистых веществ из мазута, их экстракции и последующей адсорбции, а также в выделении парафинов с помощью смеси ацетона и толуола при температуре – 20 °С.

Далее были приготовлены смеси дизельного топлива с н-парафиновыми углеводородами в количестве 0,01 и 0,02 % мас. Для каждой смеси были определены низкотемпературные свойства. После этого в образцы была добавлена депрессорная присадка и аналогично определены низкотемпературные свойства.

Результаты

Низкотемпературные свойства образца дизельного топлива представлены в табл. 1.

Таблица 1

Низкотемпературные свойства образца дизельного топлива

Свойство	Значение
Температура помутнения, °С	-7
ПТФ, °С	-14
Температура застывания, °С	-24

Исходя из значения ПТФ, представленного в таблице 1, образец дизельного топлива соответствует марке Л (Летнее), согласно [3].

Низкотемпературные свойства смеси дизельного топлива с депрессорной присадкой представлены в табл. 2.

Таблица 2

Низкотемпературные свойства смеси дизельного топлива с депрессорной присадкой G1

Свойство	Значение
Температура помутнения, °С	-7
ПТФ, °С	-31
Температура застывания, °С	-40

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что температура помутнения образца дизельного топлива не изменилась после добавления присадки. Однако удалось добиться улучшений значения ПТФ и температуры застывания. ПТФ снизилась на -17 °С, что соответствует марке З (Зимнее), согласно [3]; температура застывания снизилась на -16 °С.

Низкотемпературные свойства смесей дизельного топлива с н-парафиновыми углеводородами представлены в таблице 3.

Как видно из данных табл. 3, добавление н-парафиновых углеводородов к образцу дизельного топлива не повлияло на температуру помутнения. Однако значения ПТФ улучшились на 7 и 8 °С соответственно, что позволило улучшить марку топлива до Е (Межсезонное) согласно [3]. Температура застывания в обоих случаях практически не изменилась.

Таблица 3

Низкотемпературные свойства смесей дизельного топлива с н-парафиновыми углеводородами

Свойство	Содержание н-парафиновых углеводородов, % мас.	
	0,01	0,02
Температура помутнения, °С	-7	-7
ПТФ, °С	-22	-21
Температура застывания, °С	-23	-23

Низкотемпературные свойства смесей дизельного топлива с н-парафиновыми углеводородами и депрессорной присадкой представлены в табл. 4.

Таблица 4

Низкотемпературные свойства смесей дизельного топлива с н-парафиновыми углеводородами и депрессорной присадкой G1

Свойство	Содержание н-парафиновых углеводородов, % мас.	
	0,01	0,02
Температура помутнения, °С	-8	-9
ПТФ, °С	-35	-33
Температура застывания, °С	-38	-40

Исходя из данных, представленных в табл. 4 видно, что температура помутнения смеси дизельного топлива и н-парафиновых углеводородов в количестве 0,01 и 0,02 % мас. после добавления присадки G1 снизилась на 1 и 2 °С соответственно. Также удалось добиться улучшения значения ПТФ на 4 и 2 °С соответственно. Так, добавление углеводородов в концентрации 0,01 % мас. улучшило марку дизельного топлива до З (Зимнее), согласно [3]. В смеси с содержанием н-парафинов равном 0,01 % мас. значение температуры застывания повысилось на 2 °С, а в смеси содержанием 0,02 % мас. – не изменилось.

Заключение

Таким образом, в ходе работы установлено, что комбинация депрессорной присадки с н-парафиновыми углеводородами при добавлении в дизельное топливо позволяет улучшить его низкотемпературные свойства. Данный эффект связан с тем, что при добавлении н-парафиновых углеводородов в состав топлива их общее количество увеличивается, что влечет за собой увеличение количества зарождающихся центров кристаллизации. Депрессорная присадка, в свою очередь, оказывает воздействие на больше количество начальных центров кристаллизации и эффективнее проявляет свои свойства.

Список литературы

1. Рынок дизельного топлива. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://prcs.ru/analytics-article/rynok-dizelnogo-topliva/ − Дата обращения 06.03.2025.

2. ГОСТ 11851-85. Издания. Нефть. Метод определения парафинов. – Москва : Межгосударственный стандарт. – 1986. – 17 с.

3. ГОСТ 305-2013. Издания. Топливо дизельное. Технические условия. – Москва : Стандартмнформ. – 2019. – 12 с.

УДК 581.41

Сравнение суммарного содержания флавоноидов в водно-спиртовых экстрактах травы донника

А.Д. Бояринцева, К.Ю. Подойницына, А.А. Шейченко
Научный руководитель: старший преподаватель, к.т.н. Е.Г. Шаповалова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: anzhela.boyarinceva@gmail.com

Comparison of the total flavonoid content in water-alcoholic extracts of melilotus herb

A.D. Boyarintseva, K.Yu. Podoynitsina, A.A. Sheychenko
Scientific Supervisor: Senior Lecturer, Ph.D. Ye.G. Shapovalova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: anzhela.boyarinceva@gmail.com

Abstract. *This study is devoted to the quantitative determination of the sum of flavonoids in the composition of water-ethanol extracts of melilotus albus and melilotus officinalis obtained by Soxhlet reflux extraction method, as well as to the evaluation of the influence of extraction duration on their extraction. It has been experimentally confirmed that these species of melilotus serve as sources of flavonoids. The comparative analysis of extracts has established their higher content in the extract of melilotus officinalis, which presumably provides a greater potential for its biological activity, including antioxidant activity. Also revealed greater efficiency of extraction of flavonoids from the melilotus herb in the process of 4-hour extraction in relation to a 2-hour process.*
Key words*: flavonoids, water-alcoholic extracts, Soxhlet extraction, Melilotus albus* Medik., *Melilotus officinalis* L.

Введение

Благодаря интенсивному развитию современной науки и технологии появляются новые вещества с заданными свойствами и прогнозируемыми биологическими эффектами, в т. ч. в медицине, космецевтике, пищевой индустрии, химической промышленности и т. д. Синтетически полученные вещества, несомненно, демонстрируют высокую эффективность, но на ряду с этим препараты природного происхождения никаким образом не утратили своей актуальности в наши дни. Они продолжают быть высоко востребованными не только среди потребителей-приверженцев здорового образа жизни и естественных методов поддержания здоровья, но и охватывают все большую аудиторию. Это подтверждают современные тенденции спроса на препараты растительного происхождения в виду многоплановых и мягких воздействий на организм и сниженной вероятностью возникновения нежелательных последствий применения в сравнении с искусственно созданными препаратами.

Многие производители фармацевтической индустрии активно применяют растительное сырье в качестве ключевых компонентов при создании лекарственных препаратов и средств. Так, препараты на основе женьшеня являются адаптогенами и укрепляют иммунитет, пустырника – снижают тревожность и стресс, корня куркумы обладают противовоспалительными свойствами и т.д. Это объясняется тем, что растительное сырье является источником широкого спектра биологически активных веществ (БАВ), проявляющих многообразие фармакотерапевтических эффектов. И в этом смысле донник не исключение.

Данное травянистое растение семейства бобовых *(Fabaceae)* находит широкое и основное применение в сельском хозяйстве, агро- и биотехнологиях как ценное кормовое растение, высокопродуктивный медонос, сидерат и удобрение для повышения плодородности почв, основа для производства биогербицидов и инсектицидов [1]. Но также немаловажно его значение для медицины и производства лекарственных препаратов, о чем необходимо

помнить. Благодаря многообразию компонентного состава донника (кумарины, полифенольные соединения, флавоноиды, дубильные вещества, сапонины, терпены, каротиноиды, витамины и др.) он обладает множеством лечебных эффектов: противовоспалительное, болеутоляющее, бактерицидное действия, антиоксидантные свойства, седативный, ранозаживляющий, кровоостанавливающий эффекты и т. д. [2–5]

Одну из важных ролей в проявлении донником комплекса биологических эффектов играют флавоноиды в его составе. Они обуславливают спазмолитическую, капилляроукрепляющую, антиоксидантную активности, гемореологические и другие свойства [6, 7].

Целью данного исследования является определение количественного содержания флавоноидов в водно-спиртовых экстрактах донника белого и донника лекарственного, оценка влияния длительности экстракции на их извлечение и сравнительный анализ потенциала биологической активности для дальнейшего применения данных сведений при производстве лекарственных препаратов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования стали водно-спиртовые экстракты донника белого (*Melilotus albus* Medik.) и донника лекарственного (*Melilotus officinalis* L.), полученные методом рефлюкс экстракции по Сокслету, при нагревании на водяной бане.

Исходным сырьем для получения экстрактов выступала трава донника белого и донника лекарственного (сухие стебли, листья и цветки растений), заготовленная в окрестностях г. Томска в период с 2023 по 2024 год в фазе массового цветения и высушенная методом воздушно-теневой сушки до воздушно-сухого состояния. Экспериментальные условия экстракции представлены в табл. 1 ниже.

Таблица 1

Условия экстракции на аппарате Сокслета

Размер частиц, мм	Соотношение «сырье : экстрагент»	Время экстракции, мин	Температура экстракции, °С	Экстрагент
1,0	1:100	120	80	70 % этиловый спирт
		240		

Исследование суммарного содержания флавоноидов в полученных экстрактах исследуемых образцов проводили методом спектрофотометрии на приборе UV/VIS Spectrometer T6U («PERSEE», КНР), длина волны – 415 нм. В качестве стандарта был использован рутин. Метод заключается в образовании кислотоустойчивых комплексов алюминия (III) с С-4 кето- и/или с С-3 или С-5 гидроксильными группами в составе флавоноидов, которые демонстрируют максимумы поглощения при длинах волн в диапазоне 415–440 нм [8].

Результаты

Экспериментальные данные количественного определения флавоноидов в полученных экстрактах установили, что уровень их содержания сравним и сопоставим в рамках одного вида донника, значительной разницы не выявлено. Однако в обоих случаях варьирования длительности экстракции прослеживается тенденция к количественному превышению их содержания в экстрактах донника лекарственного.

Согласно количественным характеристикам экстрактов, можно заключить, что экстракция в течение 4 ч более эффективна для извлечения флавоноидов.

Результаты исследования приведены в табл. 2 ниже.

Таблица 2

Результаты определения суммарного содержания флавоноидов (P = 0,95; n = 3)

Отличительная характеристика условий экстракции (время, мин)	Вид донника	Содержание флавоноидов, мг/дм^3
120	Донник белый	136 ± 3
	Донник лекарственный	161 ± 3
240	Донник белый	260 ± 3
	Донник лекарственный	383 ± 6

Заключение

Водно-этанольные рефлюкс экстракции, проведенные на аппарате Сокслета, подтвердили наличие флавоноидов в составе травы донника, что говорит об их действенности и приемлемости для извлечения данной группы БАВ.

Экспериментально установлено, что для извлечения наибольшего количества флавоноидов из травы донника наиболее предпочтительна 4-х часовая экстракция при прочих равных ее условиях (степень измельчения сырья – 1,0 мм; соотношение сырья к экстрагенту – 1:100; температура – 80 °С; экстрагент – 70 % этиловый спирт).

Опираясь на количественное их содержание в полученных экстрактах, можно отметить, что донник лекарственный способен накапливать их в большей мере, а соответственно, обладает предположительно большим потенциалом биологической активности, в частности и антиоксидантной. Оба растения, как и их экстракты, могут быть использованы в качестве компонентной базы лекарственных средств и препаратов.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2024-0009.

Список литературы

1. Зеленев А.В. Донник двулетний как улучшитель плодородия почвы в сухостепной зоне Нижнего Поволжья // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. – 2021. – № 2. – С. 50–64.

2. Ягодка В.С. Фитотерапия в дерматологии и косметике. – Киев: Здоровья, 1987. – 135 с.

3. Самбукова Т.В., Овчинников Б.В. Перспективы использования фитопрепаратов в современной фармакологии // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. – 2017. – Т. 2, № 2. – С. 56–63.

4. Al-Snafi A.E. Chemical constituents and pharmacological effects of Melilotus officinalis – a Review // Journal of Pharmacy (IOSRPHR). – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 26–36.

5. Бубенчикова В.Н., Дроздова И.Л. Изучение состава фенольных соединений донника лекарственного методом ВЭЖХ // Химико-фармацевтический журнал. – 2004. – № 4. – С. 24–25.

6. Болотова В.Ц., Лесиовская Е.Е., Марченко Н.В. и др. Атеросклероз и ишемическая болезнь сердца: возможности фитотерапии // Фиторемедиум. – 2002. – № 2. – С. 3–6.

7. Буданцев А.Л., Пастушенков Л.В. Лекарственные растения-антигипоксанты // Фиторемедиум. – 2002. – № 2. – С. 34–47.

8. Тутельян В.А., Эллер К.И., Аристархова Т.В. и др. Методы анализа минорных биологически активных веществ пищи. – Москва : Династия, 2010. – 180 с.

УДК 54.057

Нитрат-цитратный синтез и исследование твёрдых растворов замещения алюминатов иттрия-гадолиния со структурой граната

Н.А. Бричков
Научный руководитель: доцент, к.х.н., Л.Н. Мишенина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: nikita_br@rambler.ru

Nitrate-citrate synthesis and investigation of solid solutions of yttrium-gadolinium aluminates with garnet structure

N.A. Brichkov
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. L.N. Mishenina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: nikita_br@rambler.ru

Abstract. *In the present study five samples of garnets with formula $Y_xGd_{(3-x)}Al_5O_{12}$, where x is equal to 0; 0,75; 1,5; 2,25; 3, were synthesized by nitrate-citrate method. The results of X-ray phase analysis proved the probability of yttrium substitution by gadolinium. The best result of this process was reached at the ratio of $Gd^{3+}:Y^{3+}=75:25$.*
Key words: *garnet, solid solutions, substitution solutions*

Введение

В настоящее время особый интерес представляют соединения со структурой граната. На их основе создаются и исследуются люминофоры, которые нужны в световой промышленности. В частности, структура граната используется в основе такого соединения, как иттрий-алюминиевый гранат (YAG), допированный ионами Ce^{3+}. Он хорошо поглощает свет в синей области и излучает его в жёлтой [1].

Исходя из этого высок интерес получения соединений на основе структуры YAG, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками. В этой работе были приготовлены твёрдые растворы на основе алюминатов иттрия и гадолиния нитрат-цитратным методом состава $Y_xGd_{(3-x)}Al_5O_{12}$, где x = 0; 0,75; 1,5; 2,25; 3 и исследован их состав методом рентгенофазового анализа (РФА) с уточнением структуры методом Ритвельда с использованием программы ReX, визуализация структуры проведена при помощи программы VESTA.

Экспериментальная часть

Нитрат-цитратным методом получены твердые растворы замещения состава $Y_xGd_{(3-x)}Al_5O_{12}$. В качестве исходных веществ использовали нонагидрат нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3·9H_2O$), гексагидрат нитрата гадолиния ($Gd(NO_3)_3·6H_2O$), гексагидрат нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3·6H_2O$), моногидрат лимонной кислоты ($H_4Cit·H_2O$) и дистиллированную воду. Навески исходных компонентов, взятые в стехиометрическом соотношении, смешали и растворили в воде. Полученный раствор перемешали и выпарили на водяной бане, в процессе удаления воды образовался гель, который перешел в белый порошок – ксерогель. Полученный прекурсор подвергался термической обработке в муфельной печи при температуре 1000 °C в течение 3 часов. Схема синтеза представлена на рис. 1.

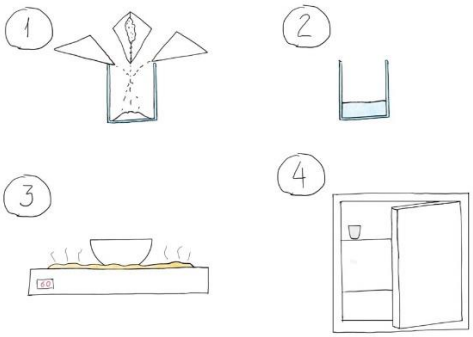


Рис. 1. Схема синтеза твёрдых растворов замещения состава $Y_xGd_{(3-x)}Al_5O_{12}$, где x = 0; 0,75; 1,5; 2,25; 3

Качественный и количественный состав образцов выполнен методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием полнопрофильного метода Ритвельда, достоверность которого определяется R_{wp}-фактором. При $R_{wp} \leq 0,2$ количественный анализ считается достоверным до 1 масс. %, а рассчитанные параметры решетки – до 0,05 Å. Расшифровка рентгенограмм образцов проводилась с использованием базы данных кристаллических структур Crystallography Open Database (COD) [2].

Результаты

Результаты РФА показали, что при увеличении содержания гадолиния в системе $Y_3Al_5O_{12}$ – $Gd_3Al_5O_{12}$ (GAG) доля фазы граната снижается, однако существует во всех образцах. Однофазный алюминат гадолиния состава $Gd_3Al_5O_{12}$ не был получен, в образце присутствует фаза перовскита $GdAlO_3$. Параметр решётки граната в данном ряду равномерно увеличивался, что объясняется большим радиусом атома гадолиния по отношению к иттрию, что подтверждает формирование твердых растворов замещения на основе алюмоиттриевого граната. Параметры элементарной ячейки гранатов, а также фазовые соотношения в смеси приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты уточнения структуры методом Ритвельда для твёрдых растворов замещения состава $Y_xGd_{(3-x)}Al_5O_{12}$

Образец	Фаза	Количественное содержание, % (масс.)	Параметры эл. ячейки, a, Å	R_{wp}
$Y_3Al_5O_{12}$	$Y_3Al_5O_{12}$	100	12,024	0,11
$Y_{2,25}Gd_{0,75}Al_5O_{12}$	$Y_3Al_5O_{12}$	100	12,046	0,12
$Y_{1,5}Gd_{1,5}Al_5O_{12}$	$Y_3Al_5O_{12}$	100	12,082	0,15
$Y_{0,75}Gd_{2,25}Al_5O_{12}$	$Y_3Al_5O_{12}$	100	12,106	0,20
$Gd_3Al_5O_{12}$	$Gd_3Al_5O_{12}$	30	12,120	0,13
	$GdAlO_3$	70	–	

По рентгенограммам, представленным на рис. 2, и по данным табл. 1 можно судить о внедрении в структуру YAG ионов гадолиния. Это же подтверждается профилем линейного распределения Y, Gd (рис. 3).

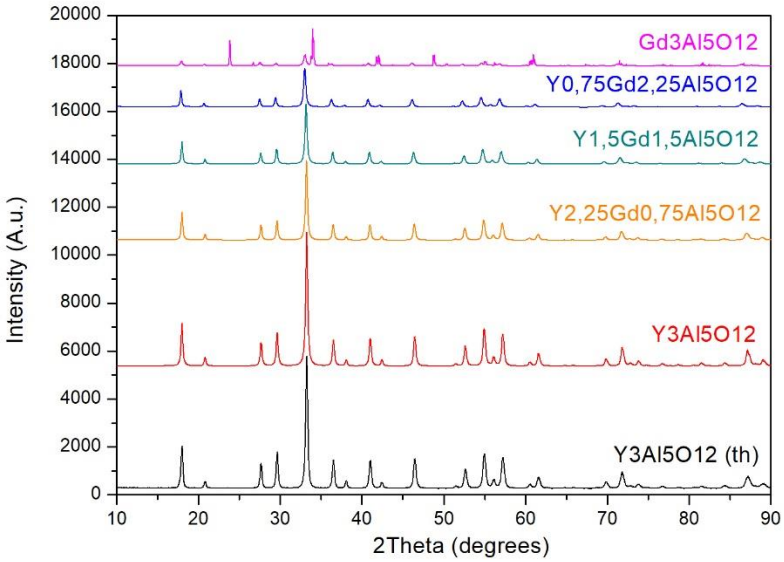


Рис. 2. Рентгенограммы полученных образцов

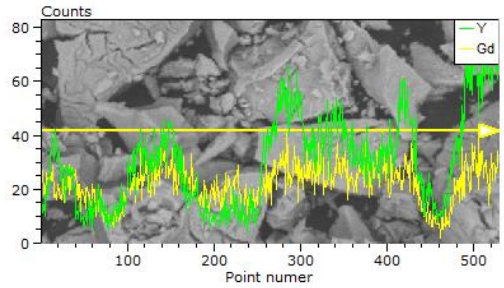


Рис. 3. Профиль линейного распределения Y, Gd

Наибольшее количественное внедрение гадолиния в структуру граната было отмечено в образце $Y_{0,75}Gd_{2,25}Al_5O_{12}$, таким образом формирование твердого раствора замещения со структурой граната в системе $Y_3Al_5O_{12}$ – $Gd_3Al_5O_{12}$ возможно при содержании ионов гадолиния до 75 % (мол.).

Заключение

Были синтезированы образцы состава $Y_xGd_{(3-x)}Al_5O_{12}$, где x = 0; 0,75; 1,5; 2,25; 3 нитрат-цитратным методом при 3-часовом прокаливании при температуре 1000 °C. На основании рентгенофазового анализа были сделаны выводы о возможности встраивания гадолиния в структуру граната. Максимальное количество ионов гадолиния в твердом растворе замещения в структуре YAG составляет 75 % (мол.).

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (проект FSWM-2025-0013).

Список литературы

1. Дейнеко Д.В. Люминофоры на основе трикальцийфосфата : дис. … доктора химических наук / Д.В. Дейнеко. – Москва, 2024. – 444 с.

2. Открытая База данных по кристаллографии – [Б. м.], 2025. – URL: https://www.crystallography.net/cod/index.php (дата обращения: 01.03.2025).

УДК 54-116

Исследование поверхностных свойств скаффолдов на основе полилактида и поликапролактона с иммобилизованной гиалуроновой кислотой

А.А. Брюзгина, О.А. Лапуть, Д.А. Зуза
Научный руководитель: доцент, д.ф-м.н., И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: bryuzgina2016@mail.ru

Research of surface properties of scaffolds based on polylactide and polycaprolactone with immobilised hyaluronic acid

A.A. Bryuzgina, O.A. Laput, D.A. Zuza
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: bryuzgina2016@mail.ru

Abstract. *This research presents the effect of glow discharge treatment in a nitrogen stream at an exposure time of 5 min and immobilisation of hyaluronic acid with different contents on the contact properties of the surface of poly-L-lactide (PLA) and poly-ε-caprolactone (PCL) scaffolds. The wettability of the original and modified PLA and PCL samples was analysed by measuring the contact angle using the lying drop method and calculating the surface energy.*
Key words*: poly-L-lactide, poly-ε-caprolactone, glow discharge, hyaluronic acid, wettability*

Введение

Использование волокнистых скаффолдов на основе поли-L-лактида (ПЛА) и поли-ε-капролактона (ПКЛ) в тканевой инженерии является перспективным для создания искусственных тканей и органов благодаря их биосовместимости, биоразлагаемости и хорошим механическим свойствам [1]. Однако такие недостатки, как гидрофобность поверхности и отсутствие функциональных групп ограничивают их применение в качестве основ для раневых покрытий. Одной из перспективных стратегий модифицирования поверхности скаффолдов на основе ПЛА и ПКЛ является комбинированные методы модифицирования поверхности, сочетающие первичную активацию поверхности потоками плазмы азота с дальнейшим прививанием различных биоактивных структур и полимерных агентов [2]. Под воздействием плазмы азота происходит ионизация молекул газа, что приводит к образованию активных частиц, которые образуют на полимерной поверхности полярные азотсодержащие функциональные группы [3]. Такие реактивные группы, как амино- ($-NH_2$) и иминные группы ($-C = N$) могут вступать в реакции с биомолекулами, обеспечивая стабильное ковалентное связывание и повышая биосовместимость материала. Гиалуроновая кислота (ГК) – это природный полисахарид, который играет ключевую роль в регенерации тканей, заживлении ран и поддержании структурной целостности клеток и тканей, являясь основным компонентом соединительной ткани. Эффективным подходом к созданию раневых покрытий является создание гидрофильного покрытия ГК на поверхности пористых скаффолдов, механически изолирующего поверхность раны от внешней среды и обладающего стимулирующим эффектом, ускоряющим регенеративные процессы при длительно незаживающих ранах после травм и оперативных вмешательств [4]. Таким образом, целью данной работы являлось сравнительное исследование влияния содержания иммобилизованных молекул ГК на заранее модифицированную плазмой тлеющего разряда в потоке азота поверхность скаффолдов ПЛА и ПКЛ в течение 5 минут на контактные свойства поверхности материалов.

Экспериментальная часть

Экспериментальные образцы на основе ПЛА (M_w = 150 тыс. г/моль) и ПКЛ (M_w = 170 тыс. г/моль) изготавливали методом электроспиннинга, распыляя растворы ПЛА в дихлорметане, ПКЛ в хлороформе на цилиндрический коллектор. Основные параметры процесса представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры получения образцов ПЛА и ПКЛ

Полимер	Растворитель	Концентрация, масс.%	Скорость подачи раствора, мл/ч	Приложенное напряжение, кВ	Расстояние между иглой и коллектором, мм
ПЛА	хлороформ	5	2	27	150
ПКЛ	дихлорметан	22	1,5		

Обработка экспериментальных образцов низкотемпературной плазмой тлеющего разряда осуществлялась с использованием плазмохимической системы на основе лабораторного стенда ОКТАГОН-ТЭСТ (ИСЭ СО РАН, г. Томск) в атмосфере азота в течение 5 минут. Экспериментальные образцы ПЛА и ПКЛ с модифицированной поверхностью разрезали на сегменты размером 10×10 см и погружали в водный раствор высокомолекулярной ГК (M_w=1,8×10^6 г/моль), варьируя концентрацию раствора 0,15 %, 0,20 % и 0,30 %. Через сутки образцы промывали дистиллированной водой и оставляли сушиться. Для оценки смачивания поверхности исходных образцов и после поверхностного модифицирования проводили измерение краевого угла смачивания (КУС) методом лежащей капли и последующий расчет поверхностной энергии (ПЭ) с помощью ПО ADVANCE (KRUSS) на приборе DSA25 (KRUSS). Тестовые жидкости – дистиллированная вода и глицерин.

Результаты

Смачиваемость поверхности скаффолдов определялась путем измерения КУС между сидячей каплей тестовой жидкости и поверхностью образцов, результаты показаны на рис. 1. После модифицирования поверхности скаффолдов ПЛА и ПКЛ плазмой N_2 значение КУС несколько снизилось со значений 121,2 ± 6,1 ° и 122,6 ± 6,1 ° до значений 110,7 ± 5,5 ° и 98,9 ± 4,9 ° соответственно из-за включения гидрофильных функциональных групп (азот- и кислородсодержащих) в результате применения азотной плазмы. Для образцов ПЛА и ПКЛ с иммобилизованной ГК КУС определялись в пределах одного значения – около 70 °.

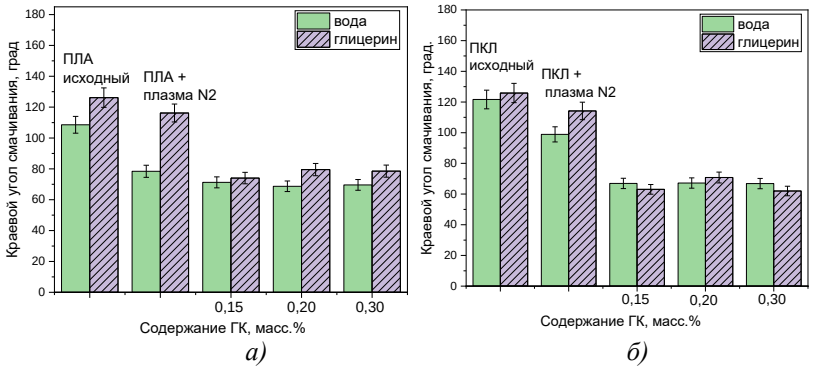


Рис. 1. Зависимость КУС от содержания ГК в растворе для образцов: а) ПЛА; б) ПКЛ

Обратная краевому углу смачивания зависимость наблюдается для значений свободной ПЭ, которая повышается с увеличением содержания прививаемой ГК в растворе для образцов ПЛА и ПКЛ. При этом максимальное увеличение свободной ПЭ достигается для образцов, обработанных плазмой с привитой ГК в растворе на поверхности в количестве

0,20 масс. % с преобладанием полярной компоненты (табл. 2). Исходя из результатов, можно заключить, что первичная активация поверхности потоками плазмы азота с дальнейшим прививанием ГК является подходящим методом создания гидрофильной поверхности скаффолдов ПЛА и ПКЛ.

Таблица 2

Свободная поверхностная энергия исследуемых образцов

Образец	Свободная энергия поверхности, мН/м	Дисперсионная компонента, мН/м	Полярная компонента, мН/м
ПЛА исходный	4,4±0,2	4,4±0,2	0
ПЛА + плазма N_2	113,9±5,7	25,4±1,3	88,6±4,4
ПЛА + плазма N_2 + ГК (0,15 масс.%)	93,1±1,7	4,6±0,2	28,5±1,4
ПЛА + плазма N_2 + ГК (0,20 масс.%)	102,9±5,1	4,9±0,2	98,1±4,9
ПЛА + плазма N_2 + ГК (0,30 масс.%)	48,1±2,4	40,7±2,0	7,3±0,3
ПКЛ исходный	5,2±0,3	0,1	5,1±0,3
ПКЛ + плазма N_2	59,2±2,9	8,6±0,4	50,6±2,5
ПКЛ + плазма N_2 + ГК (0,15 масс.%)	55,4±2,8	12,5±0,6	22,9±1,1
ПКЛ + плазма N_2 + ГК (0,20 масс.%)	72,2±3,6	3,5±0,2	68,7±3,4
ПКЛ + плазма N_2 + ГК (0,30 масс.%)	64,6±3,2	0,8±0,04	63,8±3,2

Заключение

В исследовании оценивалось влияние иммобилизованного покрытия на основе ГК на заранее активированную плазмой азота поверхность скаффолдов ПЛА и ПКЛ. Показано улучшение гидрофильных свойств поверхности как для образцов ПЛА, так и для образцов ПКЛ с увеличением содержания прививаемой ГК в растворе. Результаты исследования позволят создать новые биосовместимые волокнистые материалы на основе ПЛА и ПКЛ с гидрофильным покрытием для улучшенной адгезии клеток, что важно для успешной интеграции скаффолдов в ткани.

Результаты были получены в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки России, проект No FSWM-2025-0013.

Список литературы

1. Narayanan B., Bhaskar R., Han S. Recent Advances in the Biomedical Applications of Functionalized Nanogels // Pharmaceutics. – 2022. – Vol. 14. – P. 2832.

2. Ghosh R. et al. Surface-modified diopside-reinforced PCL biopolymer composites with enhanced interfacial strength and mechanical properties for orthopedic applications // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – Vol. 16, № 6. – P. 7670–7685.

3. Ozaltin K., Di Martino A., Capakova Z., Lehocky M. Plasma Mediated Chlorhexidine Immobilization onto Polylactic Acid Surface via Carbodiimide Chemistry: Antibacterial and Cytocompatibility Assessment // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – P. 1201.

4. Mozaffari A. et al. Argon and argon–oxygen plasma surface modification of gelatin nanofibers for tissue engineering applications // Membranes. – 2021. – Vol. 11, № 1. – P. 31.

УДК 542.06

Исследование реакции взаимодействия 2,4,6-триметилгликолурила с β-пропиолактоном

А.С. Васильчук, К.Ю. Новолоков
Научный руководитель: к.х.н. В.С. Мальков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: vasilchuk-02@bk.ru

Investigation of the reaction of 2,4,6-trimethylglycoluryl with β-propiolactone

A.S. Vasilchuk, K.Y. Novolokov
Scientific Supervisor: Ph.D. V.S. Malkov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: vasilchuk-02@bk.ru

Abstract. *This work describes a study of the synthesis of N-monocarboxylic glycoluryl derivative by reacting 2,4,6-trimethylglycoluryl with β-propiolactone in the presence of a strong base. The structure of the resulting compound was confirmed by NMR spectroscopy and mass spectrometry.*
Key words*: 2,4,6-trimethylglycoluryl, β-propiolactone, strong base.*

Введение

В настоящее время гликолурилы и их производные используются во многих областях науки и промышленности. Они нашли своё применение в качестве азотсодержащих удобрений, ингибиторов горения при изготовлении бумаги, добавок к лакам и краскам, стабилизаторов полимеров, а также как основа для синтеза фармацевтических препаратов [1].

Последнее является одной из наиболее важных задач органической химии, которая предполагает синтез веществ, обладающих биологической и фармакологической активностью. Способность гликолурилов проявлять одновременно гидрофильные и липофильные свойства обусловливает физиологическое действие этих соединений. Они легко проникают в организм и преодолевают гематоэнцефалический барьер. Препараты на основе гликолурила используют в качестве психотропных, антибактериальных, ноотропных и нейротропных веществ. Так тетраметилгликолурил – мебикар, применяется в качестве дневного транквилизатора [2, 3]. Поэтому изучение взаимодействий гликолурила с другими классами органических веществ, а также исследование биологической активности веществ, полученных в результате этого взаимодействия, является важным направлением для органической химии.

β-пропиолактон (БПЛ) – высоко реакционноспособная молекула, обладающая биологической активностью. Высокая реакционная способность β-пропиолактона обусловлена его строением, соединение представляет собой напряжённый четырехчленный цикл. При разных условиях происходит раскрытие цикла, что приводит к образованию высоко реакционноспособного алкилирующего агента. Благодаря своей реакционной способности, БПЛ используется в качестве бактерицида для лечения поверхностных язв, а также в качестве противогрибкового средства для вакцин. БПЛ был использован в качестве стандартного эталонного химического препарата для исследования рака и мутагенности, в результате была получена значительная информация о его взаимодействии с клеточными макромолекулами [4].

Целью данной работы является исследование реакции взаимодействия 2,4,6-триметил-гликолурила с β-пропиолактоном в присутствии сильного основания, а также изучение продуктов этого взаимодействия.

Экспериментальная часть

Синтез 3-(2,4,6-триметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион) пропионовой кислоты. В трёхгорлой колбе, продутой инертным газом, снабжённой обратным

холодильником и термометром, растворяют 2,4,6-триметилгликолурил (1), предварительно синтезированный по методике [5], в ДМСО, нагревают смесь и при перемешивании вносят сильное основание, получая промежуточное соединение (2) (Рис. 1).

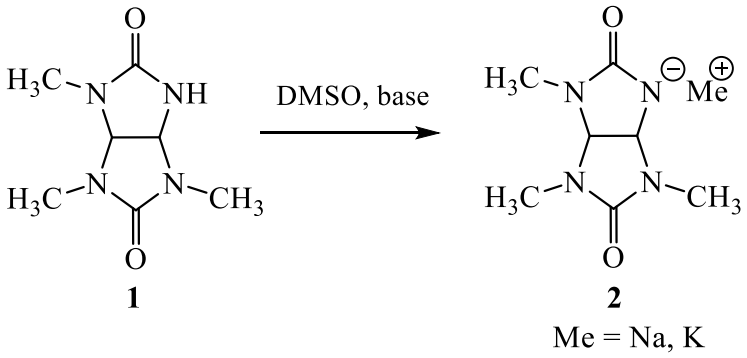


Рис. 1. Схема взаимодействия 2,4,6-триметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона с сильным основанием

Затем добавляют β-пропиолактон и выдерживают реакционную массу не менее 4 часов, получая продукт (3) (Рис. 2).

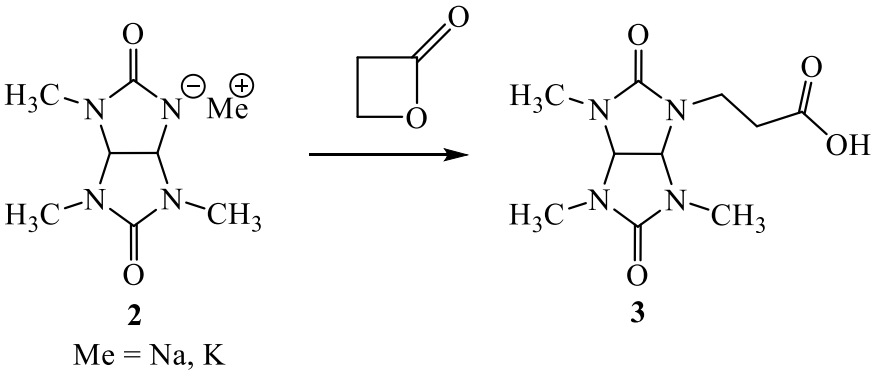


Рис. 2. Схема синтеза 3-(2,4,6-триметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион)пропионовой кислоты

Протекание реакции взаимодействия 2,4,6-триметилгликолурила с β-пропиолактоном контролировали по исчезновению пятна 2,4,6-триметилгликолурила методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Неподвижная фаза силикагель (пластинки Sorbfil), подвижная фаза (элюент) ацетон, проявляли с помощью спиртового раствора нингидрина. R_f(2,4,6-триметилгликолурила) = 0,6.

Результаты

В ходе реакции взаимодействия 2,4,6-триметилгликолурила с β-пропиолактоном в реакционной массе образуются различные примеси: продукт полимеризации β-пропиолактона, спирт, акриловая кислота, а также остаточные количества исходных реагентов. На содержание этих примесей в реакционной смеси оказывает влияние температура, время синтеза и сила используемого основания. Для идентификации продуктов реакции использовали методы ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ-МС.

Заключение

В результате работы была исследована реакция взаимодействия 2,4,6-триметилгликолурила с β-пропиолактоном, в ходе которой была впервые получена 3-(2,4,6-триметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион)пропионовая кислота.

Структура 3-(2,4,6-триметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион)пропионовой кислоты также была подтверждена методами ЯМР-спекроскопии ^{1}H, ^{13}C и масс-спетрометрии.

Список литературы

1. Bakibaev A., Uhov A., Malkov V., Panshina S. Synthesis of glycolurils and hydantoins by reaction of urea and 1, 2-dicarbonyl compounds using etidronic acid as a “green catalyst” // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2020. – Vol. 57. – P. 4262–4270.

2. Val'Dman A.V. [et al.] A study of the spectrum of psychotropic action of Mebicar // Bulletin of Experimental Biology and Medicine. – 1980. – Vol. 89, № 5. – P. 621–624.

3. Chegaev K.Y. [et al.] New functional glycoluril derivatives // Mendeleev Communications. – 2001. – Vol. 11, № 1. – P. 32–33.

4. Brusick D.J. The genetic properties of beta-propiolactone // Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology. – 1977. – Vol. 39, № 3–4. – P. 241–255.

5. Kravchenko A.N. [et al.] Synthesis of new chiral mono-, di-, tri-, and tetraalkylglycolurils // Russian chemical bulletin. – 2005. – Vol. 54. – P. 691–704.

УДК 615.4

Оценка биологической эквивалентности капсул с новым связующим веществом по тесту «Растворение»

А.А. Волохович[1,2]
Научный руководитель: доцент, д.ф.н. В.С. Чучалин[2]
[1]АО «Органика»,
Россия, г. Новокузнецк, Кузнецкое ш., д. 3, 654034
[2]Сибирский государственный медицинский университет,
Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050
e-mail: alina-allyanova@mail.ru

Assessment of biological equivalence of capsules with a new binder by the "Dissolution" test

A.A. Volokhovich[1,2]
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. V.S. Chuchalin[2]
[1]J.S.C. “Organica”, Russia, Novokuznetsk, Kuznetsk sh., 3, 654034
[2]Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moskovsky trakt, 2, 634050
e-mail: alina-allyanova@mail.ru

Abstract. *Generics can utilize identical or alternative excipients to ensure correspondence to the reference product, impacting processability, biopharmaceutical characteristics, and bioavailability. Optimizing the excipient composition is critical for efficacy, safety, and stability. Confirmation of bioequivalence for new excipients is mandatory, based on in vivo/in vitro studies. ALMA (glycoluril derivative, TSU) is a promising binder for solid dosage forms as an alternative to imported povidones.*

Key words: *generic, excipients, binder, capsules, bioavailability, bioequivalence, povidones.*

Введение

Производство дженериков предполагает использование вспомогательных веществ, как идентичных их набору в составе оригинальных препаратов, так и других эксципиентов, обеспечивающих соответствие характеристик получаемого продукта показателям референтного препарата. При этом вспомогательные вещества важны не только для формирования приемлемых технологических параметров таблетируемых или капсулируемых смесей, но и для обеспечения биофармацевтических показателей качества препарата. При этом, даже одно и то же вспомогательное вещество разных производителей может по-разному влиять на биодоступность лекарственного средства.

Выбор оптимального состава вспомогательных веществ критически важен для эффективности, безопасности и стабильности лекарственного средства [1]. Биоэквивалентность лекарственных препаратов, определяемая сходством показателей их биодоступности, подтверждается исследованиями *in vivo* (предполагает испытания на людях) и *in vitro* (тест «Растворение») [3, 4]. Метод *in vitro* учитывает класс лекарственного вещества по BCS (биофармацевтической системы классификации), характеристики растворения, вспомогательные вещества в составе и риски для пациентов [3, 5, 6]. Регистрация дженериков с новыми вспомогательными веществами требует обязательного подтверждения их биоэквивалентности референтному препарату [2, 4].

Перспективным новым вспомогательным веществом является оригинальное производное гликолурила с рабочим наименованием – АЛМА, разработанное учеными Томского государственного университета. Этот мономер, благодаря своим физико-химическим и технологическим свойствам, может использоваться как связующее вещество в твердых лекарственных формах. АЛМА рассматривается как альтернатива импортируемым поливинилпирролидонам (повидонам) с разной молекулярной массой.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются образцы готовых лекарственных форм Целекоксиб капсулы 100 мг и 200 мг, изготовленные с использованием промышленных образцов повидона К-25 (референтный препарат) и образцы готовых лекарственных форм, изготовленные с заменой ПВП на мономер АЛМА (исследуемый препарат).

Исследование по тесту «Растворение» проводили с использованием аппарата «вращающаяся корзинка». Количество вещества, перешедшего в среду растворения, проводили методом спектрофотометрии при длине волны 250 нм в соответствии с НД на референтный препарат.

Для каждого из исследуемых и референтных препаратов было отобрано для исследования по 12 проб в пяти временных точках через 5, 10, 15, 20, 30 минут. Для каждой временной точки были рассчитаны относительные стандартные отклонения (RSD, %). Результаты исследования считали достоверными, если величина RSD не превышала 10 % для всех временных точек за исключением первой [7].

Результаты

В соответствии с BCS целекоксиб относится к II классу, т.е. к веществам, имеющим плохую растворимость и высокую проницаемость [8].

На рис. 1 и 2 представлены профили высвобождения действующего вещества из капсул Целекоксиб 100 мг (T_1) и 200 мг (T_2), изготовленных с использованием АЛМА в качестве связующего вещества, в сравнении с профилями растворения референтных препаратов Целекоксиб капсулы 100 мг (R_1) и 200 мг (R_2), в состав которых в качестве связующего компонента входит повидон К-25.

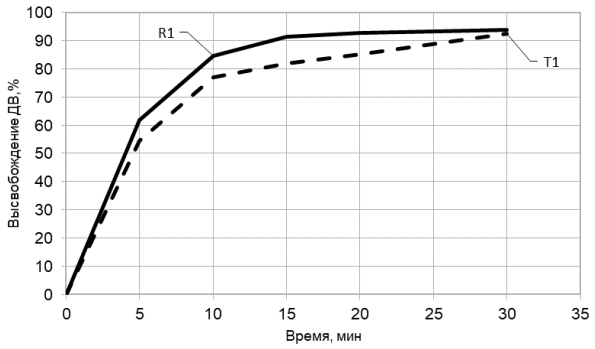


Рис. 1. Профили высвобождения образца Целекоксиб капсулы 100 мг, изготовленного с использованием АЛМА (T_1), и референтного препарата Целекоксиб капсулы 100 мг (R_1), изготовленные с использованием промышленного образца повидона К-25

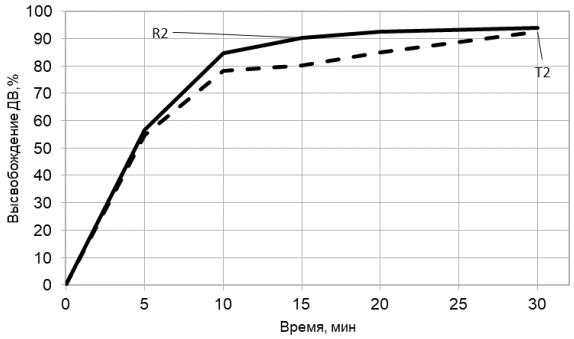


Рис. 2. Профили высвобождения образца Целекоксиб капсулы 200 мг, изготовленного с использованием АЛМА (T_2), и референтного препарата Целекоксиб капсулы 200 мг (R_2), изготовленные с использованием промышленного образца повидона К-25

В табл. 1 представлены факторы подобия и различия, вычисленные относительно референтных препаратов Целекоксиб капсулы 100 мг и 200 мг.

Таблица 1

Значения факторов различия и подобия (сходимости) испытуемых образцов Целекоксиб капсулы 100 мги 200 мг

Испытуемый препарат	Среда растворения	Скорость вращения корзинки, об/мин	Фактор различия, f_1	Фактор подобия, f_2
Целекоксиб капсулы 100 мг	буферный раствор pH 12	100	7,9	56,8
Целекоксиб капсулы 200 мг			6,6	59,3
Рекомендуемые нормы			От 0 до 15	От 50 до 100

На основании анализа полученных значений факторов f_1 и f_2 можно сделать вывод о подобии профилей высвобождения действующего вещества испытуемых образцов капсул Целекоксиба 100 мг и 200 мг и референтного препарата, изготовленного с использованием повидона К-25. Вещество АЛМА, использованное в качестве связующего компонента в составе испытуемых образцов, не оказывает отрицательного влияния на кинетику высвобождения активного компонента целекоксиб из капсулированных лекарственных форм.

Заключение

Образцы ЛП Целекоксиб капсулы 100 мг и 200 мг, имеющие в составе вещество АЛМА в качестве замены повидона К-25, показали удовлетворительные результаты по тесту «Растворение». Профили высвобождения испытуемых ЛП и референтных препаратов являются подобными, что свидетельствует о фармацевтической эквивалентности воспроизведенного ЛП Целекоксиб капсулы 100 мг и 200 мг референтному лекарственному препарату.

Список литературы

1. Березина Г.Р. Вспомогательные вещества в технологии готовых лекарственных форм. – Иваново: – Изд-во ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», 2016. – 81 с.

2. Хохлова А.Л., Пятигорская Н.В. Промышленная фармация. Путь создания продукта: монография. – Москва : Российская академия наук, 2019. – 394 с.

3. Смехова И.Е., Молдавери Б.Л., Перова Ю.М. Исследование эквивалентности таблеток ранитидина in vitro по тесту «Растворение» // Химико-фармацевтический журнал. – 2009. – № 11 (43). – С. 44–48.

4. Багирова В.Л., Взорова Л.Н., Граковская Л.К. Об общей фармакопейной статье «Растворение» // Химико-фармацевтический журнал. – 2001. – № 4 (35). – С. 39–41.

5. Раменская Г.В., Шлыков В.С., Деханова О.А. Сравнительная оценка in vitro таблетированных лекарственных форм триметазидина пролонгированного действия // Химико-фармацевтический журнал. – 2009. – № 12 (43). – С. 36–38.

6. Демина Н.Б. Биофармацевтическая классификационная система как инструмент разработки дизайна и технологии лекарственной формы // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2017. – № 2 (19). – С. 57–60.

7. Решение Совета ЕЭК от 03.11.2016 № 85 «Об утверждении Правил проведения исследований биоэквивалентности лекарственных препаратов в рамках Евразийского экономического союза».

8. База данных по БКС // Химико-фармацевтическая академия биотехнологический факультет: сайт. – 2008–2009. – URL: http://www.fptl.ru/pharmrazrabotka/BCS_database.html#end.

УДК 54.062

Лабдановые спирты пихты сибирской (*Abies sibirica*) - выделение и анализ

И.О. Волошанин, Д.В. Хребтова, А.Г. Бумажная
Научный руководитель: к.б.н., А.В. Кайгородцев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634045
E-mail: ilyavoloshanin@gmail.com

Labdane alcohols of Siberian fir (*Abies sibirica*) - isolation and analysis

I.O. Voloshanin, D.V. Khrebtova, A.G. Bumazhnaya
Scientific Supervisors: Ph.D. A.V. Kaygorodcev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634045
E-mail: ilyavoloshanin@gmail.com

Abstract. *In the work, the isolation of labdane alcohol fractions from Siberian fir woody greens and quantitative determination of labdanum alcohols were carried out. The sources of isolation were CO2-extract of Siberian fir woody greens and hydrocarbon extract from meal after CO_2-extraction. Qualitative and quantitative analysis was carried out by gas chromatography with different detection, as a result of which 4 labdane alcohols were identified and their content was determined.*
Key words: *extraction, GC-MS, labdane alcohols, Abies sibirica.*

Введение

Пихта сибирская (*Abies sibirica*) представляет собой широко распространённый вид хвойных деревьев. Высокое содержание биологически активных соединений, включая терпеноиды, флавоноиды, каротиноиды и другие фитохимические компоненты [1], обусловливает её использование в народной медицине. В настоящее время экстракты растительного сырья пихты сибирской находят применение в фармацевтической, сельскохозяйственной, парфюмерно-косметической и других отраслях промышленности.

Особый интерес в последние десятилетия вызывают дитерпеноиды лабданового типа, которые отличаются уникальной структурой и проявляют широкий спектр биологической активности. Различные представители этого класса соединений, в частности лабдановые спирты, проявляют противовирусные, противогрибковые, противовоспалительные, противоопухолевые и другие свойства [2, 3], что делает их перспективными для применения в области фармакологии и медицины.

Количественное определение лабдановых спиртов в продуктах переработки экстрактов хвойных растений, таких как пихта сибирская, является важным этапом для оценки их потенциала в качестве сырья для разработки новых лекарственных средств.

Целью настоящего исследования является выделение фракций лабдановых спиртов из экстрактов пихты сибирской и их количественное определение.

Экспериментальная часть

Для выделения фракции лабдановых спиртов в качестве исходного сырца использовали масляно-эфирный комплекс (МЭК) CO_2-экстракта древесной зелени пихты сибирской и углеводородный экстракт из шрота после CO_2-экстракции. Объекты исследования были предоставлены компанией «Солагифт».

Полученный в результате CO_2-экстракции МЭК предварительно разделяли методом гидродистилляции на эфирные масла и кубовый остаток, представляющий малолетучие компоненты экстракта. Далее кубовый остаток МЭК омыляли 30 % водным раствором гидроксида калия. Неомыляемые вещества из полученной смеси извлекали экстракцией гексаном, который впоследствии удаляли выпариванием. Фракцию лабдановых спиртов

МЭК (образец № 1) извлекали из нейтральной части пятикратным экстрагированием 80 % этиловым спиртом при гидромодуле 8, после чего экстрагент также удаляли выпариванием.

Фракцию лабдановых спиртов углеводородного экстракта шрота (образец № 2) получали по методу аналогичному предыдущему, но без использования этапа гидродистилляции.

В качестве образца для сравнения использовали препарат «Силбиол», также предоставленный компанией «Солагифт» (образец № 3).

Для качественного анализа использовали газовый хромато-масс спектрометр Shimadzu QP-2020, оснащённый квадрупольным масс-спектральным детектором с электронной ионизацией и колонкой 30 м × 0,32 мм, HP-5, с толщиной фазы 0,25 мкм (Agilent Technologies). В качестве газа-носителя использовали гелий со скоростью потока 1,5 мл/мин. В течении первых 3 минут поддерживали изотермический режим при 80 °С, затем программированный подъём температуры 10 °С/минуту до 320 °С с выдержкой при конечной температуре 5 минут. ГХ-МС анализ проводили в режиме SCAN с диапазоном масс-сканируемых ионов 35–650 Да. Температура ионного источника +230 °С, температура интерфейса + 250 °С; напряжение на ионном источнике 0,2 кВ.

Для количественного анализа использовали газовый хроматограф Хроматэк Кристалл 5000.2, с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 30 м × 0,32 мм, HP-5, с толщиной фазы 0,25 мкм (Agilent Technologies). В качестве газа-носителя использовали азот со скоростью потока 1,7 мл/мин. Деление потока: 1:40. В течении первых 2 минут поддерживали изотермический режим при 80 °С, затем программированный подъём температуры 10 °С/минуту до 320 °С с выдержкой при конечной температуре 5 минут. Температура детектора: 310 °С. Для количественного определения использовался стандартный образец лабданового спирта склареола.

Результаты

Качественную идентификацию проводили путём сопоставления полученных масс-спектров с библиотечными масс-спектрами (NIST14, NIST14s, WII main, WII del, WII rep) в программном обеспечении GCMSolution ver 4.42. Были идентифицированы 4 лабдановых спирта: 13-эпиманоол, цис-абиенол, 13(16),14-лабдиен-8-ол и (11E,13Z)-лабдадиен-8-ол.

Хроматографические профили образцов на области выхода дитерпеноидов представлены на рис. 1.

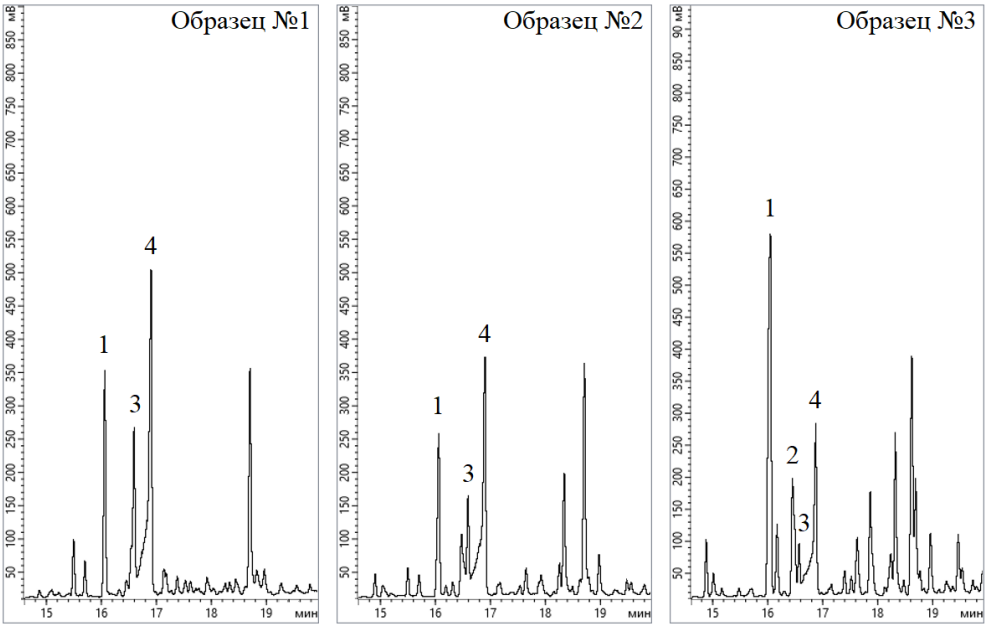


Рис. 1. Хроматограммы образцов фракций лабдановых спиртов, область дитерпеноидов: 1 – 13-эпиманоол, 2 – 13(16),14-лабдиен-8-ол, 3 – (11E,13Z)-лабдадиен-8-ол, 4 – цис-абиенол

По результатам количественного определения суммарное содержание лабдановых спиртов в образцах находится в диапазоне концентраций от 150 до 250 мг/г (табл. 1). Наибольшее количество лабдановых спиртов обнаружено в образце № 1 (232,4 мг/г), относительно меньше было определено в образцах № 2 (160,8 мг/г) и № 3 (175,7 мг/г). Во всех образцах преобладающим по содержанию компонентом является цис-абиенол.

Таблица 1

Результаты количественного анализа на содержание лабдановых спиртов

№	Компонент	Образец № 1		Образец № 2		Образец № 3	
		C, мг/г	t, мин	C, мг/г	t, мин	C, мг/г	t, мин
1	13-Эпиманоол	51,8	16,68	40,7	16,67	60,7	16,68
2	13(16),14-Лабдадиен-8-ол	-	-	-	-	17,2	17,13
3	(11E,13Z)-Лабдадиен-8-ол	41,0	17,22	23,6	17,21	13,9	17,21
4	Цис-абиенол	139,6	17,54	96,5	17,53	83,9	17,53
	Сумма компонентов	**232,4**		**160,8**		**175,7**	

Заключение

Были выделены фракции лабдановых спиртов из экстрактов пихты сибирской, а также определено количественное содержание лабдановых спиртов в пересчёте на стандарт склареола.

Определено, что основными компонентами во фракциях лабдановых спиртов являются 13-эпиманоол и цис-абиенол. Наибольшее содержание лабдановых спиртов среди трёх исследуемых образцов определено в экстракте, полученном из масляной фракции CO_2-экстракта пихты сибирской.

Продукты спиртовой экстракции нейтральных веществ древесной зелени пихты сибирской, полученные с применением CO_2- и последующей углеводородной экстракции по содержанию лабдановых спиртов не уступают препарату «Силбиол» и могут быть перспективны в фармакологической и сельскохозяйственной отраслях.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2024-0009.

Список литературы

1. Рубчевская Л.А., Грачева Е.В., Демина О.В., Рубчевская Л.П. Исследование химического состава шрота древесной зелени пихты сибирской // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 10. – С. 36–39.

2. Wang Y., Tang P., Tu W., Gao Q., Wang C. [et al.] Highly anticipated natural diterpenoids as an important source of new drugs in 2013–2023 // Chinese Chemical Letters. – 2025. – Vol. 36, № 1. – P. 109955.

3. Ge J., Liu Z., Zhong Z., Wang L., Zhuo X., [et al.] Natural terpenoids with anti-inflammatory activities: Potential leads for anti-inflammatory drug discovery // Bioorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 124. – P. 105817.

УДК 547.7

Исследование процесса синтеза олигомерных продуктов конденсации гликкольурила с оксиэтилидендифосфоновой кислотой

Ю.К. Гильмханова, А.Э. Ухов
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: yulya.gilmhanova@gmail.com

Investigation of the synthesis of oligomeric condensation products of glycoluryl with oxyethylenediphosphonic acid

Y.K. Gilmkhanova, A.E. Ukhov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: yulya.gilmhanova@gmail.com

Abstract. *The study of the synthesis of oligomeric condensation products of glycoluryl (OGU) with an oxy-ethylene diphosphonic acid (OEDP) plasticizer is an urgent task in the field of polymer chemistry and materials science. In recent decades, a new direction in the chemistry of glycolurils has been developing – the creation of macrocyclic compounds with unique controlled properties based on glycolurils and its derivatives and the formation of supramolecular systems with their participation. Supramolecular substances based on glycolurils are proposed as materials with "molecular recognition" properties.*

Key words: *glycoluryl, supramolecular systems, polymer, oxy-ethylene diphosphonic acid.*

Введение

Исследование процесса синтеза олигомерных продуктов конденсации гликолурила (ОГУ) с использованием в качестве пластификатора оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) представляет собой важное направление в органической химии и материаловедения.

Молекула гликолурила (ГУ) очень реакционноспособна: четыре донорные (-NH) группы позволяют синтезировать широкий спектр его производных, которые находят применение в самых различных областях [3].

Олигомеры гликолурила могут служить «строительными блоками» для создания гидрогелей, благодаря, наличию реакционноспособных групп, таких как: гидроксильных, карбоксильных и фосфоновых групп. Гидрогели образуются при сшивании олигомеров, что приводит к формированию трехмерной сетки, способной удерживать воду. Одним из основных направлений применения гидрогелей, как суперабсорбирующих полимеров, является сельское хозяйство. Гидрогели способны контролировано высвобождать питательные вещества и воду, обеспечивая более рациональное использование ресурсов [1].

В последние десятилетия развивается новое направление в химии гликолурилов – создание макроциклических соединений с уникальными контролируемыми свойствами на основе гликолурилов и его производных и формирование супрамолекулярных систем с их участием. Олигомеры могут участвовать в образовании супрамолекулярных структур за счет нековалентных взаимодействий (водородные связи, ионные взаимодействия). Промежуточные олигомеры, полученные в результате конденсации гликолурила с ОЭДФ, могут обладать уникальными характеристиками, такими как: повышенная устойчивость к химическим воздействиям и улучшенная термостойкость [2]. Таким образом, целью данного исследования является изучение процессов синтеза олигомерных продуктов конденсации гликолурила с оксиэтилендифосфоновой кислотой (ОЭДФ).

Экспериментальная часть

В данной работе было проведено четыре синтеза с различным мольным соотношением гликолурила к ОЭДФ соответственно: 1:0,005. (синтез № 1), 1:0,5 (синтез № 2), 1:1 (синтез № 3) и 1:2 (синтез № 4).

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, поместили гликолурил, воду и ОЭДФ при перемешивании. После гомогенизации смеси добавили параформальдегида. Реакционную массу выдерживают 24 часа при температуре 100 °С, образовавшийся осадок отфильтровали и промыли горячей водой для удаления ОЭДФ. Вещество ОГУ (синтез № 3) порошок белого цвета, выход составил 8,3 г.

Аналогичным методом, при мольном соотношении 1:0,005. (синтез № 1), 1:0,5 (синтез № 2) и 1:2 (синтез № 4) гликолурила к ОЭДФ соответсвенно были, одновременно, синтезированы ОГУ. Выход составил 7,4 г (синтез № 1), 8,8 г (синтез № 2) и 8,2 г (синтез № 4).

Полученные олигомеры гликолурила были исследованы с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и инфракрасной спектроскопией (ИК-спектр).

Результаты

Для изучения влияния количества ОЭДФ на синтез ОГУ было проведено четыре синтеза с различным мольным соотношением гликолурила и ОЭДФ: 1:0,005. (синтез № 1), 1:0,5 (синтез № 2), 1:1 (синтез № 3) и 1:2 (синтез № 4) соответственно (рис. 1).

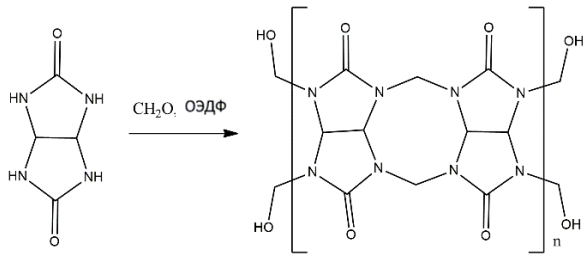


Рис. 1. Схема синтеза олигомеров гликолурила

ИК-спектр был проведен для продуктов из синтезов (синтез № 3 и синтез № 4):

1) ИК-спектр (продукта, синтезированного из олигомеров гликолурила, полученных при соотношении 1:1 гликолурила к ОЭДФ соответственно), $см^{-1}$: 3200-3650 (уш.) (ν, OH), 1692 (ν, C=O), 1453 (δ, CH_2)

2) ИК-спектр (продукта, синтезированного из олигомеров гликолурила, полученных при соотношении 1:2 гликолурила к ОЭДФ соответственно), $см^{-1}$: 3200-3650 (уш.) (ν, OH), 1690 (ν, C=O), 1451 (δ, CH_2)

При проведении четырех параллельных синтезов фиксировали образование продукта по времени реакции, данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость образования продукта от времени

№ синтеза	Время обесцвечивания раствора, мин.	Время образования продукта, мин.
1	61	111
2	35	75
3	30	63
4	30	63

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что различное мольное соотношение гликолурила к ОЭДФ влияет на время образования продукта. При мольном соотношение 1:1 (синтез № 3) и 1:2 (синтез № 4) гликолурила к ОЭДФ соответственно, продукт образовался быстрее (через 63 минуты), чем при мольном соотношение 1:0,005.

(синтез № 1) и 1:0,5 (синтез № 2) гликолурила к ОЭДФ соответственно (через 111 минут и 75 минут соответственно).

Полученные данные ГПХ показывают, что в синтезе № 1 полимерные соединения отсутствуют, в то время как синтезы № 2, № 3, № 4 содержат полимеры с низкомолекулярным и высокомолекулярным распределением (рис. 2).

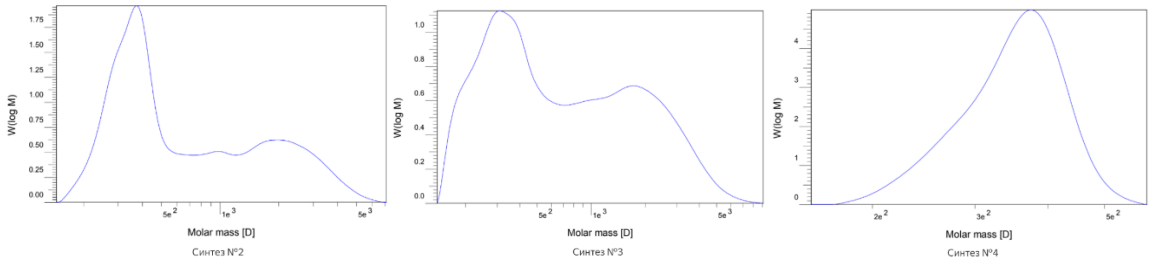


Рис. 2. Массовое распределение олигомеров гликолурила в синтезах № 2, № 3, № 4

Молекулярные массы ГПХ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Молекулярные массы полученные при ГПХ

№ синтеза	Mn, г/моль	Mw, г/моль	D
1	-	-	-
2	494,91	1029,90	2,08
3	477,65	1089,40	2,28
4	336,29	350,64	1,04

По анализу ГПХ можно приблизительно определить количество звеньев, считая, что полимер на основе гликолурила обладает структурой, представленной на рис. 1.

Тогда по формуле:

$$n = \frac{M_{w\ \text{полимера}}}{M_{\text{мономера}}}$$

В случае низкомолекулярного распределения n = 2, в случае высокомолекулярного n = 6.

Заключение

Таким образом, были проведены четыре синтеза олигомеров ГУ с различным мольным соотношением гликолурила к ОЭДФ. Методом ГПХ было определено, что в синтезе № 1 отсутствуют полимерные соединения, в то время как синтезы № 2, 3, 4 содержат полимеры с низкомолекулярным и высокомолекулярным распределением. Так же было выявлено, что на время образования продукта влияют мольные соотношения гликолурила к ОЭДФ.

Список литературы

1. Bakibaev A.A., Malkov V.S., Kurgachev D.A., Kotelnikov O.A. Methods of analysis of glycoluril and its derivatives // Bulletin of the Karaganda University Chemistry series. – 2020. – Vol. 100. – P. 5–34.

2. Kravchenko N.S., Trunova N.N. Glycolurils in alpha-ureido- and alpha-aminoalkylation reactions. AlphaUreidoalkylation of sulfamides with N-(hydroxymethyl)glycolurils // Russ. Chem. Bull. – 2006. – Vol. 56. – P. 2272–2276.

3. Ponomarenko O.V., Panshina S.Y., Bakibaev A.A. Glycoluril and Its Chemical Properties // Eurasian Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 110, № 2. – P. 4–28.

УДК 544.478.02

Влияние природы промотирующего металла на структурные характеристики Pd в биметаллических катализаторах

С.А. Гулевич, М.П. Щербакова-Санду, Е.П. Мещеряков
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: semen20200@gmail.com

Influence of the nature of the promoting metal on the structural characteristics of Pd in bimetallic catalysts

S.A. Gulevich, M.P. Shcherbakova-Sandu, E.P. Meshcheryakov
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. Sci. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: semen20200@gmail.com

Abstract. *In this study, bimetallic Pd-Fe/Al_2O_3 and Pd-Bi/Al_2O_3 catalysts were investigated by the XPS. The dependences observed with the addition of Bi and Fe to Pd in comparison with monometallic samples are discussed.*
Key words: *bimetallic catalysts, X-ray photoelectron spectroscopy.*

Введение

Разработка высокоэффективных и селективных катализаторов является одной из ключевых задач современной химии. Биметаллические катализаторы на основе палладия привлекают значительное внимание благодаря возможности синергетического эффекта, проявляющегося в улучшении каталитических характеристик по сравнению с монометаллическими катализаторами [1]. Палладий в сочетании со вторым металлом-промотором, обладающим способностью модифицировать электронную структуру палладия, позволяет создавать каталитические системы с уникальными свойствами [2].

В данной работе образцы наноразмерных катализаторов Pd-Bi и Pd-Fe, нанесенных на γ-Al_2O_3, приготовленные по единой методике и взятые при равном соотношении Pd/M (где M – Bi, Fe), исследованы методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Обсуждаются изменения в структуре катализаторов, наблюдаемые при добавлении металлов разной природы.

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов Pd-M/Al_2O_3 с общей массой металлов 5 масс. % и атомными соотношениями Pd/M равными 5/1 были приготовлены методом совместной пропитки γ-Al_2O_3 (фракции 0,125–0,250 мм). В качестве источников металлов были использованы уксуснокислые растворы точной навески прекурсоров – ацетатов и ацетилацетонатов ($Pd(Acac)_2$, $Bi(Ac)_3$, $Fe(Acac)_3$). После пропитки и отгонки растворителя образцы были последовательно прокалены в атмосферах Ar (525 °C), O_2 (375 °C) и H_2 (525 °C) в течение 2-х часов. Монометаллические образцы приготовлены по аналогичной методике.

Электронное состояние металлов было исследовано методом РФЭС. Деконволюированные спектры РФЭС представлены в сравнении с монометаллическими референсными образцами.

Результаты

Профили РФЭС для монометаллических образцов сравнения Pd/Al_2O_3, Fe/Al_2O_3, Bi/Al_2O_3 приведены на рис. 1. Профиль Pd 3d состоит из двух пиков – Pd $3d_{5/2}$ и Pd $3d_{3/2}$ (рис. 1, а). Профиль Bi 4f состоит из пиков $4f_{7/2}$ и $4f_{5/2}$ (рис. 1, б). Профиль Fe 2p состоит из

пиков Fe $2p_{3/2}$ и Fe $2p_{1/2}$, однако, для сравнения с биметаллическим образцом был проанализирован только пик Fe $2p_{3/2}$ (рис. 1, в), так как интенсивность Fe $2p_{1/2}$ в Pd-Fe/Al_2O_3 слишком низкая для интерпретации (рис. 2, г).

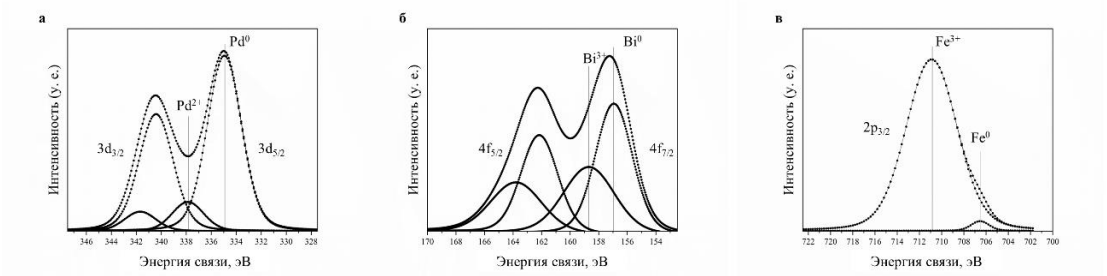


Рис. 1. Профили монометаллических образцов сравнения: Pd/Al_2O_3 (а), Bi/Al_2O_3 (б) и Fe/Al_2O_3 (в)

В случае всех образцов наблюдаются вклады как окисленного, так и восстановленного состояний металлов. Присутствие окисленного состояния неизбежно ввиду влияния оксида алюминия, используемого в качестве носителя для наночастиц. Интересной особенностью является тот факт, что Pd в монометаллическом образце имеет довольно высокий вклад восстановленного состояния, что демонстрирует его низкую активность взаимодействия с кислородом в нормальных условиях. Однако, в случае Fe, мы можем наблюдать почти полное отсутствие металлического состояния на спектрах РФЭС. Объяснением этому факту может являться сильная склонность железа к поверхностной коррозии, что в случае малых наночастиц может приводить к объемному процессу.

Таблица 1

Энергии связывания и соотношение состояний металлов в образцах

Образец	Энергия связи, эВ	Доля состояния, %
Pd/Al_2O_3	Pd^0 335,0 Pd^{2+} 337,9	86,7 13,3
Bi/Al_2O_3	Bi^0 156,9 Bi^{3+} 158.7	58,6 41,4
Fe/Al_2O_3	Fe^0 706,1 Fe^{3+} 710,9	98,2 1,8
Pd-Bi/Al_2O_3	Pd^0 334,3 Pd^{2+} 337,6 Bi^0 157,0 Bi^{3+} 158,7	95,1 4,9 32,6 67,4
Pd-Fe/Al_2O_3	Pd^0 334,4 Pd^{2+} 335,9 Fe^0 708,1 Fe^{2+} 710,4	70,8 29,2 78,1 21,9

Отличия в электронной структуре металлов в биметаллических катализаторах могут содержать ценную информацию о структуре частиц в них. На рис. 2 приведены РФЭС-профили Pd 3d в биметаллических Pd-Bi/Al_2O_3 (рис. 2, а, в) и Pd-Fe/Al_2O_3 (рис. 2, б, г) образцах. В случае Pd-Bi образца наблюдается отчетливый сдвиг линии Pd^0 в сторону меньшей энергии связывания (334,3 эВ), что говорит о формировании электронно-обогащенного состояния Pd (рис. 2, а). Мы также можем наблюдать значительный рост восстановленного Pd^0. В то же время наблюдается рост окисленного состояния Bi^{3+}. Эти данные демонстрируют способность Bi защищать Pd от окисления, реагируя с кислородом, и сохранять металлические активные центры. Синергетический эффект также заключается в промотировании окислительной способности металлического Pd посредством трансфера электронной плотности.

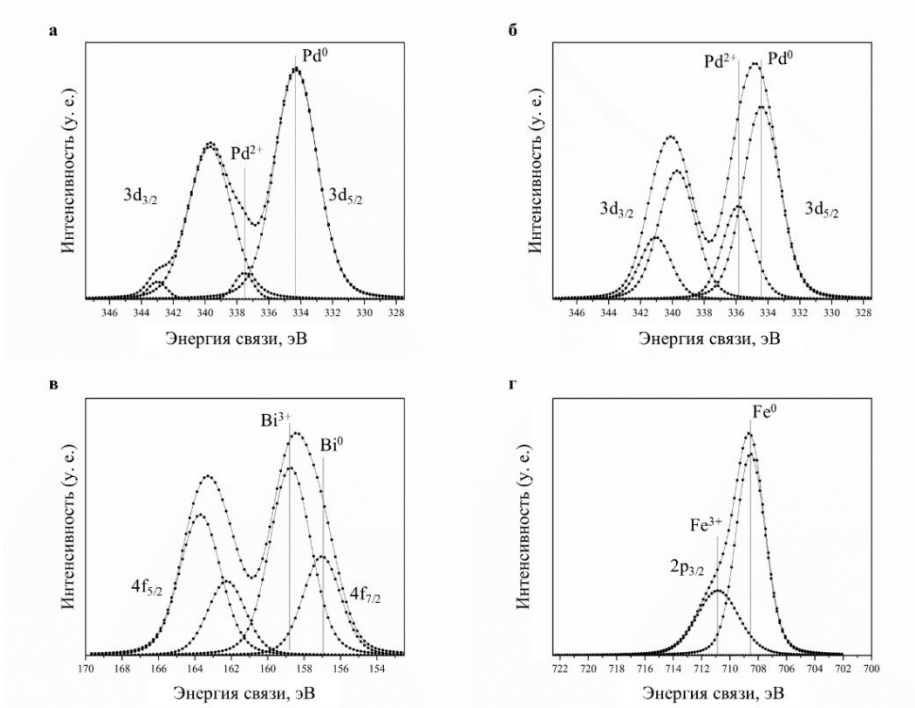


Рис. 2. Профили биметаллических образцов катализаторов: Pd-Bi/Al_2O_3 (а, в), Pd-Fe/Al_2O_3 (б, г)

Противоположная ситуация наблюдается при добавлении Fe. Спектры Pd 3d для Pd-Fe/Al_2O_3 демонстрируют резкий рост окисленного состояния Pd при добавлении Fe (рис. 2, б). В то же время, большая часть Fe находится в металлическом состоянии (рис. 2, г). Это может говорить о том, что в случае Pd-Fe катализаторов, Pd предотвращает окисление железа, стабилизируя состояние Pd^0. Интересен тут и тот факт, что Pd^0 имеет характерный сдвиг, соответствующий электронно-насыщенному состоянию, а Fe^0, наоборот, электронно-дефицитному состоянию, что действительно можно было бы ожидать исходя из сравнения электроотрицательности этих металлов (2,20 для Pd и 1,83 для Fe).

Заключение

Приготовлены Pd-Bi/Al_2O_3 и Pd-Fe/Al_2O_3 катализаторы и исследованы методом РФЭС. Присутствие Bi увеличивает содержание Pd^0 и приводит к образованию электронно-насыщенного состояния Pd. Присутствие Fe ведет к резкому увеличению Pd^{2+} и росту Fe^0, при сохранении трансфера электронной плотности с промотирующего металла на Pd. Это говорит о способности Bi защищать активные центры Pd от окисления и промотирования им окислительной способности Pd-содержащих катализаторов. Fe, в свою очередь, наоборот, способствует окислению Pd, что, вероятно, является следствием образования биметаллической структуры Pd-Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-14-2023-468).

Список литературы

1. Lüsi M. et al. Oxygen reduction reaction on PdM/C (M = Pb, Sn, Bi) alloy nanocatalyts // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2022. – Vol. 917. – P.116391.
2. Lee J. et al. Catalytic and electrocatalytic conversion of glucose into value-added chemicals // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2023. – Vol. 181. – P. 113337.

УДК 547

Синтез производного гексаазаизовюрцитана содержащего фрагмент гиппуровой кислоты

М.В. Гультикова, Д.И. Колено, Ю.А. Балахнин
Научный руководитель: чл.-корр. РАН, д.х.н. С.В. Сысолятин
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322
E-mail: mari.gultikova@mail.ru

Synthesis of a hexaazaisowurtzitane derivative containing a hippuric acid fragment

M.V. Gultikova, D.I. Koleno, Y.A. Balahnin
Scientific Supervisor: Corr. Member of RAS, Dr. S.V. Sysolyatin
Institute for Problems of Chemical and Energy Technologies of the SB RAS, Russia, Biysk,
Socialisticheskaya str., 1, 659300
E-mail: mari.gultikova@mail.ru

Abstract. *This work describes the synthesis of a new derivative of tetraacetylhexaazausowurtzitane (TAIW) by the reacting of hippuric acid chlorohydride and TAIW upon heating in acetonitrile. The synthesis of 4,10-dihippuryl-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazausowurtzitane is described for the first time. The structures of the obtained compounds were characterized by NMR spectroscopy.*
Key words*: tetraacetylhexaazausowurtzitane, huppuric acid, biological activity.*

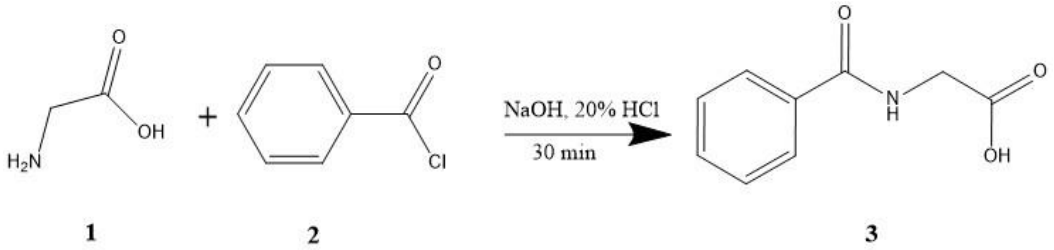
Введение

В последние годы одной из фундаментальных задач органической химии является синтез веществ, проявляющих высокую биологическую активность. Однако подавляющая часть из известных биологически активных соединений обладают высокой токсичностью, низкой эффективностью и оказывают ряд побочных действий. В связи с чем актуальной задачей является поиск безопасных и действенных лекарственных препаратов. Так, известно, что производные тетраацетилгексаазаизовюрцитана (ТАИВ) не только проявляют высокую и разнообразную биологическую активность: анальгетическую [1–5], антигипоксическую [6], провосудорожную [7], противовоспалительную [8], но и обладают низкой токсичностью за счет полициклического каркаса. К тому же ТАИВ является прекурсором для получения гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20), являющегося в настоящее время мощнейшим неядерным взрывчатым веществом [9]. В связи с чем ТАИВ является соединением двойного применения, что является категорически важным для экономической составляющей производства.

Целью данной работы является расширение ряда производных ТАИВ.

Экспериментальная часть

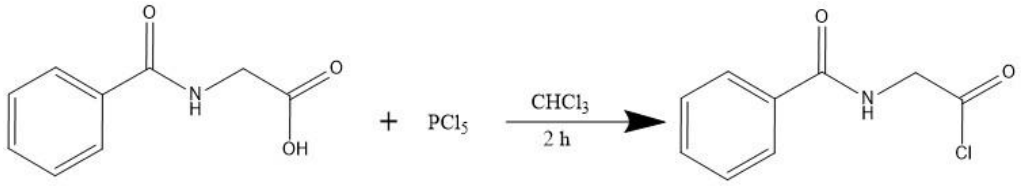
Синтез гиппуровой кислоты [10]: К 20 % щелочному раствору глицина **1** (3,74 г, 0,05 моль) при перемешивании по каплям добавляют хлористый бензоил **2** (6,5 мл, 0,055 моль). Спустя 30 минут приливают по каплям 20 % -ную соляную кислоту (20 мл). Выпавший белый кристаллический осадок отфильтровывают, промывая несколько раз диэтиловым эфиром. Сырой продукт кипятят в течение 5 минут в воде при перемешивании. Затем охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывают и сушат в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 60 °С. Кристаллический продукт **3** выделяют с выходом 99 %. Температура плавления 188–191°С (рис. 1).



1 2 3

Рис. 1. Схема синтеза гиппуровой кислоты

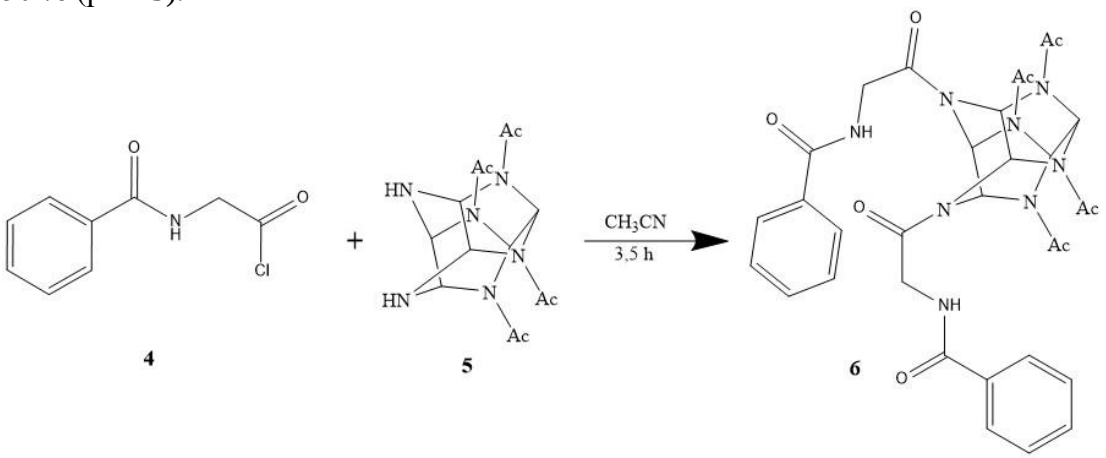
Синтез хлорангидрида гиппуровой кислоты: К суспензии гиппуровой кислоты **3** (1,8 г, 0,01 моль) в сухом хлороформе (14 мл) порциями добавляют пентахлорид фосфора (2,08 г, 0,01 моль). Дозировку ведут при перемешивании в течение 20 минут при температуре не выше +10 °С. Затем реакционную массу выдерживают при перемешивании в течение 2 часов при комнатной температуре. Вслед за этим из реакционной массы удаляют растворитель на роторном испарителе при 30 °С. Остаток несколько раз промывают петролейным эфиром, растворитель отгоняют на роторном испарителе при 30 °С. Белый кристаллический продукт **4** выделяют с выходом 90 %. Температура плавления 125–128 °С (рис. 2).



3 4

Рис. 2. Схема синтеза хлорангидрида гиппуровой кислоты

Синтез 4,10-дигиппурил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан: К суспензии хлорангидрида гиппуровой кислоты **4** (1,26 г, 0,0063 моль) в сухом ацетонитриле (17 мл) добавляют 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана **5** (1,06 г, 0,003 моль). Полученную суспензию кипятят с обратным холодильником в течение 3,5 часов, затем охлаждают до комнатной температуры и выпавший осадок отфильтровывают и промывают несколько раз ацетонитрилом. Белый кристаллический продукт **6** выделяют с выходом 50 % (рис. 3).



4 5 6

Рис. 3. Схема синтеза 4,10-дигиппурил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана

Результаты

Структуры соединений **3,6** были подтверждены методом ЯМР-спектроскопии на ядре ^{1}H.

Гиппуровая кислота (3): белые кристаллы, выход 99 %. ^{1}H: (400.13 MHz, DMSO–d_6): 12,65–12,58 (1H, OH), 8,89–8,83 (1H, NH), 7,90–7,85 (2H, CH), 7,58–7,45 (3H, CH), 3,95–3,90 (2H, CH_2).

4,10-дигиппурил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (6): белый, выход 50 %. ^{1}H: (400.13 MHz, DMSO–d_6): 8,93–8,73 (2H, NH), 7,91–7,85 (4H, CH), 7,58–7,52 (2H, CH), 7,51–7,45 (4H, CH), 6,77–5,46 (6H, CH), 3,95–3,89 (4H, CH_2), 2,17–1,78 (12H, CH_3).

Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г.Бийск).

Заключение

Полученные результаты демонстрируют подход к синтезу нового, содержащего аминокислотный фрагмент, производного гексаазаизовюрцитана – 4,10-дигиппурил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана. Стоит отметить, что полученное соединение обладает потенциальной биологической активностью, которая была определена с помощью использования метода in silico, а именно программного пакета PASS Online.

Список литературы

1. Bryushinina O.S., Yanovskaya E.A., Abdrashitova N.Y., et al. Pharmacokinetics of a new analgesic on the basis of hexaazaisowurtzitane derivative // Bull. Exp. Biol. Med. – 2021. – Vol. 170. – P. 448–452.

2. Kulagina D.A., Sysolyatin S.V., Kalashnikov A.I., et al. Synthesis and analgesic activity of 4,10-bis((±)-5-benzoyl-2,3-dihydro-1h-pyrrolo[1,2-a]pyrrole-1-carbonyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5,5,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$]dodecane // Pharm. Chem. J. – 2021. – Vol. 54, № 11. – P. 35–39.

3. Krylova S.G., Kiseleva E.A., Povet'eva T.N., et al. Antinociceptive effect of ethowurtzine, a new compound from the class of hexaazaisowurzitane // Bull. Exp. Biol. Med. – 2022. – Vol. 174. – P. 230–235.

4. Eremina V.V., Kulagina D.A., Krylova S.G., et al. Synthesis and biological activity of 4-(3,4-dibromothiophenecarbonyl)-2,6,8,10,12-pentaacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane: a new non-narcotic analgesic of the hexaazaisowurtzitane class // Pharm. Chem. J. – 2023. – Vol. 57. – P. 40–45.

5. Krylova S.G., Povet'eva T.N., Zueva E.P., et al. Analgesic activity of hexaazaisowurtzitane derivatives // Bull. Exp. Biol. Med. – 2019. – Vol. 166, № 4. – P. 461–465.

6. Кулагина Д.А. Разработка методов синтеза ацильных производных гексаазаизовюрцитана: дис. канд. хим. наук: 02.00.03 : защищена 07.11.2018: утв. 18.09.2018. – Томск, 2018. – 126 с.

7. Tolstikova T.G., Morozova E.A., Sysolyatin S.V., et al. Synthesis and biological activity of the derivatives of 2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.$0^{3,11}$.$0^{5,9}$]dodecane // Chem. Sustain. Dev. – 2010. – Vol. 18. – P. 431–436.

8. Aguero S., Megy S., Eremina V.V., et al. Discovery of a novel non-narcotic analgesic derived from the CL-20 explosive: synthesis, pharmacology, and target identification of Thiowurtzine, a potent inhibitor of the opioid receptors and the ion channels // ACS Omega. – 2021. – № 6. – P. 15400–15411.

9. Sysolyatin S.V., Lobanova A.A., et al. Methods of synthesis and properties of hexanitrohexaazaisowurtzitane // Russ. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 74, № 8. – P. 757–764.

10. Чибиряев А.М., Резников В.А. Практикум по органической химии. Лабораторные работы. – Текст: электронный // Естественные науки. – 2005. – № 1. – URL: https://orgchem.nsu.ru/lit/pract1.pdf (дата обращения: 24.02.2025).

УДК 538.911

Влияние элементного состава высокоэнтропийных сплавов системы Nb-Ni-Co-Ti(Zr)-Zr(Ti, V) на их структурно-фазовое состояния и применимость для водородопроницаемых мембран

К.С. Гусев
Научный руководитель: д.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ksg11@tpu.ru

Influence of the high-entropy alloys elemental composition of Nb-Ni-Co-Ti(Zr)-Zr(Ti, V) system on their structural-phase state and applicability for hydrogen permeable membranes

K.S. Gusev
Scientific Supervisor: Dr. E.B. Kashkarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ksg11@tpu.ru

Abstract. *In this work, novel Nb-containing high-entropy alloys were synthesized for hydrogen purification and separation membranes. It was found that the NbNiCoTiZr alloy had a fine-grained structure and also consisted mainly of two BCC-phases. While substitution of Ti and Zr and addition of V to the NbNiCoTiZr system produced many different phases such as rhombohedral, cubic Laves C14 and C15 phases, and zirconium oxide inclusions were observed in* $NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5}$ *and NbNiCoZrV alloys.*

Key words: *high-entropy alloys, hydrogen separation membranes, hydrogen purification.*

Введение

Развитие программ и рынка водородной энергетики послужило стимулом для исследований в области совершенствования методов производства, разделения и очистки водорода. Мембранные процессы очистки и разделения водорода считаются одной из наиболее перспективных технологий производства высокочистого водорода [1]. Сплавы на основе палладия имеют высокие значения водородной проницаемости и селективность из-за их способности диссоциировать молекулярный водород. Однако ввиду ограниченности палладия и, соответственно, его высокой стоимости, разрабатываются альтернативные материалы, подходящие на данную роль. В настоящее время исследуются более дешёвые многокомпонентные сплавы на основе элементов пятой группы. Было показано, что сплавы на основе Nb с такими легирующими элементами как Ti, Ni, Co, Zr, V или их комбинация, могут обладать высокой стойкостью к водородному охрупчиванию и проницаемостью по водороду [2]. Также активно ведутся работы по синтезированию новых высокоэнтропийных сплавов, которые практически не изучены для применения в качестве мембран. Таким образом, целью данной работы является установление закономерностей влияния элементного состава на структурно-фазовое состояние Nb-содержащих высокоэнтропийных сплавов.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальной части были изготовлены многокомпонентные сплавы из металлических порошков Nb, Ni, Ti, Zr, Co, V (чистота > 99,5 %), которые смешивались в шаровой мельнице АГО-2 (Новосибирск, Россия) до получения однородного распределения частиц. Были получены три эквимолярных и один неэквимолярный составы: NbNiCoTiZr, NbNiCoTiV, NbNiCoZrV и $NbNiCoTiZr_{0.5}V_{0.5}$. Смешанные порошки прессовались холодным статическим одноосным методом в закрытой пресс-форме. Сплавы получали дуговым плавлением спрессованных порошков на водоохлаждаемом медном тигле

в атмосфере аргона. Плавление проводилось не менее пяти раз. Затем синтезированные сплавы отжигались в атмосфере Ar при температуре 1200 °C в течение 10 ч.

Результаты

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных высокоэнтропийных сплавов после отжига. Было установлено, что сплав NbNiCoTiZr (рис. 1, а) состоит из Nb-обогащенной ОЦК-фазы Nb(Ni,Co,Ti,Zr) (Im-$\bar{3}$m) и кубической фазы (Pm-$\bar{3}$m), обогащенной другими легирующими элементами. Фазовый анализ синтезированного образца $NbNiCoTiZr_{0,5}V_{0,5}$ (рис. 1, б) показал, что он представляет собой многофазную систему, состоящую в основном из гексагональной C14 (P63/mmc) фазы Лавеса, и набором кубических фаз: C15 (Fd-$\bar{3}$m) фазы Лавеса, объемноцентрированной кубической (Im-$\bar{3}$m) гранецентрированной (Fm-$\bar{3}$m) и примитивной кубической (Pm-$\bar{3}$m) кристаллической структурой. Сплав NbNiCoZrV (рис. 1, в) имеет большое количество оксидной фазы ZrO_2. Помимо данной фазы также наблюдаются кубическая фаза C15 (Fd-$\bar{3}$m) Лавеса и ромбоэдрическая фаза R-$\bar{3}$m. Сплав NbNiCoTiV (рис. 1, г) имеет интенсивный рефлекс кубической фазы, обогащённой Ti (Im-$\bar{3}$m) и в основном состоит из смеси гексагональной C14 (P63/mmc) и кубической C15 (Fd-3m) фаз Лавеса.

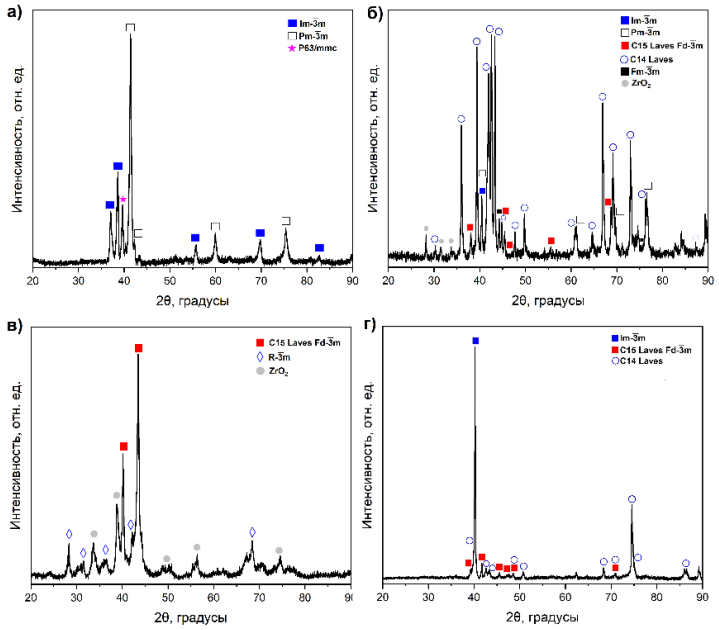


Рис. 1. Дифрактограммы многокомпонентных сплавов после отжига: (а) NbNiCoTiZr, (б) $NbNiCoTiZr_{0,5}V_{0,5}$, (в) NbNiCoZrV и (г) NbNiCoTiV

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения высокоэнтропийных сплавов после отжига при 1200 ºС. Микроструктурный анализ сплава NbNiCoTiZr (рис. 2, а) выявил две основные области со светлыми и темными контрастами. Первичная микроструктура системы представлена матричной эвтектической фазой (Nb,Ni,Co,Ti,Zr) темным контрастом и обогащенной Nb ОЦК-фазой Nb(Ni,Co,Ti,Zr) светлого контраста со встроенными оксидными включениями ZrO_2 дендритной формы. На СЭМ-изображении синтезированного сплава $NbNiCoTiZr_{0,5}V_{0,5}$ (рис. 2, б) отчетливо видны области с различным контрастом, свидетельствующие о формирование фаз различного состава. Было установлено, что в образце присутствуют области с равномерным распределением элементов, одна из которых обогащена Nb, другая – Ti. Синтезированный сплав NbNiCoZrV (рис. 2, в) имеет преимущественно однородную микроструктуру, состоящую в основном из ромбоэдрической фазы, содержащей в равном количестве все элементы, с включениями кубической фазы Лавеса C15.

Микроструктура сплава NbNiCoTiV (рис. 2, г) представлена Ti-обогащенной ОЦК матрицей (темный контраст) с дендритной структурой светло-серого контраста, в составе которой наблюдается смесь гексагональной и кубической фаз.

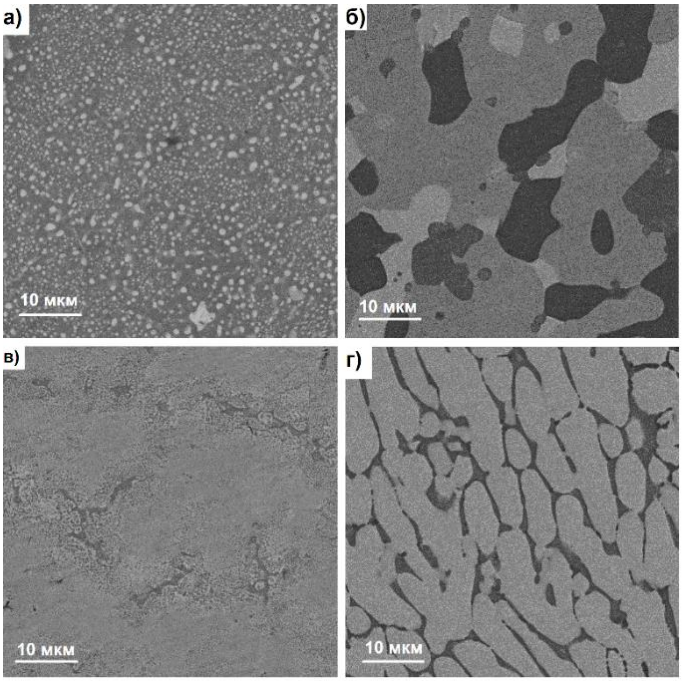


Рис. 2. СЭМ-изображения высокоэнропийных сплавов: (а) NbNiCoTiZr, (б) NbNiCoTiZr$_{0,5}$V$_{0,5}$, (в) NbNiCoZrV и (г) NbNiCoTiV

Заключение

В данной работе были синтезированы новые высокоэнтропийные сплавы NbNiCoTiZr, NbNiCoTiZr$_{0.5}$V$_{0.5}$, NbNiCoZrV и NbNiCoTiV. Было установлено, что эквимолярный сплав NbNiCoTiZr состоит в основном из ОЦК-фаз и имеет мелкозернистую микроструктуру. В сплаве NbNiCoTiZr$_{0.5}$V$_{0.5}$ наблюдалось большое количество различных фаз, что также видно из СЭМ-изображений микроструктуры. Сплав NbNiCoZrV имеет преимущественно однородную структуру, состоящую в основном из ромбоэдрической фазы, содержащей все элементы в равном количестве. Сплав NbNiCoTiV имеет интенсивный рефлекс кубической фазы, обогащенной Ti, и состоит в основном из смеси гексагональной и кубической фаз Лавеса C15. Было замечено, что при замене легирующих элементов, таких как Ti и Zr, на V или добавлении V в сплав NbNiCoTiZr образцы становились хрупкими. Таким образом, было установлено, что замена легирующих элементов на V или добавление его в сплав NbNiTiZrCo может привести к хрупкому разрушению Nb-содержащих высокоэнтропийных сплавов, что негативно сказывается на их применимости в роли мембран очистки и разделения водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2024-0001.

Список литературы

1. Carrara A., Perdichizzi A., Barigozzi G. Pd–Ag dense membrane application to improve the energetic efficiency of a hydrogen production industrial plant // International journal of hydrogen energy. – 2011. – Vol. 36, № 9. – P. 5311–5320.

2. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E., Liang D., Zambelli S. V–Ni–Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification // Journal of alloys and compounds. – 2011. – Vol. 509, № 38. – P. 9322–9328.

УДК 546.05-06

Влияние механической обработки в шаровой мельнице на гранулометрический состав порошков на основе алюминатов граната

Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин, И.Н. Шевченко, Ч. Лю
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ded5@tpu.ru

The effect of mechanical processing in a ball mill on the granulometric composition of powders based on garnet aluminates

D.E. Deulina, V.D. Paygin, I.N. Shevchenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ded5@tpu.ru

Abstract. *In this work, the synthesis of powders based on yttrium-aluminum garnet was carried out, with the addition of 0.1 vol % cerium by chemical precipitation. It was found that an increase in the duration of mixing leads to a decrease in the average particle size of powders from 60,54 to 7,03 microns.*

Key words*: yttrium-aluminum garnet, cerium ions, chemical precipitation, mixing duration, granulometric composition.*

Введение

Согласно диаграмме состояний системы Y_2O_3-$A1_2O_3$ в ней существуют три псевдо-бинарных соединения, включая кубический иттрий-алюминиевый гранат (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) [1], который кристаллизуется в кубической сингонии, имеет элементарную I-ячейку и пространственную группу Ia-3*d*; гексагональный и орторомбический алюминат иттрия (YAP, искаженный перовскит $YAlO_3$) [2] кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа Pnma и моноалюминат иттрия (YAM, $Y_4Al_2O_9$) [3], который обладает структурой ромбического перовскнта с пространственной группой Pbnm (Dgh16). YAG, активированный ионами редкоземельных элементов (Nd^{3+}, Ce^{3+}, Yb^{3+}, Eu^{3+} и др.), применяется в лазерной и светодиодной технике [4]. Распространенными методами для синтеза порошков на основе алюминатов граната-являются твердофазный синтез, золь-гель, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), химическое осаждение, криохимический синтез, алкоксо-технология [5]. Химическое осаждение не требует дорогостоящего оборудования, обеспечивает высокий выход порошка, легко масштабируется и является экономически эффективным. Однако, для применения порошков иттрий-алюминиевого граната в различных сферах необходимо синтезировать порошок с заданной морфологией, фазовым и гранулометрическим составом.

В данной работе проведено проведен синтез порошков на основе иттрий-алюминиевого граната, с добавление 0,1 об % церия методом химического осаждения. Исследовано влияние продолжительности механической обработки в шаровой мельнице прекурсоров на гранулометрический состав синтезированных порошков алюминатов граната, активированных церием.

Экспериментальная часть

Порошки системы оксид иттрия – оксид алюминия были синтезированы методом обратного осаждения. В качестве исходных компонентов использовали нитрат иттрия $Y(NO_3)_3$ (Реахим, Россия), нитрат алюминия $Al(NO_3)_3$ (Реахим, Россия) и нитрат церия

$Ce(NO_3)_3$ (Реахим, Россия). Из нитратов иттрия, алюминия и церия были получены 1 молярные растворы с использованием дистиллированной воды. Растворы смешивали в соотношении 3:5 нитрата иттрия и нитрата алюминия соответственно. Содержание нитрата церия во всех растворах составило 0,1 об. %. Осаждение суспензии из водных растворов проводили по методу обратного осаждения, путем покапельного добавления раствора в осадитель. В качестве осадителя использовали аммиак (NH_3) (Сигма Тек, Россия). Выделение осуществляли при помощи способа фильтрации. Затем полученный прекурсор сушили на воздухе при температуре 80 °С до полного испарения влаги. После чего было проведено сухое перемешивание синтезированных порошков в течение 6, 12, 24 и 48 часов при помощи шаровой мельницы МЛШ-01 (Промстроймаш, Россия). Соотношение мелющих тел к порошку составляло 5:1. Термическую обработку полученных порошков проводили на воздухе при температурах 1000 °С в течение 3 часов в атмосферной высокотемпературной печи LAC VP 20/70, LAC Ltd (Чехия). Оценка гранулометрического состава порошка была проведена методом лазерной дифракции (Shimadzu SALD-7101, Япония), в качестве дисперсионной среды использовалась дистиллированная вода, измерение проводилось под ультразвуковым воздействием, встроенного диспергатора (32 кГц, 40 Вт).

Результаты

На рис. 1 представлены гистограммы распределения структурных элементов порошков системы оксид иттрия – оксид алюминия с добавлением ионов церия в количестве 0,1 об. %, перемешанные в течение 6–48 часов по размеру. Из данных приведенных на рис. 1 видно, что количественное распределение частиц исследуемых образцов по размеру носит одномодальный характер. Для образца, для которого перемешивание не проводили наибольшее число частиц, согласно количественному распределению, лежит в диапазоне от 2 до 10 мкм. При увеличении времени перемешивания от 6 до 24 часов наблюдается смещении диапазона количественного распределения от 0,1 до 1 мкм. Образец, который перемешивали в течение 48 часов демонстрирует количественное распределение в диапазоне от 0,05 до 0,5 мкм.

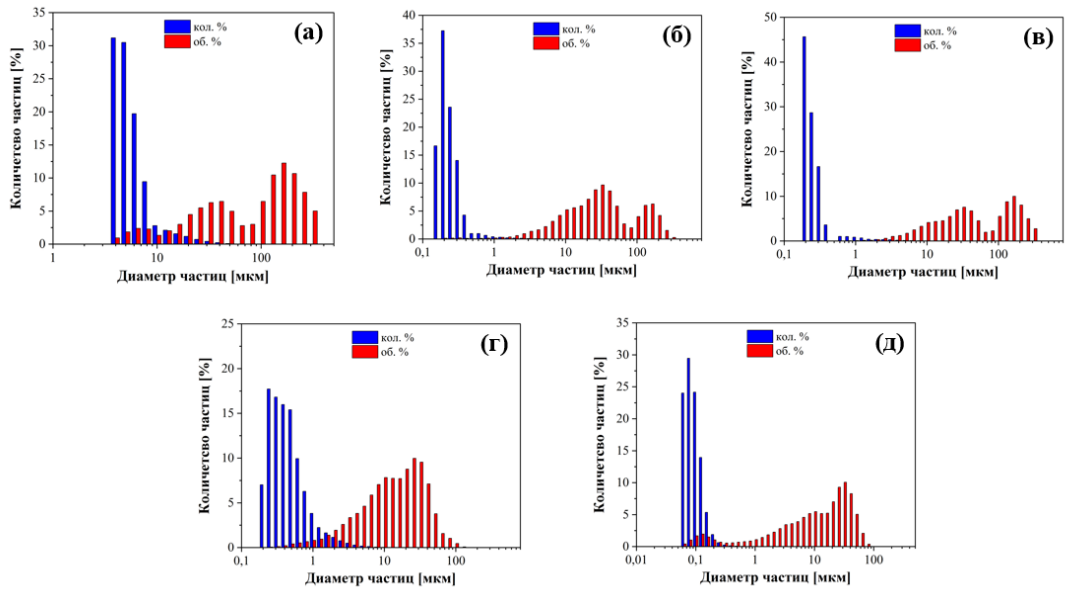


Рис. 1. Количественное и объемное распределение частиц исследуемых порошков по размерам для времени перемешивания: 0 часов (а); 6 часов (б); 12 часов (в); 24 часа (г); 48 часов (д)

Анализ объемного распределения частиц по размеру так же демонстрирует уменьшении среднего размера частиц с увеличением времени перемешивания. Для порошка,

не подвергнутого перемешиванию, а также для порошков, перемешанных в течение 6 и 12 часов диапазон объемного распределения составляет 2–500 мкм. Далее при перемешивании в течение 24 часов средний размер частиц лежит в диапазоне от 0,2 до 100 мкм, а при перемешивании в течение 48 часов – от 0,05 до 100 мкм. Объемно распределение частиц по размеру для времени перемешивания 0, 6, 12 и 48 часов носит бимодальный характер, для времени 24 часа – одномодальный. В табл. 1 подставлены результаты проведения гранулометрического анализа исследуемых порошков.

Таблица 1

Результаты гранулометрического анализа исследуемых порошков

Время перемешивания, час	Средний размер частиц, мкм	$D_{10\%}$, мкм	$D_{50\%}$, мкм	$D_{90\%}$, мкм
0	60,54	11,6	88,8	216,8
6	25,36	5,5	25,8	136,8
12	40,12	7,2	38,0	186,7
24	10,89	2,6	12,6	35,9
48	7,03	0,5	11,2	37,0

Данные, приведенные в табл. 1 показывают, что увеличение времени промешивания приводит к снижению среднего размера частиц. Максимальным диаметром (60,54 мкм) обладают частицы порошка, который не подвергался перемешиванию, минимальным (7,03 мкм) – частицы порошка, перемешанного в течение 48 часов.

Заключение

В работе проведено исследование порошков системы оксид иттрия – оксид алюминия, с добавлением 0,1 об. % церия, синтезированных методом химического осаждения, подвергнутых механическому перемешиванию в течение 6–48 часов. Установлено, что увеличение продолжительности перемешивания приводит к уменьшению среднего размера частиц порошков от 60,54 до 7,03 мкм.

Работа выполнена при поддержке Госзадания «Наука» № 075-03-2023-105 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Фудин М.С., Мынбаев К.Д., Липсанен Х., Айфантис К.Е., Бугров В.Е., Романов А.Е. Частотные характеристики современных светодиодных люминофорных материалов // Новые материалы и нанотехнологии. – 2014. – № 6. – С. 71–76.

2. Tamuri A.R., Ahmad N.E., Ghazali N.N., Husin R. Structural and optical properties of dysprosium and europium co-doped with yttrium aluminium garnet nanokristalline powders prepared by combustion synthesis // Malaysian Journal of Analytical Sciences. – 2020. – № 24. – P. 783–790.

3. Лукин Е.С., Попова Н.А., Павлюкова Л.Т., Ануфриева Е.В., Куликов Н.А., Санникова С.Н. Нанопорошки в технологии керамики специального назначения // Наноматериалы. – 2017. – № 4. – С. 46–51.

4. Жуков А.В., Демина А.Ю., Исаченков М.В., Чижевская С.В. Оптимизация условий механообработки порошков YAG:Er, синтезированных глицин-нитратным методом // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – № 9. – С. 49–51.

5. Лемешев Д.О., Лукин Е.С., Макаров Н.А., Попова Н.А., Ковалев Д.Ю. Композиционные оптически прозрачные материалы на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – № 22 (7). – С. 33–35.

УДК 691.175.5/.8 + 669.89

Получение многокомпонентных костных цементов на основе смеси гидрофосфата и сульфата кальция и биосовместимых полимеров

Л.Е. Дмитриева, Р.Т. Садыков, Д.Н. Лыткина
Научный руководитель: доцент, д.ф-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: lub_dmitrieva@mail.ru

Preparation of multicomponent bone cements based on a mixture of calcium hydrogen phosphate, calcium sulfate and biocompatible polymers

L.E. Dmitrieva, R.T. Sadykov, D.N. Lytkina
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: lub_dmitrieva@mail.ru

Abstract. *In this work, composite cements based on mixtures of hydrophosphates, sulfates and biocompatible polymers: polyvinyl alcohol, polyethylene glycol and polyvinylpyrrolidone were synthesized.*
Key words*: composite cements, calcium hydrophosphate, calcium sulfate, biocompatible polymers.*

Введение

В области медицинских технологий реконструкция костной ткани после травм и различных заболеваний, таких как остеопороз, является важной задачей. В традиционной трансплантации костной ткани существуют недостатки, такие как нехватка донорского материала и возможные осложнения после хирургического вмешательства. Костные импланты могут не обладать достаточным количеством необходимых свойств, такими как стабильность и биосовместимость. Для решения этих проблем применяются костные цементы, состоящие в основном из фосфатов кальция, которые обладают биосовместимостью и имитируют естественную структуру кости [1]. Такие материалы широко используются в ортопедии и стоматологии для фиксации костных фрагментов и восстановления тканей. Классические цементы на основе фосфата кальция можно улучшить добавлением сульфата кальция, который способствует быстрому затвердеванию системы и является быстро разлагаемым [2, 3]. Однако, такие смеси могут быть недостаточно прочными и быстро растворяться, что снижает их эффективность [4]. Многокомпонентные костные цементы, содержащие фосфат и сульфат кальция, а также биосовместимые полимеры, такие как поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и поливинилпирролидон (ПВП) обеспечивают прочную фиксацию, способствуют усилению механических свойств цемента и ускорению процесса его затвердевания. Кроме того, их низкая токсичность минимизирует риск воспалительных реакций, что делает их более безопасными для пациентов [5–7].

Целью данного исследования является получение композиционных материалов на основе смеси гидрофосфата и сульфата кальция и биосовместимых полимеров для восстановления костных тканей и исследование их элементного состава.

Экспериментальная часть

Гидрофосфат кальция был получен по следующему уравнению реакции (1):

$$(NH_4)_2HPO_4 + Ca(NO_3)_2 \rightarrow CaHPO_4 + 2NH_4NO_3 \quad (1)$$

Растворы гидрофосфата аммония (0,3 моль/л) и тетрагидрата нитрата кальция (0,5 моль/л) в соотношении Ca/P составило 1/1 смешали при комнатной температуре в термостойком химическом стакане, при этом значение pH составило 7. Далее смесь была подвергнута СВЧ обработке при мощности микроволновой печи 110 Вт до вскипания раствора. Извлекли стакан и оставили выдерживаться осадок в течение 48 часов, затем его профильтровали и высушили. Композиционные костные цементы были получены при смешивании порошков полученного гидрофосфата кальция и полугидрата сульфата кальция 80/20 (масс. %) и добавлением растворов полимеров (10 масс. %) для соотношения твёрдая/жидкая фаза 1/1.

Компонентный состав исследовался с использованием ИК-спектрометре Nicolet 6700 с разрешением 4 $см^{-1}$ в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$ в конфигурации НПВО.

Морфология элементного состава поверхности композиционных материалов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии с использованием системы с электронным и сфокусированным ионным пучком Quanta 200 3D с ускоряющим напряжением 10 кВ. при увеличении в 1000 раз.

Результаты

Методом ИК-спектроскопии было подтверждено наличие во всех спектрах валентных и деформационных колебании связей сульфатных и фосфатных групп, для ПВС выявлены валентные колебания карбоксильных групп, для ПЭГ – этиленоксидных, а для ПВП – слабое колебание пирролидонового кольца. Исследование компонентного состава не показало образование новых связей при использовании разных полимерных растворов (рис. 1).

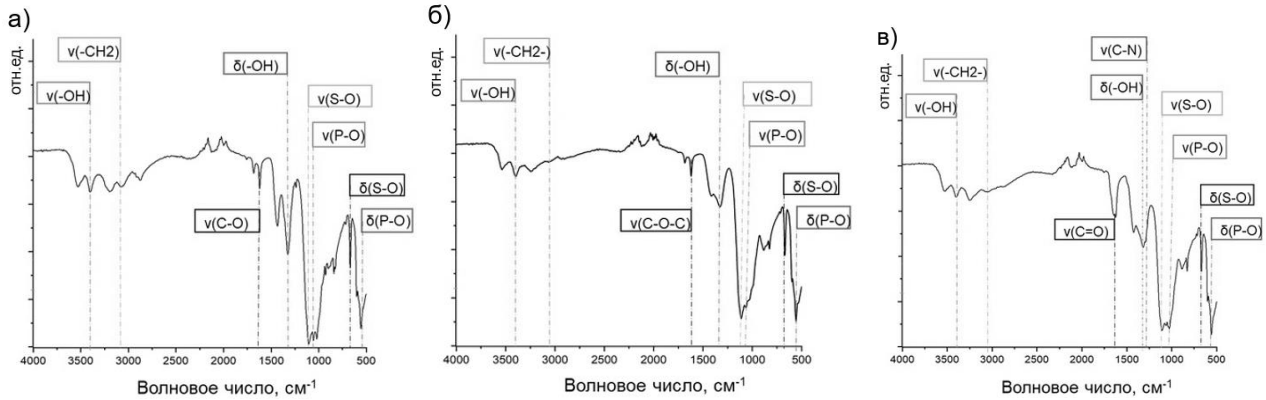


Рис. 1. ИК-спектры композиционных цементов состава $CaHPO_4/CaSO_4 \cdot 2H_2O$/ПВС (а), $CaHPO_4/CaSO_4 \cdot 2H_2O$/ПЭГ (б), CaHPO4/$CaSO_4 \cdot 2H_2O$/ПВП (в)

Исследование морфологии поверхности материала показывает, что композиционные материалы обладают однородной структурой с равномерным распределением компонентов. Средний размер частиц составил 14–15 мкм. Карта распределения химических элементов демонстрирует, что структура образцов представлена двумя типами кристаллических форм: тонкими игольчатыми, относящимися к сульфату, и плоскими пластинчатыми, принадлежащие гидрофосфату кальция (рис. 2).

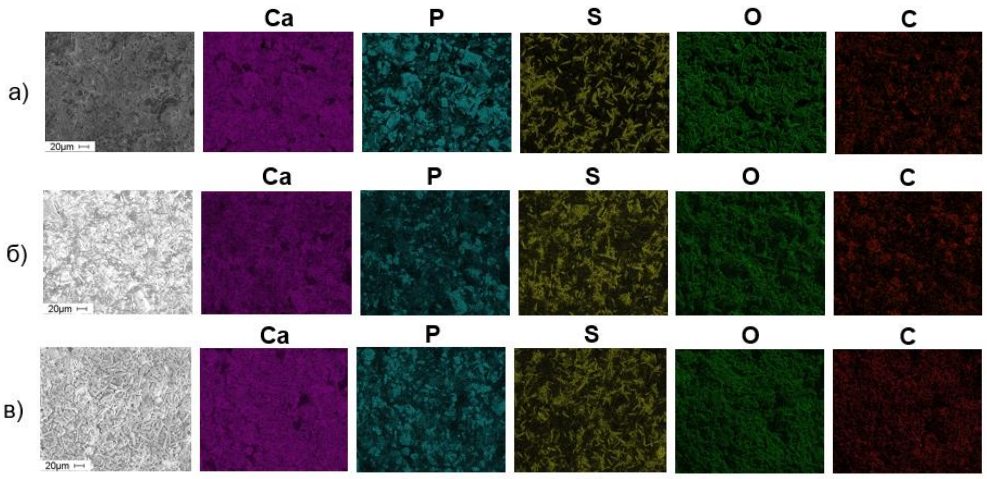


Рис. 2. Распределение элементов по поверхности композиционных цементов состава $CaHPO_4/CaSO_4 \cdot 2H_2O$/ПВС (а), $CaHPO_4/CaSO_4 \cdot 2H_2O$/ПЭГ (б), CaHPO4/$CaSO_4 \cdot 2H_2O$/ПВП (в)

Заключение

Были получены композиционные цементы основе смеси гидрофосфата и сульфата кальция и биосовместимых полимеров. Исследование компонентного состава не выявил образования новых связей при применении различных полимерных растворов. Изучение морфологии поверхности показало, что структура материала однородна, что подтверждается равномерным распределением элементов по поверхности.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (проект FSWM-2025-0013).

Список литературы

1. Chen W.L., Keng C.C., Wei J.L. [et al.] Structure, properties and animal study of a calcium phosphate/calcium sulfate composite cement // Materials Science and Engineering: C. – 2014. – Vol. 37. – P. 60–67.

2. Combes C., Cazalbou S., Rey C. Bone mineral: new insights into its chemical composition // Scientific Reports. – 2019. – V. 9. – Article number: 8456.

3. Putlyaev V.I., Safronova T.V., Voronin M.G. [et al.] Bone cements in the calcium phosphate–calcium sulfate system // Doklady Chemistry. – 2016. – V. 469, № 1. – P. 205–208.

4. Smith J., Doe J. Limitations and modifications in the clinical application of calcium sulfate // Frontiers in Surgery. – 2024. – V. 11. – Article number: 1278421.

5. Paknahad A., Petre D.G., Leeuwenburgh S.C.G. [et al.] Interfacial characterization of poly (vinyl alcohol) fibers embedded in a calcium phosphate cement matrix: An experimental and numerical investigation // Acta biomaterialia. – 2019. – V. 96. – P. 582–593.

6. Michaela R., Jörg T., Jürgen G. [et al.] Highly flexible and degradable dual setting systems based on PEG-hydrogels and brushite cement // Acta biomaterialia. – 2018. – V. 79. – P. 182–201

7. Teodorescu M., Bercea M. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2015. – V. 54, № 9. – P. 923–943.

УДК 662.754

Исследование влияния технологических параметров процесса пиролиза пластиковых отходов на характеристики получаемых продуктов

Д.С. Еронский, П.Н. Ивлев
Научные руководители: к.т.н., И.А. Богданов, к.т.н., К.Б. Ларионов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dse14@tpu.ru

Influence of technological parameters of the plastic waste pyrolysis process on the obtained products characteristics

D.S. Eronsky, P.N. Ivlev
Scientific Supervisors: Ph.D., I.A. Bogdanov, Ph.D., K.V. Larionov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dse14@tpu.ru

Abstract. *The work examines the process of plastic waste pyrolysis, and studies the influence of process parameters (temperature, feedstock mass) on the physico-chemical characteristics of the obtained products. In addition, the results of the implemented process material balance are presented. It has been established that with an increase in the process temperature, as well as with a decrease in the feed rate of the feedstock, the density and viscosity of the resulting liquid products decrease, which is due to the more intense cracking reactions of the original feedstock.*
Key words*: pyrolysis, plastic, technological parameters, properties, fuel components*

Введение

Одной из наиболее острых проблем XXI века является экологическая обстановка, в особенности вопрос переработки отходов из пластика, которые оказывают негативное влияние на здоровье людей.

Некорректно переработанные пластиковые отходы превращаются в микрочастицы, которые могут накапливаться в воде, продуктах питания и воздухе. В результате чего микрочастицы пластика попадают в организм человека и накапливаются в нём. Это приводит к развитию серьёзных заболеваний, например, болезни Паркинсона [1, 2].

Ещё одной немаловажной проблемой последних десятилетий является рост потребления углеводородных источников энергии, в частности жидких моторных топлив. По данным Росстата за 2023 год только в России количество легковых автомобилей на 1000 человек составило 327 штук, т.е. каждый третий россиянин владеет легковым автомобилем.

Одним из возможных источников углеводородного сырья для получения ценных продуктов таких как углеводородные газы, компоненты жидких моторных топлив, сырьё для нефтехимических производств и т.д. как раз могут стать пластиковые отходы. Такой подход позволяет не только утилизировать опасные отходы, которые помимо всего прочего занимают значительные территории, но и получать ценные продукты для различных отраслей промышленности [3, 4].

Экспериментальная часть

Объектами исследования в работе выступили продукты процесса пиролиза (газообразные, жидкие и твердые при н.у. углеводороды), полученные из пластиковых отходов (сортированное полигонное пластиковое сырье) в бескислородной среде на лабораторном реакторе периодического действия при технологических параметрах, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Технологические параметры реализации пиролиза пластиковых отходов

Номер эксперимента	Температура, °С	Масса загрузки сырья, кг	Давление
1	435	0,25	Атмосферное
2	450	0,25	
3	450	0,50	
4	465	0,50	

Материальный баланс для всех проведенных испытаний представлен в табл. 2.

Таблица 2

Материальный баланс пиролиза пластиковых отходов при различных технологических параметрах процесса

Номер эксперимента	Выход газообразных продуктов	Выход жидких продуктов	Итого
		% масс.	
1	13,4	86,6	100
2	16,3	83,7	100
3	28,5	71,5	100
4	27,0	73,0	100

Для выделенной жидкой продуктовой углеводородной фракции были определены, плотность и кинематическая вязкость. Определение плотности образцов проводилось при 20 °С, согласно стандартной методике, представленной в [5]; определение вязкости образцов проводилось также при 20 °С, согласно стандартной методике, представленной в [6]. Результаты определения описанных выше параметров для жидких продуктов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения плотности и вязкости для жидких продуктов пиролиза пластика, полученных при различных технологических параметрах процесса

Номер эксперимента	Плотность, г/см^3	Вязкость, мм^2/с
1	0,806	2,075
2	0,769	1,582
3	0,781	2,445
4	0,778	2,146

Заключение

Из полученных результатов, следует, что увеличение массы загружаемого сырья ведёт к возрастанию плотности и вязкости жидких продуктов, полученных при одинаковом температурном режиме (эксперименты под номерами 2 и 3). В свою очередь увеличение температуры при одинаковой массе сырья ведет к снижению плотности и вязкости жидких продуктов (данную закономерность позволяют проследить пары экспериментов 1 и 2, 3 и 4).

Полученные результаты согласуются с теоретическими представлениями о механизмах, протекающих в процессе пиролиза пластика химических реакций. Повышение температуры приводит в первую очередь к интенсификации протекающих реакций крекинга сырья, выход газовых продуктов растет, плотность и вязкость жидких продуктов снижаются за счет получения все более легких (с короткими углеводородными цепочками) продуктов. Кроме того, с возрастанием массы загружаемого сырья, время пребывания сырья в зоне реакции уменьшается, время на протекание реакций крекинга снижается, в результате чего получаются более тяжелые продукты – плотность и вязкость жидкого продукта растет.

Список литературы

1. Чем опасен пластик для человека и окружающей среды // АНО ДПО «СНТА»: сайт – 2024. – URL: https://www.snta.ru/press-center/chem-opasen-plastik-dlya-cheloveka-i-okruzhayushchey-sredy/
2. Микропластик в организме привел к болезни Паркинсона и деменции // LENTA: сайт – 2024. – URL: https://lenta.ru/news/2023/11/20/mikroplastik-v-organizme-privel-k-bolezni-parkinsona-i-dementsii/.
3. Сперанская О., Понизова О., Гурский Я., Цитцер О. Пластик и пластиковые отходы в России. Ситуация, проблемы и рекомендации – Текст : электронный // IPEN. – 2021. – № 1 – 92 с. – URL: https://ipen.org/sites/default/files/documents/ipen-russia-2021-epa_v1_4q-ru.pdf (дата обращения 17.03.2025).
4. Федеральная служба государственной статистики // Федеральная служба государственной статистики сайт – 2024. – URL: https://rosstat.gov.ru/statistics/transport (дата обращения 17.03.2025).
5. ГОСТ 3900-2022. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» – Москва: Изд-во ФГБУ Институт стандартизации, 2023. – 133 с.
6. ГОСТ 33-2016 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости». – Изд-во ФГБУ Институт стандартизации, 2016. – 10 с.

УДК 665.71.03

Разработка и верификация методики повышения эффективности депрессорных присадок для низкозастывающего дизельного топлива

А.О. Ефанова
Научный руководитель: к.т.н. М.В. Киргина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aoe4@tpu.ru

Development and verification of a method for increasing the efficiency of depressant additives for low-freezing diesel fuel

A.O. Efanova
Scientific Supervisor: Ph.D. M.V. Kirgina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aoe4@tpu.ru

Abstract. *This work is devoted to a study on changing (increasing) the effectiveness of a depressant additive by modifying the molecular weight distribution of n-paraffinic hydrocarbons in diesel fuel by adding weighting components in low concentrations. A technique has been developed to increase the efficiency of depressant additives for diesel fuel by adding weighting components. The developed methodology has been verified on commercial diesel fuel samples.*
Key words*: diesel fuel, depressant additive, weighting component, low-temperature properties, chromatography-mass spectrometric analysis.*

Введение

В настоящее время производство дизельного топлива занимает лидирующие позиции, несмотря на активное развитие источников альтернативной энергии. Данный вид топлива зарекомендовал себя как надежный, экономичный и мощный, является одним из основных видов топлива, на котором работают крупногабаритные установки и транспорт. Помимо этого, особую роль дизельное топливо выполняет при освоении Арктики и Крайнего Севера. Работа оборудования в данной местности возможна только при использовании низкозастывающего дизельного топлива, соответствующего требованиям стандартов.

Исследования, направленные на получение дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами, являются наиболее перспективным в нефтегазовой промышленности. Одним из способов расширить рабочий температурный диапазон дизельного топлива является добавление депрессорных присадок в его состав. Этот метод улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива является доступным в экономическом плане и не требует наличия специальных условий для его реализации.

Механизм взаимодействия депрессоров и н-парафинов в составе дизельного топлива носит специфический характер, поэтому не всегда получается путем добавления только депрессорных присадок достичь необходимых низкотемпературных свойств дизельного топлива.

Многочисленные исследования по данной тематике свидетельствуют о том, что для повышения эффективности действия депрессорной присадки необходимо учитывать углеводородный состав дизельного топлива, т.е. соотношение н-парафиновых углеводородов различной молекулярной массы.

Целью данной работы является разработка и верификация методики повышения эффективности депрессорных присадок для низкозастывающего дизельного топлива (ДТ).

Экспериментальная часть

Объектом исследования были выбраны образцы прямогонного (A_1 и A_2) и товарного ДТ (B_1 и B_2), полученные с месторождений Западной Сибири и АЗС Томской области, соответственно. В исследовании применялись утяжеляющие компоненты (УК): высокопарафинистая фракция (P_1), тяжелая фракция (F_1) и вакуумный газойль, полученный из мазута и газового конденсата (VG_1 и VG_2, соответственно). Из исходных компонентов были приготовлены топливные композиции с добавлением депрессорной присадки. Концентрации УК составили 1, 3, 5 и 10 % об. Концентрация депрессорной присадки составили 0,26 мл на 100 мл топлива, в соответствии с указаниями производителя.

В ходе работы была определена предельная температура фильтруемости (ПТФ) для исходных компонентов и топливных композиций, согласно методике [1]. Для исходных ДТ и УК были получены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа.

Результаты

Исходя из полученных данных, при добавлении УК VG_2 в концентрации 3 % об. в топливные композиции с A_1 и депрессорной присадкой было зафиксировано максимальное улучшение показателя ПТФ, а именно снижение на 14 ºС, с -7 до -21 ºС. Ввод УК P_1 и F_1 также носит положительную динамику изменения показателя ПТФ, т.е. повышает эффективность действия депрессорной присадки.

Согласно молекулярно-массовым распределениям н-парафиновых углеводородов (рис. 1) образец A_1 характеризуется высоким содержанием жидких н-парафиновых углеводородов (C_6-C_{13} – 18,24 % мас.) и более низким – твердых н-парафиновых углеводородов (C_{14}-C_{33} – 14,01 % мас.).

УК VG_1 имеет состав, отличный от состава УК VG_2, P_1 и F_1, а именно характеризуется значительно более высоким содержанием н-парафиновых углеводородов твердого агрегатного состояния (C_{14}-C_{33} – 55,07 % мас.) и низким содержанием жидких н-парафиновых углеводородов (C_6-C_{13} – 3,27 % мас.). Так, ввод даже в малых концентрациях данного УК приводит к резкому увеличению содержания твердых н-парафинов, повышению ПТФ и снижению эффективности действия депрессорной присадки. В остальных образцах УК соотношение н-парафинов в жидком и твердом агрегатных состояниях более равномерное.

При добавлении УК в топливные композиции с A_2 и депрессорной присадкой положительной динамики изменения показателя ПТФ замечено не было. В составе данного образца ДТ (рис. 1) изначально имеется оптимальное количество твердых н-парафиновых углеводородов для формирования начальных центров кристаллизации и дополнительный ввод данных компонентов не требуется, поскольку это приводит к их излишнему содержанию в образце ДТ, что, в свою очередь, приводит к забивке фильтрующего элемента.

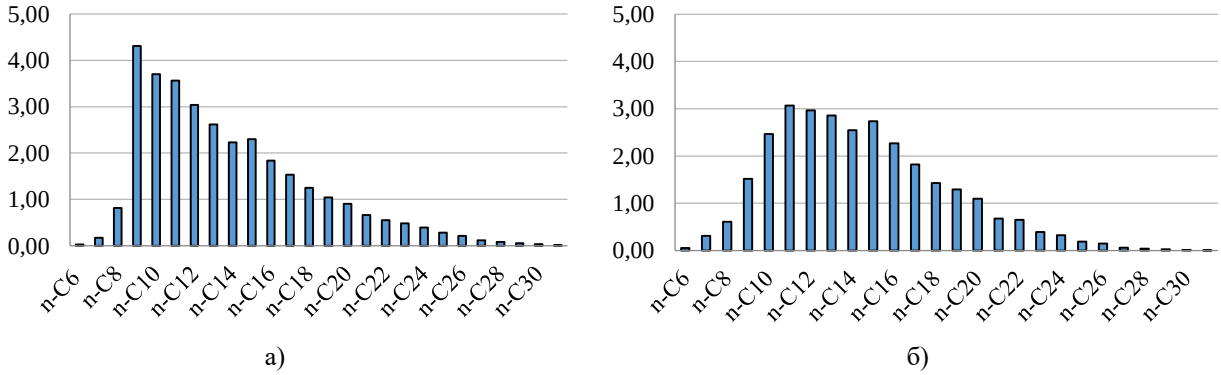
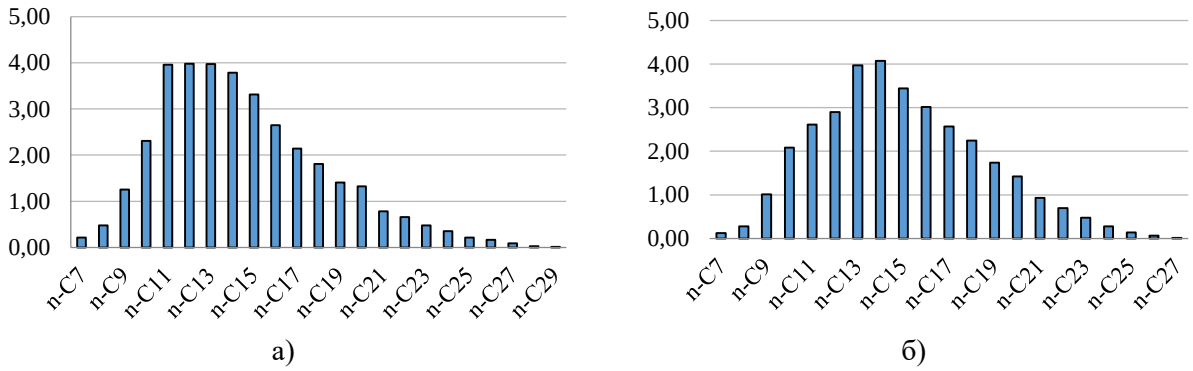


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение н-парафинов в образцах прямогонного ДТ: а) A_1 б) A_2

Повышение эффективности действия присадки достигается при нормализации (сокращении разницы) соотношения жидких и твердых н-парафинов в составе топлива.

Была проведена процедура верификации полученных закономерностей на образцах товарного ДТ B_1 и B_2 с депрессорной присадкой и добавлением УК, показавших максимальный эффект на образцах прямогонного ДТ A_1 и A_2.

Как показано на рис. 2, образец В1 характеризуется более высоким содержанием н-парафиновых углеводородов средней молекулярной массы, преимущественно С11-С21. Образец В2 характеризуется недостатком тяжелых н-парафиновых углеводородов и содержит больше н-парафинов С10-С20.



а) б)

Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение н-парафинов в образцах товарного ДТ: а) B_1 б) B_2

Максимальный эффект на действие присадки для B_1 оказывает добавление P_1: при добавлении УК в концентрации 5 % об. – ПТФ изменяется с -23 до -31 °С относительно образца B_1 с депрессорной присадкой без добавления P_1. Максимальный эффект на действие присадки для B_2 оказывает добавление VG_1: при добавлении УК в концентрации 1 % об. – ПТФ изменяется с -24 до -28 °С относительно образца B_2 с депрессорной присадкой без добавления VG_1.

Образцы B_1 и B_2 имеют сходство по соотношению жидких и твердых н-парафиновых углеводородов с образцом прямогонного ДТ A_2: содержание твердых н-парафинов гораздо выше, чем содержание жидких н-парафинов. Однако, несмотря на отсутствие повышения эффективности действия присадки в отношении ПТФ при добавлении УК для A_2, для образцов товарного ДТ повышение эффективности действия депрессорной присадки, наоборот, характерно. Причиной такого эффекта является то, что для B_1 и B_2 средняя часть молекулярно-массового распределения н-парафинов (с числом атомов углерода от 10 до 20) гораздо больше, чем для A_2, а содержание твердых парафиновых углеводородов нормального строения практически не изменяется, по сравнению с A_2.

Заключение

В ходе данного исследования было установлено, что повысить эффективность действия депрессорной присадки в отношении ПТФ добавлением УК возможно, добившись оптимального соотношения тяжелых н-парафинов, формирующих начальные центры кристаллизации, с количеством н-парафинов со средней длиной углеводородной цепи, для торможения роста кристаллов которых эти начальные центры кристаллизации и необходимы.

Список литературы

1. ГОСТ EN 116-2013 Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости – М.: Стандартинформ, 2013. – 28 с.

УДК 54-116

Волокнистые скаффолды на основе хитозана и поливинилового спирта: параметры получения и свойства

Д. Жэнь, А.А. Брюзгина, О.А. Лапуть
Научный руководитель: к.т.н., О.А. Лапуть
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: rendeyu0620@gmail.com

Fiber scaffolds based on chitosan and polyvinyl alcohol: formation parameters and properties

D. Ren, A.A. Bryuzgina, O.A. Laput
Scientific Supervisor: Ph.D. O.A. Laput
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: rendeyu0620@gmail.com

Abstract. *In this paper, the parameters for the preparation of fibrous scaffolds based on PVA-water and PVA/chitosan-acetic acid/water systems with polymer ratios of 6:1 and 5:2 are described, and the microstructure of the obtained fibrous scaffolds is analysed.*
Key words: *chitosan, polyvinyl alcohol, electrospinning, microstructure*

Введение

Нановолокнистые материалы – скаффолды, полученные методом электроспиннинга, перспективны для заживления ран благодаря пористой структуре и механически устойчивым свойствам и могут быть использованы в качестве интерактивных повязок на полимерной основе [1]. Для изготовления скаффолдов на основе нановолокон используют синтетические биосовместимые полимеры в сочетании с натуральными полимерами для изготовления гибридных волокнистых материалов с улучшенными физико-химическими свойствами [2]. Хитозан – один из редких в природе щелочных полисахаридов, который не растворяется в нейтральной среде, но солюбилизируется в кислых водных растворах [3]. Этот полисахарид обладает выдающимися биологическими характеристиками и выраженной антибактериальной активностью, которая обусловлена наличием положительно заряженного -NH_2 в цепи. Однако хитозан трудно поддается электроспиннингу из-за жёсткой структуры D-глюкозамина, высокой кристалличности и водородных связей, что снижает его растворимость и формуемость. Для осуществления электроспиннинга хитозана применяют дополнительный полимер-носитель – поливиниловый спирт (ПВС), который широко используется для электроспиннинга благодаря его хорошей растворимости в воде, совместимости с биополимерами и способности формировать прочные волокнистые структуры. Анализ литературных источников показал, что систематизированных данных по исследованию поведения полимерных смесей ПВС и хитозана и получения нановолокон на их основе недостаточно для целостного понимания всех процессов и закономерностей, наблюдающихся при использовании данной полимерной системы. Поэтому целью данной работы является получение скаффолдов на основе систем ПВС/вода (ПВС/ВД) и ПВС/хитозан-вода/уксусная кислота (ПВС/ХЗ-ВД/УК) методом электроспиннинга и исследование физико-химических свойств полученных материалов.

Экспериментальная часть

Для получения скаффолдов на основе системы ПВС/вода готовили раствор ПВС (9 масс.% и 11 масс. %) в дистиллированной воде путем перемешивания на магнитной мешалке при 110 °С. Данный тип образцов обозначим как ПВС/ВД-9 и ПВС/ВД-11 соответственно. Для получения скаффолдов на основе системы ПВС/хитозан-вода/уксусная

кислота растворенный в уксусной кислоте хитозан добавляли к водному раствору ПВС в соотношении ПВС:хитозан = 6:1 и 5:2 масс.% Обозначение для данного типа образцов – ПВС/ХЗ-ВД/УК-6/1 и ПВС/ХЗ-ВД/УК-5/2. Из полученных растворов формировали скаффолды методом электроспиннинга на лабораторной установке. Используемые параметры электроспиннинга представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры получения экспериментальных скаффолдов методом электроспиннинга

Образец		ПВС/ВД-9	ПВС/ВД-11	ПВС/ХЗ-ВД/УК-6/1	ПВС/ХЗ-ВД/УК-5/2
Параметры электроспиннинга	Величина приложенного напряжения, кВ	34	34	35	35
	Скорость подачи раствора, мл/ч	2	2	1,5	1,5
	Расстояние от иглы до коллектора, см	15			
	Скорость вращения коллектора, об/мин	150			

Анализ поверхности экспериментальных образцов проводился с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью системы с электронным и сфокусированными пучками Quanta 200 3D. До исследования поверхность образцов покрывалась тонким слоем золота с использованием системы магнетронного распыления

Результаты

По результатам СЭМ (рис. 1) было установлено, что величина среднего диаметра волокон для образцов ПВС/ВД-9 составила 3,29 ± 1,41 мкм. Полученные волокна имели относительно бездефектную структуру, без трещин и впадин. Для образцов ПВС/ВД-11 величина среднего диаметра уменьшилась до значения 0,61 ± 0,31 мкм с сохранением волокнистой структуры. После добавления хитозана в прядильную систему в соотношении ПВС:хитозан = 6:1, 5:2 масс.% величина среднего диаметра волокон уменьшилась с 3,29 ± 1,41 мкм до 0,15 ± 0,03 мкм, при этом структура волокон имела сетчатый тип с одномодальным распределением диаметра волокон. Это связано с тем, что межмолекулярные взаимодействия между молекулами хитозана, ПВС и уксусной кислоты изменяют реологические свойства прядильного раствора, увеличивая вязкость и уменьшая электропроводность, позволяя создавать тонкие волокна с меньшим диаметром.

Заключение

В данном исследовании приведено описание параметров получения волокнистых скаффолдов на основе систем ПВС/ВД и ПВС/ХЗ-ВД/УК с соотношением полимеров 6:1 и 5:2. Было показано, что увеличение концентрации ПВС в водном растворе уменьшает диаметр получаемых волокон. Использование уксусной кислоты и хитозана увеличивает производительность образования волокон, а также улучшает их морфологию по сравнению с получением волокон из водных растворов ПВС. Диаметр волокон, полученных из смеси ПВС/ХЗ-ВД/УК, составил 0,15 ± 0,03 мкм.

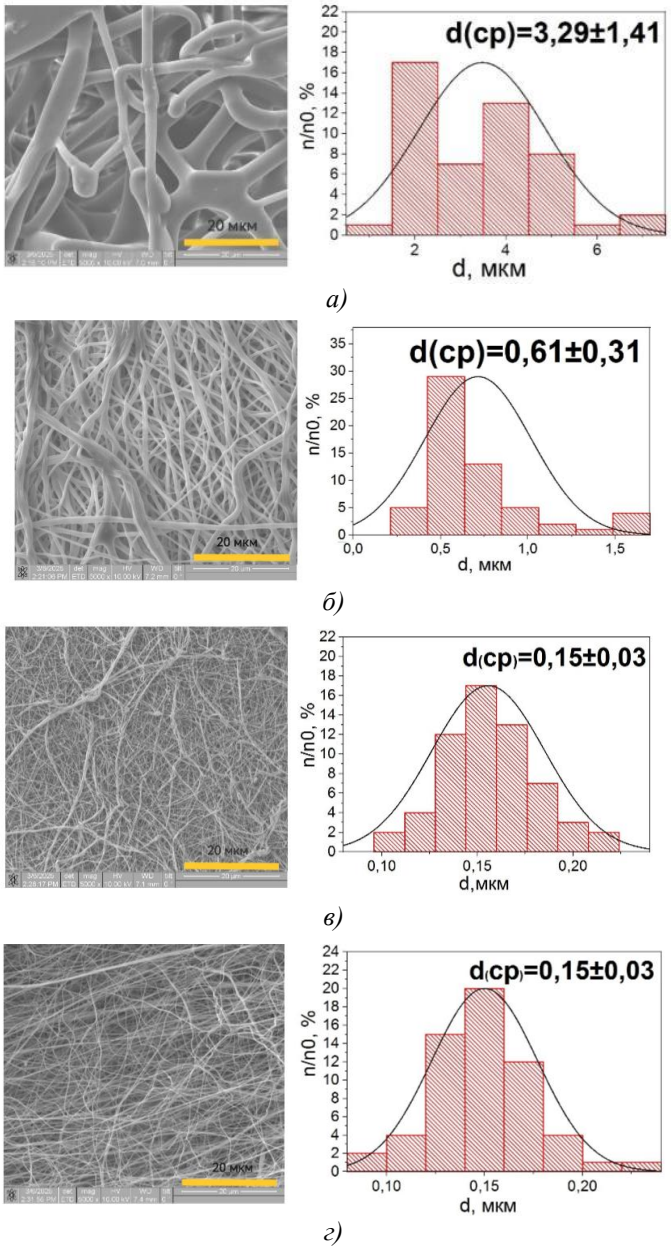


Рис. 1. Характеристики волокон экспериментальных скаффолдов для образцов: а) ПВС/ВД-9; б) ПВС/ВД-11; в) ПВС/ХЗ-ВД/УК-6/1; г) ПВС/ХЗ-ВД/УК-5/2

Результаты были получены в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2025-0013.

Список литературы

1. Zhang X., Yang J., Li Y., Liu S. Functional neovascularization in tissue engineering with porcine acellular dermal matrix and human umbilical vein endothelial cells // Tissue Eng. Part C: Methods. – 2011. – Vol. 17. – P. 423–433.

2. Li D., Xia Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel // Adv. Mater. – 2004. – Vol. 16, № 14. – P. 1151–1170.

3. Mohammed M., Williams P., Tverezovskaya O. Extraction of chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan // Food Hydrocoll. – 2013. – Vol. 31, № 2. – P.166–171.

УДК 54.057

Взаимодействие бетулина с 3,5-дитробензойной кислотой

А.В. Зайцев, Ю.Д. Разгуляева, А.А. Нафиков
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: deynerys02@mail.ru

Interaction of betulin with 3,5-ditrobenzoic acid

A.V. Zaytsev, Y.D. Razgulyaeva, A.A. Nafikov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: deynerys02@mail.ru

Abstract. *This research the reaction of betulin with 3,5-dinitrobenzoic acid to yield a regioselective product, 19β,28-epoxy-A-neo-18α-olean-3(5)-ene. The structure of the resulting compound was confirmed using IR and NMR spectroscopy. The results may be useful for studying regioselective reactions of triterpenoids and developing strategies for the synthesis of pharmaceuticals based on betulin.*
Key words*: betulin, 3,5-dinitrobenzoic acid, Wagner-Meerwein rearrangement, regioselectivity.*

Введение

Благодаря обширному спектру биологических свойств [1], синтетическая модификация бетулина является перспективной работой в области создания фармацевтических субстанций. В последние годы бетулин и соединения, полученные на его основе, активно изучаются, как потенциальные средства для лечения различных заболеваний, включая онкологические, воспалительные и инфекционные.

3,5-динитробензойная кислота (3,5-ДНБК) – сильная одноосновная карбоновая кислота (pKa = 2,82). В основном применяется в аналитической химии. Является перспективным субстратом для синтеза химически привитых сорбентов для хроматографических колонок [2].

Под действием 3,5-динитробензойной кислоты бетулин дает продукт перегруппировки по Вагнеру-Меервейну – 19β,28-эпокси-А-нео-18α-олеан-3(5)-ена.

Механизм дегидратации кольца А бетулина с последующей перегруппировкой по Вагнеру-Меервейну [3] изображен на рис. 1.

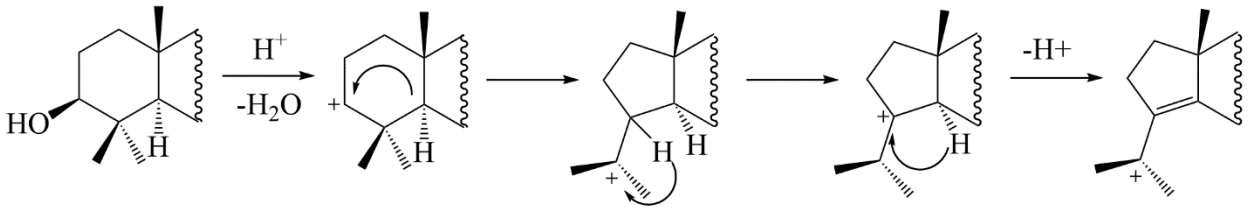


Рис. 1. Механизм перегруппировки кольца А в бетулине по Вагнеру-Меервейну

В ходе данного процесса возможно образование двух изомеров – 19β,28-эпокси-А-нео-18α-олеан-3(5)-ена (*1*) и 19β,28-эпокси-А-нео-5β-метил-25-нор-18α-олеан-9(10)-ена (*2*) (рис. 2).

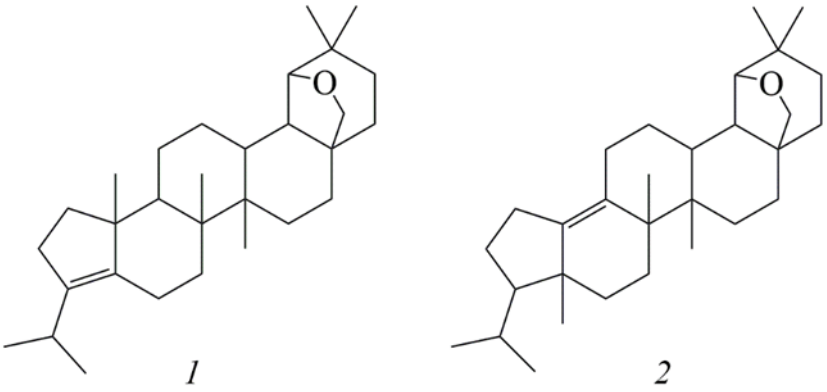


Рис. 2. Структуры 19β,28-эпокси-А-нео-18α-олеан-3(5)-ена (1) и 19β,28-эпокси-А-нео-5β-метил-25-нор-18α-олеан-9(10)-ена (2)

Целью данной работы является изучение специфики взаимодействия бетулина с 3,5-динитробензойной кислотой.

Экспериментальная часть

В двугорлую колбу вносили 4,4 ммоль 3,5-динитробензойной кислоты (3,5-ДНБК) и нагревали в атмосфере азота до плавления ($T_{пл.}$ = 204–206 °С). В полученный расплав при перемешивании добавляли 4,4 ммоль бетулина. Контроль реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ): R_f (бетулина) = 0,49; R_f (аллобетулина) = 0,55; R_f (19β,28-эпокси-А-нео-18α-олеан-3(5)-ена) = 0,79 (элюент C_6H_6: CH_2Cl_2: CH_3OH = 5:5:1).

По истечении 40 минут, согласно ТСХ, бетулин полностью перешёл в продукт реакции – 19β,28-эпокси-А-нео-18α-олеан-3(5)-ен. Схема реакции изображена на рис. 3.

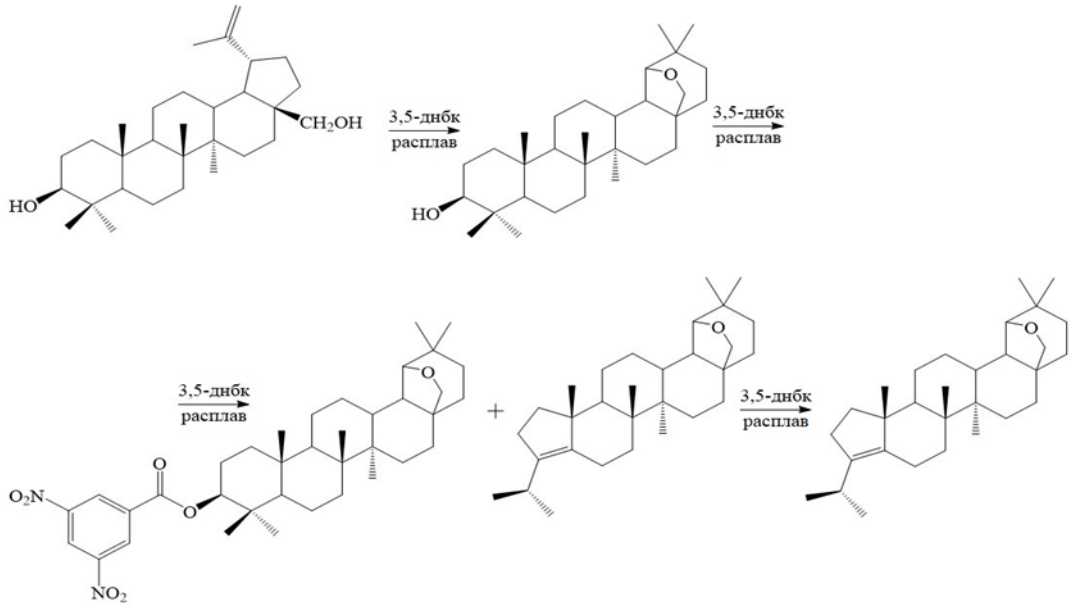


Рис. 3. Схема взаимодействия бетулина с 3,5-динитробензойной кислотой

Для очистки реакционную массу растворяли в *о*-ксилоле и избавлялись от избытка кислоты водно-щелочной экстракцией с последующей перекристаллизацией в метаноле. Получали 0,4 г 19β,28-эпокси-А-нео-18α-олеан-3(5)-ена с выходом 20 %. ($T_{пл.}$ = 185 °С).

Низкие выходы обусловлены окислением и осмолением бетулина в данных условиях системы, а также в результате неизбежных потерь продукта при проведении экстракции и перекристаллизации.

Результаты

По результатам ИК- и ЯМР-спектроскопии 19β,28-эпокси-А-нео-18α-олеан-3(5)-ена и 19β,28-эпокси-А-нео-5β-метил-25-нор-18α-олеан-9(10)-ена имеют следующие спектральные характеристики (табл. 1).

Таблица 1

Спектральные характеристики 19β,28-эпокси-А-нео-18α-олеан-3(5)-ена (1) и 19β,28-эпокси-А-нео-5β-метил-25-нор-18α-олеан-9(10)-ена (2)

Спектральные характеристики	1	2
ИК спектр (KBr, ν, $см^{-1}$)	2960-2850(C–H) 1261 (C-O-C)	2960-2850(C–H) 1261 (C-O-C)
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.)	3.85 – 3.77 (m, 1H), 3.59 – 3.44 (m, 2H), 2.66 (p, 1H), 2.33 – 2.07 (m, 3H), 1.95 (td, 2H), 1.90 – 1.81 (m, 1H), 1.76 – 1.55 (m, 1H), 1.64 (s, 1H), 1.58 – 1.40 (m, 4H), 1.44 (s, 1H), 1.42 – 1.34 (m, 1H), 1.33 (tt, 5H), 1.27 (d, 4H), 1.26 – 1.11 (m, 6H), 1.10 – 0.82 (m, 18H), 0.82 (d, 3H)	3.92 – 3.78 (m, 1H), 3.60 – 3.54 (m, 2H), 2.71-2,44 (p, 1H), 2.31 – 2.07 (m, 3H), 1.95 (td, 2H), 1.90 – 1.81 (m, 1H), 1.76 – 1.55 (m, 1H), 1.65 (s, 1H), 1.57 – 1.38 (m, 4H), 1.44 (s, 1H), 1.42 – 1.34 (m, 1H), 1.33 (tt, 5H), 1.27 (d, 4H), 1.25 – 1.06 (m, 6H), 1.1 – 0.87 (m, 18H), 0.85 (d, 3H)
^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.)	139.95, 136.22, 129.37, 88.01, 87.96, 84.33, 77.36, 77.25, 77.05, 76.73, 71.34, 71.28, 55.59, 51.02, 50.12, 49.88, 46.83, 43.94, 42.23, 41.53, 41.50, 40.82, 40.76, 38.57, 38.29, 37.22, 36.77, 36.32, 36.30, 34.84, 34.67, 34.64, 32.73, 29.12, 27.40,	141.88, 131,02, 87.99, 77.35, 77.24, 77.03, 76.72, 71.33, 59.16, 50.94, 46.80, 46.17, 42.79, 41.72, 41.09, 40.25, 37.32, 36.78, 36.34, 35.67, 32.75, 29.86, 29.34, 28.84, 27.57, 27.12, 26.45, 26.12, 26.03, 25.70, 24.59, 23.11, 22.90, 17.98, 15.50.

В продукте реакции не было обнаружено вещество *2*, что является доказательством региоселективности процесса.

Заключение

В результате работы была исследована реакция бетулина с 3,5-динитробензойной кислотой. Структура продукта доказана методами ИК и ЯМР.

При проведении перегруппировки бетулина по Вагнеру-Меервейну различными кислотными катализаторами ранее получали смеси веществ *1* и *2* или только *2*.

Наши исследования предполагают, что региоселективность процесса объясняется спецификой взаимодействия аллобетулина с 3,5-динитробензойной. Необходимая кислотность, и промежуточное образование сложного эфира аллобетулина, замеченного в качестве полупродукта, делает процесс региоселективным и олефин 19β,28-эпокси-А-нео-5β-метил-25-нор-18α-олеан-9(10)-ен не образуется.

Список литературы

1. Handa S.S., Khanuja S.P.S., Longo G., et al. An Overview of Extraction Techniques for Medicinal and Aromatic Plants // International Centre for Science and High Technology. Trieste. – 2008. – P. 21–25.

2. Рудаков О.Б. Спутник хроматографиста : методы жидкост. хроматографии. – Воронеж, 2004. – С. 526.

3. Bentley M.D., Chung B.Y., Lynch N.G., Jensen B.L. Isolation of betulin and rearrangement to allobetulin. A Biomimetic natural product synthesis // J. Chem. Educ. – 2007. – Vol. 84, № 12. – P. 1985.

УДК 543.544

Определение суммы тритерпеновых кислот в хвойных экстрактах методом тонкослойной хроматографии

А.М. Захаркива
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634045
E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

Determination of the sum of triterpenic acids in coniferous extracts by thin layer chromatography

A.M. Zakharkiva
Scientific Supervisor: Assos. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634045
E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

Abstract. *Triterpenic acids contained in Siberian fir are valuable biologically active substances that find application in various spheres – food industry, agriculture and medicine. An important task is the new approaches for the isolation of the sum of triterpenic acids from coniferous trees development. In this regard, express and simple techniques for the identification of triterpenic acids in the obtained extracts are required. In this work, the conditions for the determination of the sum of triterpenic acids by thin layer chromatography were developed.*
Key words: *conifers, extracts, thin layer chromatography, bioactive compounds, triterpenic acids*

Введение

Пихта сибирская (*Abies sibirica* L.) является одним из основных лесообразующих видов Сибири [1] и является богатым источников ценных биологически активных веществ, главным образом терпеноидов, а также некоторых других органических и минеральных веществ: камфора, пинены, камфен, борнеол, борнилацетат, каротиноиды, витамины С, Е, В2, железо, цинк, магний, селен, марганец, фитонциды, сумма полифенолов, дигидрокверцетин и дубильные вещества [2]. Терпеноиды являются одним из наиболее интересных и перспективных классов соединений с точки зрения возможностей применения. Тенденция к использованию биологически активных веществ природного происхождения постоянно возрастает в силу относительно низкой токсичности соединений, синтезированных на основе компонентов природного происхождения, по сравнению с синтетическими аналогами, а доступность хвойного сырья позволяет расширять спектр получаемых веществ и проводить оптимизацию технологий выделения ценных веществ. При этом, важно осуществлять контроль за содержанием тритерпеновых кислот, входящих в состав получаемых хвойных экстрактов. Так, тонкослойная хроматография (хроматография в тонком слое сорбента, ТСХ) является важным методом анализа, который занимает одно из ведущих мест как в качественном, так и в количественном анализе различных объектов, являясь эффективным методом анализа сложных смесей при простоте, экспрессности, чувствительности и доступности данного метода. Методы ТСХ чаще всего используются для качественного определения содержания ТТК в экстрактах. В литературе показаны некоторые способы идентификации тритерпеновых кислот методом ТСХ [3]. Однако, до сих пор отсутствуют методики идентификации тритерпеновых кислот в хвойных экстрактах, отличающихся богатым составом экстрактивных веществ, что усложняет задачу. Целью настоящей работы является разработка условий для идентификации тритерпеновых кислот, входящих в состав экстрактов, полученных из пихты сибирской на базе ООО «Солагифт», методом тонкослойной хроматографии.

Экспериментальная часть

В работе проведен подбор условий для идентификации суммы тритерпеновых кислот, выделенных из древесной зелени пихты сибирской, методом тонкослойной хроматографии. Содержание суммы тритерпеновых кислот в изучаемом образце было подтверждено методом ВЭЖХ-МС [4], в составе были обнаружены 12 тритерпеновых кислот, включая фирмановую, 23-оксо-мариесиовую, изофирмановую и абиесоновую кислоты.

Подбор условий для идентификации суммы тритерпеновых кислот, выделенных из древесной зелени пихты сибирской, методом тонкослойной хроматографии состоял из двух этапов: подбор элюирующей системы и выбор детектирующего агента.

Наибольшее влияние на поведение веществ в тонком слое сорбента оказывает растворитель, поэтому была проведена работа по подбору элюентов для определения суммы тритерпеновых кислот в тонком слое сорбента. В качестве элюентов были взяты следующие растворители (в порядке уменьшения полярности): изопропиловый спирт, этилацетат, ацетон, петролейный эфир, гексан. Были изучены одно-, двух- и трехкомпонентные системы: изопропиловый спирт, этилацетат, гексан, этилацетат-ацетон (1:1), изопропиловый спирт-гексан (1,5:1), изопропиловый спирт-гексан (1:15), изопропиловый спирт-гексан (1:19), петролейный эфир-этилацетат-ацетон (13:4:1). Элюенты готовили смешением компонентов в указанных соотношениях непосредственно перед началом анализа.

Растворы изучаемых объектов готовили путем растворения небольшого количества образца хвойного экстракта в гексане марки х.ч. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках «Sorbfil». Осуществляли хроматографирование проб объемом 5 мкл нанося пробу на линию старта. В течение трех минут пластинку сушили на воздухе, после чего помещали в хроматографическую камеру с элюентом, при этом камера должна быть наполнена парами элюента. Когда фронт растворителя достигал расстояния 0,5 см до конца пластинки, ее вынимали, сушили на воздухе в течение пяти минут, затем опускали в йодную камеру для проявления парами йода, а случае проявления серной кислотой – высушенную на воздухе пластинку обрабатывали 30 об. % H_2SO_4 и помещали в сушильный шкаф при температуре 120 °С на пять минут.

Детектирующий реагент (проявитель) – вещество, взаимодействующее с определяемым компонентом с образованием окрашенных продуктов, которые можно визуально или инструментально идентифицировать. В качестве проявителей были изучены йод (пары) и разбавленный водный раствор серной кислот, широко используемые в тонкослойной хроматографии в качестве проявителей. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика детектирующих реагентов для определения тритерпеновых кислот в тонком слое сорбента

№ п/п	Детектирующий реагент	Эффект
1	Пары I_2	Ярко-желтое окрашивание, которое сохраняется в течение суток
2	Разбавленная H_2SO_4 (30 об. %)	Насыщенное окрашивание, цвета от оранжевого до фиолетового, цвет закрепляется
3	Без проявителя	Окрашивание полностью отсутствует, детектирование невозможно

В виду того, что сумма тритерпеновых кислот не окрашена, идентификацию на хроматограмме необходимо проводить с применением детектирующих реагентов. Использование серной кислоты в качестве проявителя более эффективно.

Полученные хроматограммы представлены на рис. 1.

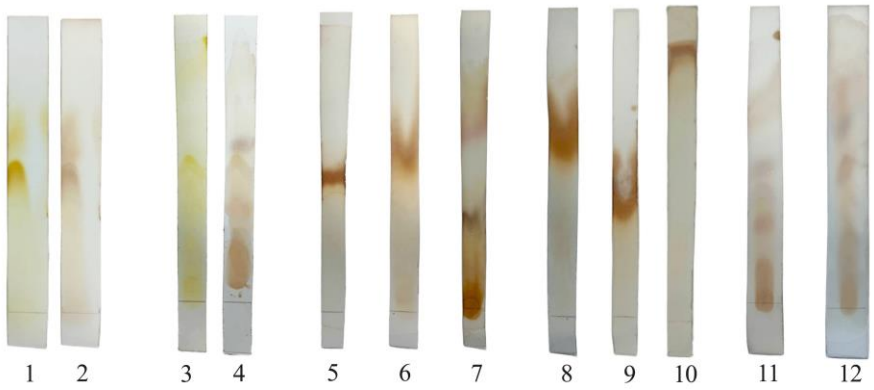


Рис. 1. Хроматограммы, полученные в элюирующих системах и проявителях: 1,3 – проявление пластины парами йода I_2; 2,4 – проявление пластины разбавленным водным раствором H_2SO_4; 5 – изопропиловый спирт; 6 – этилацетат; 7 – гексан; 8 – этилацетат-ацетон (1:1); 9 – изопропиловый спирт-гексан (1,5:1); 10 – изопропиловый спирт-гексан (1:15); 11 – изопропиловый спирт-гексан (1:19); 12 – петролейный эфир-этилацетат-ацетон (13:4:1)

Результаты

В целом, метод ТСХ достаточно чувствителен, экономичен и не требует сложного оборудования. Время анализа с его использованием сокращается в несколько раз по сравнению с другими методами. Обнаружено, что использование систем элюентов: изопропиловый спирт-гексан (1:19) и петролейный эфир-этилацетат-ацетон (13:4:1) позволяют не только идентифицировать сумму тритерпеновых кислот, но и разделить сумму веществ на индивидуальные компоненты. Это может быть использовано в дальнейших исследованиях при разработке методик качественного анализа состава для более детального изучения выделяемой смеси ТТК и количественного определения тритерпеновых кислот методом тонкослойной хроматографии.

Заключение

Полученные результаты демонстрируют возможность применения метода тонкослойной хроматографии для выполнения серийных анализов при получении хвойных экстрактов, содержащих тритерпеновые кислоты.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2024-0009.

Список литературы

1. Ларионова А.Я., Кравченко А.Н., Экарт А.К., Орешкова Н.В. Генетическое разнообразие и дифференциация популяций лесообразующих видов хвойных в Средней Сибири // Хвойные бореальной зоны. – 2007. – Т. 24, № 2–3. – С. 235–242.

2. Буркова В.Н., Сергун В.П., Иванов А.А. Химический состав и фармакологическая активность водного экстракта пихты сибирской (Abies sibirica L.) // Химия растительного сырья. – 2022. – № 2. – С. 19–34.

3. Gupta A., Maheta P., Chauhan R., Pandey, S., Yadav, J. S., Shah, S. Simultaneous quantification of bioactive triterpene acids (ursolic acid and oleanolic acid) in different extracts of eucalyptus globulus (L) by HPTLC method // Pharmacognosy Journal. – 2018. – Vol. 10. – № 1.

4. Патент РФ RU 2810636 C1. Способ полуколичественного определения тритерпеновых кислот в экстрактах древесной зелени пихты сибирской методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии патент на изобретение / К.И. Казанцева, Е.А. Горн, А.Е. Мудрикова; Заявлено 02.11.2023; Опубл. 28.12.2023. – 13 с.

УДК 543.544

Применение метода тонкослойной хроматографии для контроля реакции и чистоты получения пролекарства на основе Ибупрофена и пиперазиндиола

И.А. Зубов[1,2]
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев[2]
[1]АО «Органика»,
Россия, г. Новокузнецк, Кузнецкое ш., д. 3, 654034
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: zubov1998@gmail.com

Application of thin-layer chromatography method to control reaction and purity of obtaining the prodrug based on Ibuprofen and piperazinediol

I.A. Zubov[1,2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A Bakibaev[2]
[1]J.S.C. “Organica”, Russia, Novokuznetsk, Kuznetsk sh., 3, 654034
[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina str., 36, 634050
E-mail: zubov1998@gmail.com

Abstract. *In the present study, we obtained the ester of piperazinediol and Ibuprofen and analyzed the obtained compound with thin layer chromatography method.*
Key words: *ibuprofen, piperazinediol, esterification, chromatography.*

Введение

Ибупрофен является одним из наиболее применяемых нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП), однако обладает рядом серьёзных побочных эффектов: риск инфаркта миокарда [1], усугубление астмы [2] и др., что накладывает ограничения на его применение и тем самым актуализирует данную проблему.

Существуют способы снижения побочных эффектов препарата, одним из которых является получение его пролекарства, т.е. химически модифицированной формы (эфир, соль и т. д.), которая в результате метаболических процессов превращается в лекарственное средство [3].

Ибупрофен является производным пропионовой кислоты, что делает возможным получение сложных эфиров на его основе. Перспективным направлением является получение эфира Ибупрофена и пиперазиндиола, который применяется в синтезе комплексных соединений с переходными металлами [4] и спазмолитиков [5]. Молекула пиперазиндиола представляет особый интерес, поскольку содержит в себе не только две гидроксильные группы, которые придают свойства спиртов, но и две свободные третичные аминогруппы, которые позволяют получать кислые соли.

В связи с вышесказанным, целью работы является получение сложного эфира Ибупрофена и пиперазиндиола и проведение аналитического контроля хода реакции и чистоты полученного соединения методом тонкослойной хроматографии.

Экспериментальная часть

Известно несколько способов получения сложных эфиров, наиболее распространённым из которых является этерификация по Фишеру в присутствии кислотного катализатора [6].

Сложный эфир Ибупрофена и «пиперазиндиола» синтезировали в кипящем толуоле в присутствии п-толуолсульфокислоты. Полученный эфир представляет собой маслянистую жидкость, потому было решено перевести его в солянокислую соль изопропанолом солянокислым. Полученный гидрохлорид целевого эфира представляет собой белый осадок.

Протекание реакции и чистоту полученного соединения контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинах Merck (Германия). В качестве подвижной фазы использовали смесь изопропанол-этилацетат в соотношении 20:6. Пятна детектировали в ультрафиолетовом свете и йодной камере.

Результаты

Для контроля хода реакции и чистоты полученного соединения было необходимо подобрать систему с высокой разрешающей способностью. Первоначально была использована система н-бутанол-уксусная кислота в соотношении 20:10. В качестве свидетелей использовали исходные Ибупрофен («ИП») и «пиперазиндиол» («Pipa»). В реакционной массе («р.м.»), кроме исходного Ибупрофена с Rf ~ 0,74, имеется пятно продукта с Rf ~ 0,42; пятно с Rf ~ 0,31, которое может являться непрореагировавшим пиперазиндиолом, причём сам пиперазиндиол выходит с Rf ~ 0,3. Также в реакционной массе имеется пятно с Rf ~ 0,17, что может являться одним из продуктов реакции (рис. 1)



Рис. 1. Хроматограмма в системе н-бутанол-уксусная кислота 20:10

Для лучшего разрешения хроматографической картины реакционной массы и исходных соединений было решено подобрать другую подвижную фазу. Элюент изопропанол-этилацетат в соотношении 20:6 показал наилучшие результаты. В качестве свидетеля также был взят технический гидрохлорид эфира («гх»). Исходный Ибупрофен выходит в данной подвижной системе с Rf ~ 0,56. Пиперазиндиол выходит с Rf ~ 0,17. В реакционной массе («э») присутствует Ибупрофен, а также 2 ещё пятна с Rf ~ 0,25 и 0,37. Предположительно, в ходе реакции образуется также диэфир. В техническом продукте («гх») имеются только пятна продуктов реакции с Rf ~ 0,07 и 0,27 (рис. 2).

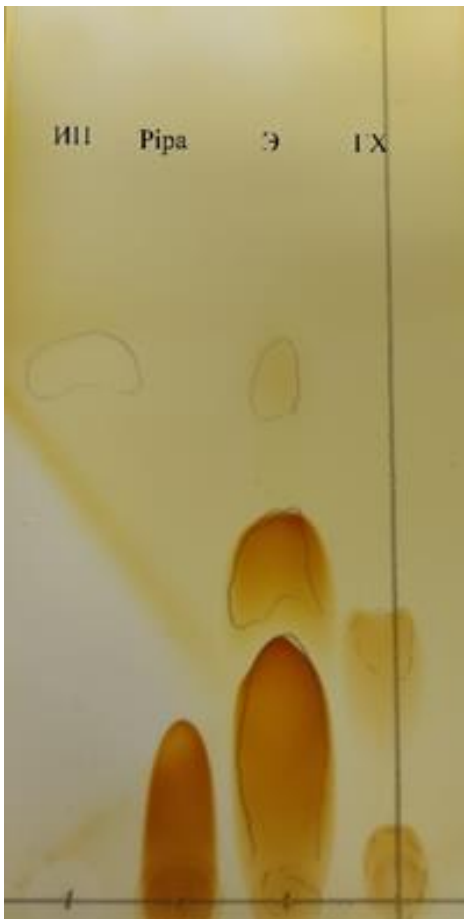


Рис. 2. Хроматограмма в системе изопропанол-этилацетат 20:6

Заключение

В результате проделанной работы было получено пролекарство на основе Ибупрофена и пиперазиндиола. Был проведён аналитический контроль получения и чистоты полученного соединения методом тонкослойной хроматографии, для чего была подобрана подходящая подвижная фаза.

Список литературы

1. Hippisley-Cox J. Risk of myocardial infarction in patients taking cyclo-oxygenase-2 inhibitors or conventional non-steroidal anti-inflammatory drugs: population based nested case-control analysis // British Medical Journal. – 2005. – Vol. 330, № 7504. – P. 1366.

2. Ayres J., Fleming D.M., Whittington R.M. Asthma death due to ibuprofen // The Lancet. – 1987. – Vol. 329, № 8541. – P. 1082.

3. Clas S.D., Sanchez R.I., Nofsinger R. Chemistry-enabled drug delivery (prodrugs): recent progress and challenges // Drug Discovery Today. – 2014. – Vol. 19, № 1. – P. 79–87.

4. Shehata M. R., Shoukry M. M., Mabrouk M. A., Eldik R. V. Synthesis, X-ray structure, DFT and thermodynamic studies of mono- and binuclear palladium(II) complexes involving 1,4-bis(2-hydroxyethyl)piperazine, bio-relevant ligands and 4,4′-bipiperidine // Journal of Coordinational Chemistry. – 2016. – Vol. 69, № 3. – P. 522–540.

5. Naito S., Yamamoto T. Stability, absorption, excretion, and distribution of nafiverine // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 1975. – Vol. 64, № 2. – P. 253–258.

6. Fischer E., Speier A. Darstellung der Ester // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1895. – Vol. 28, № 3. – P. 3252–3258.

УДК 54.052

Получение сферических наночастиц биоактивных стекол системы SiO_2-CaO

А.Б. Зубовская, Д.Н. Лыткина, Р.Т. Садыков
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: arnvrnes@gmail.com

Synthesis and characterization of SiO_2-CaO bioactive glass nanospheres

A.B. Zubovskaya, D.N. Lytkina, R.T Sadykov
Scientific Supervisor: Assos. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: arnvrnes@gmail.com

Abstract. *Bioactive glass of the type CaO–SiO_2 was obtained by the sol–gel processing method with particle size ranging from 100 nm to 1 μm. Glass surface morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM) techniques. The phase composition was determined by X-ray diffraction.*
Key words*: bioactive glass, nanospheres, morphology*

Введение

Биоактивные стекла представляют собой перспективные материалы для широкого спектра биомедицинских задач, включая заживление ран, доставку лекарственных препаратов и восстановление костной ткани. Их применимость определяется химическим составом и морфологией. Благодаря таким свойствам, как биосовместимость, отсутствие провоцирования воспалительных реакций, а также способность стимулировать остеогенез, биоактивные стекла являются подходящим материалом для использования в целях восстановления костной ткани [1]. Поэтому биостекла, разработанные в наномасштабе могут повысить биоактивность из-за их высокой удельной площади поверхности, которая ускоряет возможные взаимодействия с биологическими молекулами. Синтез наночастиц обычно проводится с помощью золь-гель процесса [2] и включает в себя тщательный контроль условий химической реакции для формирования кремниевых структур с упорядоченными и взаимосвязанными наноразмерными порами. Целью исследования является получение наночастиц биостекла SiO_2-CaO, установление влияния параметров синтеза на средний размер частиц и изучение их свойств.

Экспериментальная часть

Процесс золь-гель синтеза проводился на магнитной мешалке. После приготовления прозрачного водного раствора гексадецилтриметиламмония бромида 2 мас. % (ЦТАВ) путем перемешивания в 26 мл дистиллированной воды при 55 ℃, в реакционный сосуд по каплям добавляли 8 мл этилацетата. После 30 минут перемешивания вводили 25 % раствор аммиака (NH_4OH) для регулирования pH раствора. Затем раствор перемешивали еще 15 минут. На этом этапе добавляли 2,88 мл тетраэтоксисилана (ТЭОС) и 0,53 г тетрагидрата соли нитрата кальция ($Ca(NO_3)_2$*$4H_2O$) с интервалом в 30 минут. Получали 4 серии образцов, собирая коллоидные частицы центрифугированием при 7000 об/мин в течение 20 минут спустя 2, 3 и 4 часа синтеза, а также отстаивая 48 часов в маточном растворе. Собранные частицы промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, а затем сушили в течение 12 часов при 80 °C. Далее, порошок биоактивных наночастиц помещали в печь при температуре 700 °C на 4 часа (рис. 1). Идентификацию фазового состава образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000. Морфологию поверхности композитов наблюдали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi TM – 3000.

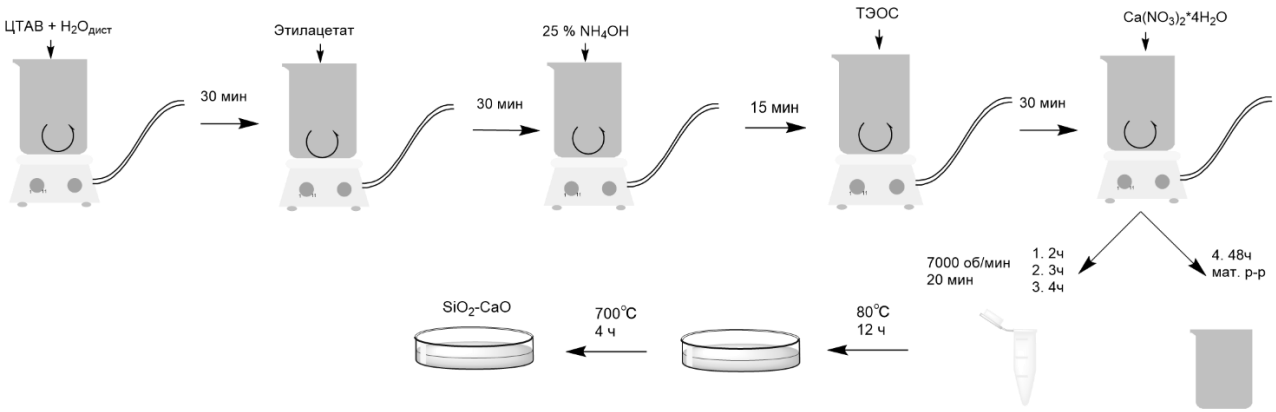


Рис. 1. Схема получения сферических наночастиц биостекла

Результаты

Соотношение компонентов системы сферических наночастиц биоактивного стекла представлено в табл. 1.

Таблица 1

Состав материала сферического биостекла

Компонент	SiO_2	CaO
Содержание, мол. %	60	40

Фаза аморфного стекла присутствует во всех четырех образцах. Данные РФА показывают, что образцы SiO_2–CaO, полученные в результате синтеза демонстрируют широкий пик при 2Θ около 23º, что характерно для аморфной структуры силикатного стекла.

Для образцов были получены СЭМ-изображения (рис. 2).

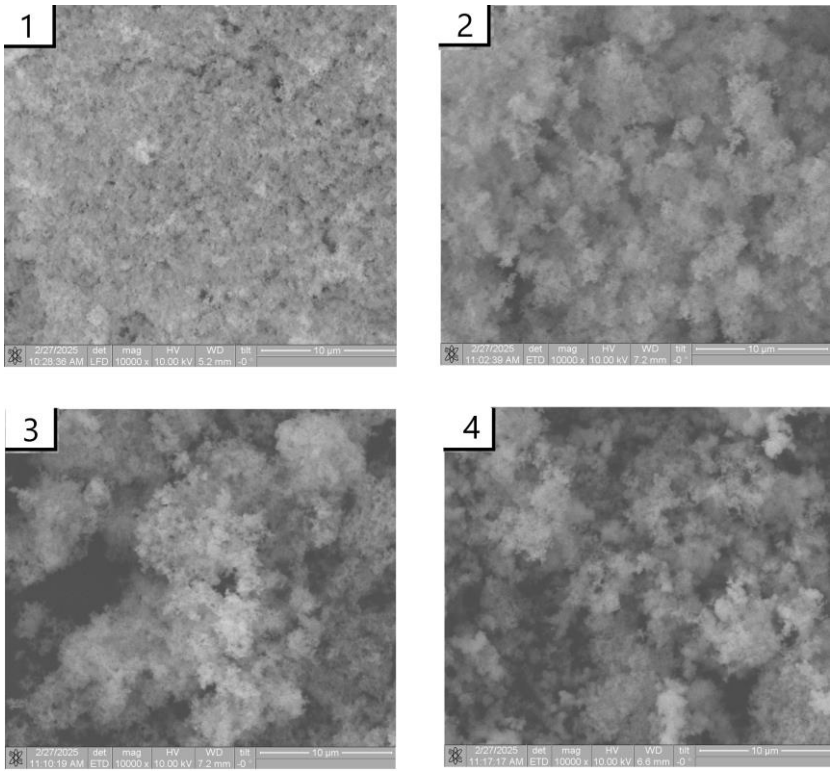


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности образцов, полученных через: 1 – 2 часа синтеза; 2 – 3 часа синтеза; 3 – 4 часа синтеза; 4 – Маточный раствор

На рис. 3 представлены гистограммы распределения частиц по размерам. Частицы имеют сферическую морфологию, не содержат дефектов и имеют диаметр от 100 нм до 1 мкм (рис. 2, 3). Распределение размеров частиц и средний размер можно настраивать, контролируя состав раствора и параметры обработки.

Так, средний диаметр частиц составил 100–1000 нм для четырех образцов, при этом наблюдается увеличение среднего размера частиц с увеличением времени синтеза, а наибольший средний размер частиц характерен для претерпевавшего отстаивание в маточном растворе образца 4.

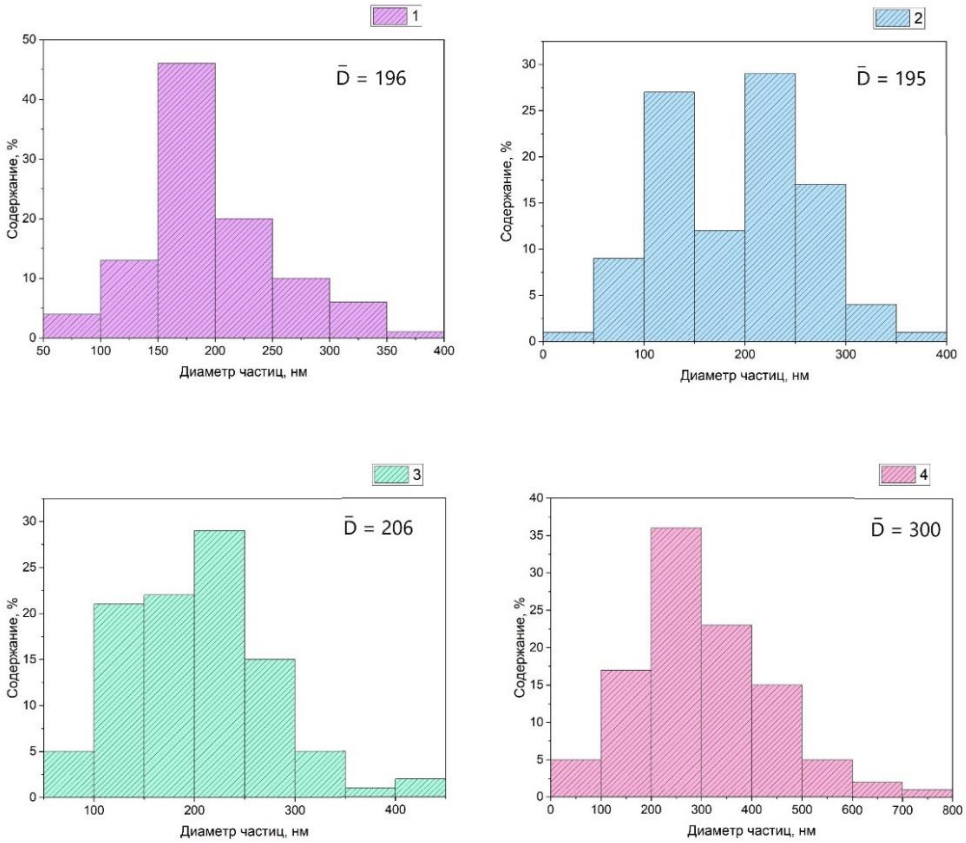


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц по размерам образцов, полученных через: 1 – 2 часа синтеза; 2 – 3 часа синтеза; 3 – 4 часа синтеза; 4 – Маточный раствор

Заключение

Получены наночастицы биоактивного стекла $60SiO_4$–40CaO (мол. %) золь-гель методом. Рентгенофазовый анализ показал, что основная фаза полученных частиц аморфна, посторонних рефлексов не обнаружено. Исследование морфологии частиц методом СЭМ показало, что образцы представлены сферическими частицами со средним размером в пределах 100–1000 нм.

Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования. Исследование поддержано грантом РНФ 24-43-20044.

Список литературы

1. Jones J.R. Review of bioactive glass: from Hench to hybrids // Acta biomaterialia. – 2013. – V. 9, № 1. – P. 4457–4486.

2. Naruphontjirakul P., Li M., Boccaccini A.R. Strontium and zinc co-doped mesoporous bioactive glass nanoparticles for potential use in bone tissue engineering applications // Nanomaterials. – 2024. – V. 14, № 7. – P. 575.

УДК 546.821; 621.793

Условия формирования и свойства фотокаталитических материалов на основе TiO_2-SiO_2, модифицированных оксидом цинка

Д.К. Иванова
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Е.С. Лютова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: darina-ivan-ova-2005@mail.ru

Conditions of formation and properties of photocatalytic materials based on TiO_2-SiO_2 modified with zinc oxide

D.K. Ivanova
Scientific Supervisor: Ph.D. E.S. Lyutova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: darina-ivan-ova-2005@mail.ru

Abstract. *In the present study, photocatalytic film-forming materials of the TiO_2-SiO_2-ZnO composition were obtained using sol-gel technology. The structure of the materials was determined by IR spectroscopy, and the acid-base properties of the solid surface were studied by pH-metry. The conditions and processes of forming materials were established by methods of viscometry and synchronous thermal analysis. The photocatalytic activity of the obtained materials was assessed using the photometric method.*
Key words*: photocatalysis, sol-gel technology, titanium dioxide.*

Введение

В последние десятилетия проблема загрязнения атмосферного воздуха стала одной из наиболее острых экологических и социальных проблем, требующих срочного решения. Загрязняющие вещества, такие как летучие органические соединения оказывают негативное воздействие на здоровье человека, вызывая различные респираторные заболевания и аллергии. В связи с этим разработка эффективных технологий очистки воздуха становится приоритетной задачей для ученых и инженеров. Одним из перспективных направлений в области очистки воздуха является использование фотокаталитических материалов, которые способны разлагать органические загрязнители под воздействием света. Применение фотокаталитических материалов, таких как диоксид титана, открывает новые возможности для создания высокоэффективных фильтров, которые могут работать как в условиях естественного освещения, так и при использовании искусственных источников света. Однако, использование TiO_2 в фотокаталитических процессах из-за ряда его серьезных недостатков, таких как низкая чувствительность к свету в видимой области спектра и рекомбинация зарядов, требует оптимизации характеристик материалов на его основе, чтобы повысить их каталитическую активность и селективность [1]. Один из перспективных способов увеличения активности фотокатализаторов заключается в модификации диоксида титана добавками различного происхождения. В результате, был подобран состав нового фотокаталитического материала TiO_2-SiO_2-ZnO, который определяется воздействием модифицирующих добавок SiO_2 и ZnO. Добавление оксида цинка увеличивает фоточувствительность диоксида титана благодаря примесной проводимости, особенности его электронной структуры позволяют использовать его в качестве катализатора для фотохимических реакций на ряду с другими оксидами [2]. Введение диоксида кремния в состав материала помогает уменьшить его толщину и показатель преломления, а также способствует образованию аморфной прослойки в системе TiO_2-SiO_2, что предотвращает рост кристаллов диоксида титана и способствует образованию фазы анатаза, которая наиболее предпочтительна для использования в

фотокатализаторах [3]. Таким образом, целью данной работы является разработка технологии формирования эффективных фотокаталитических материалов состава TiO_2-SiO_2, модифицированных оксидом цинка, изучение их свойств и оценка фотокаталитической активности.

Экспериментальная часть

Образцы материалов TiO_2-SiO_2, модифицированных оксидом цинка, были получены по золь-гель технологии. Состав 1: тетраэтоксисилан (о.с.ч.), оксид фосфора (ч.д.а.), нитрат цинка (ч.д.а.) и тетрабутоксититан (о.с.ч.); состав 2: тетраэтоксисилан (о.с.ч.), ортофосфорная кислота (о.с.ч.) нитрат цинка (ч.д.а.) и тетрабутоксититан (о.с.ч.) с концентрационным соотношением пленкообразующего раствора $Ti(OC_4H_9)_4$ – 0,1 М, $Si(OC_2H_5)_4$ – 0,5 М, H_3PO_4 или P_2O_5 – 0,4 М, $Zn(NO_3)_2$ – 0,3 М. Массовое содержание компонентов в системе в пересчете на оксиды TiO_2 – 65 масс. %, SiO_2 – 10 масс. %, ZnO – 10 масс. %, P_2O_5 – 15 масс. %. Изготовление материалов из растворов с использованием золь-гель технологии, имеющих однородную поверхность, становится возможным после определенного периода созревания раствора. В процессе исследования был установлен режим термообработки материалов состоящий из предварительной сушки образцов при температуре 60 °С и дальнейшего ступенчатого отжига при температурах 300 °С, 400 °С, 500 °С и 600 °С, продолжительностью по 30 минут на каждом этапе. Условия и процессы, протекающие при формировании материалов были исследованы в ходе синхронного термического анализа на приборе STA 449 F1 (NETZSCH) в области температур от 25 °С до 900 °С при скорости нагрева 5 °/мин. Структуру материалов устанавливали методом ИК спектроскопии на приборе Nicolet 6700 (Thermo Scientific) в области частот 400–4000 $см^{-1}$. Фотокаталитическую активность полученных материалов оценивали с использованием фотометрического метода, основываясь на изменении концентрации раствора индикатора – метилоранжевого, происходящего в результате его окисления при облучении образца фотокаталитического материала состава 2, помещенного в раствор индикатора, светом с длиной волны 380 нм.

Результаты

После 5 суток созревания растворов были получены материалы двух составов. По результатам синхронного термического анализа удалось выделить три основных стадии процесса разложения материалов. На первой стадии, при температурах до 300 °С, наблюдается эндотермический эффект, достигающий 71,1 °С, а также экзотермический эффект при 153 °С для образца состава 1 и один эндотермический эффект при 68 °С для образца состава 2, сопровождающийся несколькими экзотермическими эффектами, максимальным из которых является 277 °С. На данном этапе происходит удаление физически и химически связанной воды, спиртовых соединений и низкомолекулярных полимеров. Следующая стадия протекает в диапазоне температур 300–500 °С, где осуществляется удаление органических продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, разложение бутокси-групп и начинается процесс деструкции нитратов. Третья стадия охватывает температурный интервал 500–900 °С и характеризуется наличием эндотермических эффектов. На этой стадии продолжается разложение нитрата цинка и начинается кристаллизация образующихся продуктов.

Исследуя ИК спектры для образца состава 2 при различных температурах отжига, заметили, что на ИК спектрах, полученных при 60 °С присутствуют органические остатки, адсорбированная вода, валентные колебания P=O, $–PO_4^{3-}$, Si–O, Zn–O–Ti. При повышении температуры они смещаются в высокочастотную область и становятся менее интенсивными, что свидетельствует об углублении процесса дегидратации композита. При температуре 600 °С фиксируются связи Ti–O, Ti–O-Ti, P–O–P. Сравнили спектры образцов двух составов при температуре отжига 600 °С. Для всех ИК спектров, не зависимо от состава, характерно

наличие полос поглощения в области 846–1280 $см^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям PO_4^{3-}, P=O, HPO_4^{2-}, P–O–P. В интервале полос поглощения 688–702 $см^{-1}$ присутствуют валентные колебания Zn–O–Ti, что свидетельствует о том, что цинк встраивается в структуру материала. Так же фиксируются симметричные колебания Ti–O, Ti–O в TiO_6, δ(Si–O–Si) в интервале полос поглощения 688–702 $см^{-1}$. В области 523–530 $см^{-1}$ фиксируются валентные колебания Ti–O, Ti–O–Ti, деформационные колебания P–O–P.

Исследование фотокаталитической активности проводили на образце состава 2. На рис. 1 представлен градуировочный график, на основании которого оценивали фотохимическую активность образца. Синтезированный материал был помещен в раствор с концентрацией метилового оранжевого 0,000092 моль/л. После часовой сорбции в темноте началось облучение раствора светом с длиной волны 380 нм, что было рассчитано на основе значения ширины запрещенной зоны образца состава 2 (1,87 эВ). В соответствии с результатами фотокаталитической оценки разработанного материала, фотохимическое разложение метилового оранжевого происходит равномерно на протяжении всех временных интервалов измерений, вплоть до полной фотодеградации красителя в течение трех часов. График изменения концентрации красителей представлен на рис. 2.

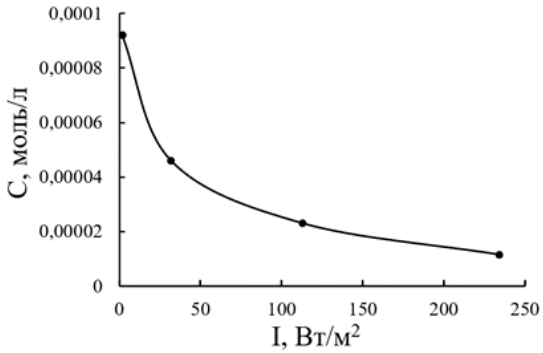


Рис. 1. График зависимости интенсивности спектров при длине волны 463 нм от концентрации растворов метилового оранжевого

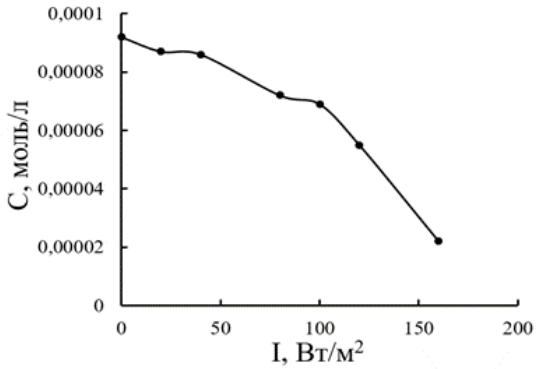


Рис. 2. Изменение концентрации метилового оранжевого во время темновой сорбции и последующей фотодеградации при облучении светом с длиной волны 380 нм

Заключение

В ходе эксперимента нам удалось получить фотокаталитические материалы, эффективность которых подтверждается результатами фотометрического анализа, а также изучить процессы, протекающие при формировании материалов, и их компонентный состав с помощью синхронного термического анализа, и ИК спектроскопии, тем самым доказав положительное влияние модифицирующей добавки оксида цинка при ее встраивании в структуру диоксида титана.

Список литературы

1. Daude N., Gout C., Jouanin C. Electronic band structure of titanium dioxide // Physical Reviews B. – 1977. – Vol. 15. – P. 3229–3235.

2. Emil O., Kengo T., Tsutomu M. Zink oxide nanorods by the pulsed plasma in liquid and their photocatalytic property // Materials Properties, Characterization and Modeling. – 2012. – Vol. 2. – P. 27–33.

3. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen Doped Titanium Oxides // Science. – 2001. – Vol. 293, № 5528. – P. 269–271.

УДК 543.429.23

ЯМР, определение состава и структуры органических соединений компании АО «Органика»

А.Д. Ивашко
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: anastasiyaivashko05@mail.ru

NMR, determination of the composition and structure of organic compounds of JSC "Organika"

A.D. Ivashko
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: anastasiyaivashko05@mail.ru

Abstract. *The aim of the work is to create an atlas of NMR spectra of medicinal substances presented by JSC "Organica". The atlas of NMR spectra of medicinal substances is a tool for confirming their authenticity. It provides reliable and reproducible data for the identification and quality control of medicinal substances.*

Key words: *NMR spectroscopy, ^{13}C-, ^{1}H- NMR spectroscopy, pharmaceutical substances, quality control.*

Введение

Лекарственные средства представляют собой особую категорию товаров, качество и состав которых потребители не могут оценить самостоятельно. Контроль за качеством и подлинностью лекарственных субстанций сегодня является одной из ключевых задач медицины и здравоохранения. Эффективность лечения, безопасность пациентов и результаты терапии напрямую зависят от качества препаратов. Поэтому этому вопросу необходимо уделять внимание, в первую очередь, со стороны фармацевтических компаний. Именно поэтому фармацевтические компании стараются применять более современные методы исследования для более точного анализа. Одним из таких методов является ЯМР.

Актуальность темы исследования: Одним из важных направлений улучшения экспертизы лекарственных субстанций является разработка и внедрение новых аналитических методов контроля, основанных на современных технологиях. Применение прямых, не деструктивных методов анализа, которые соответствуют критериям информативности, экспрессности и надежности, становится приоритетным. Основываясь на этих факторах, метод спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) выделяется как наиболее подходящий. Метод ЯМР не только дополняет традиционные подходы к аналитическому контролю лекарственных субстанций, но и успешно заменяет их, решая те же задачи более эффективно.

Цель работы: провести анализ ЯМР-спектров 7 субстанций компании АО «Органика» (Анальгин, Анестезин, Теофиллин, Эуфиллин, Кетопрофен, Декскетопрофен, Клофелин), которые войдут в атлас ЯМР-спектров.

Атлас ЯМР-спектров лекарственных субстанций служит важным инструментом для подтверждения их подлинности. Он обеспечивает надежные и воспроизводимые данные, которые критически необходимы для идентификации и контроля качества лекарственных препаратов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker Avance III HD» с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ^{1}H и ^{13}C соответственно в растворах DMCO-d_6, D_2O, $CDCl_3$; внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС). Спектры обработаны в программе Bruker Top Spin 3.5 pl. 5.

В атласе для каждой субстанции указаны брутто- и структурная формулы, молекулярная масса, регистрационный номер и растворитель. В структурной формуле атомы пронумерованы и соответствующими цифрами в спектрах указано соотнесение сигналов.

Пробоподготовка: для определения состава и чистоты фармацевтического препарата 10 мг анализируемого вещества растворили в 0,5 мл подходящего дейтерированного растворителя (DMCO-d_6, $CDCl_3$, D_2O) и поместили в ЯМР-ампулу.

Анализируемое вещество должно полностью растворяться в выбранном растворителе, без осадка и раздела фаз. Для правильного выбора следует обратить внимание на один из обязательных критериев, а это в свою очередь, отсутствие перекрывания сигналов анализируемого вещества и растворителя.

Проведение измерений: Ампулу с раствором анализируемого вещества в растворители поместили в специальную турбину и опустили в спектрометр ЯМР с помощью автоматической системы подачи образцов.

Объект исследования: «Анальгин» (рис. 1)

Интерпретация ЯМР-спектров субстанции «Анальгин» (рис. 2)

Брутто-формула: $C_{13}H_{17}N_3O_4S$

Молекулярная масса: 311,36 г/моль

Регистрационный номер: CAS 50567-35-6

Образец отобран и представлен: АО «Органика»

Растворитель и концентрация раствора: 0,001 моль в 0,5 мл DMCO-d_6

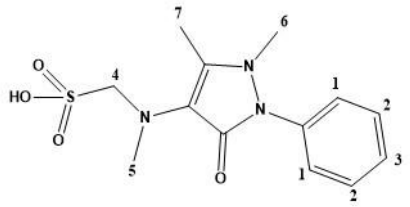


Рис. 1. Структурная формула субстанции «Анальгин»

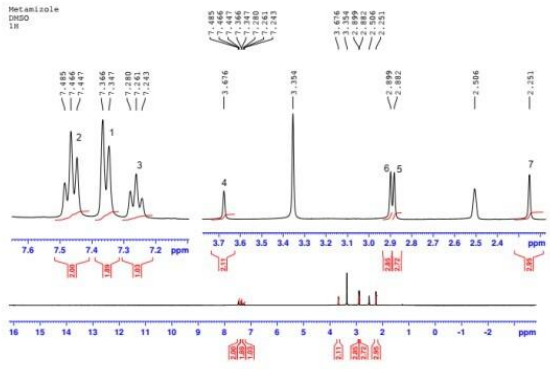


Рис. 2. ЯМР-спектр субстанции «Анальгин»

Объект исследования: «Анестезин» (рис. 3)

Интерпретация ЯМР-спектров субстанции «Анестезин» (рис. 4)

Брутто-формула: $C_9H_{11}NO_2$

Молекулярная масса: 165,19 г/моль

Регистрационный номер: CAS 94-09-7
Образец отобран и представлен: АО «Органика»
Растворитель и концентрация раствора: 0,001 моль в 0,5 мл DMCO-d_6

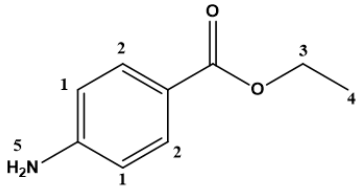


Рис. 3. Структурная формула субстанции «Анестезин»

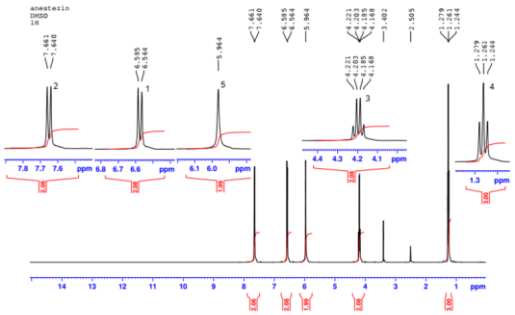


Рис. 4. ЯМР-спектр субстанции «Анестезин»

Анализ ЯМР-спектров остальных субстанций выполнен аналогично.

Результаты

Контроль качества фармацевтических субстанций имеет решающее значение для производства лекарств, поскольку его уровень влияет на эффективность и безопасность препаратов в медицине. В АО «Органика» используется как химический, так и физико-химические методы анализа, такие как ВЭЖХ и ИК-спектроскопия, для оценки качества лекарственных субстанций. Метод ЯМР не только дополняет, но и может замещать традиционные аналитические методы, предлагая более эффективные решения и открывая новые возможности. В атласе для каждой субстанции указаны регистрационный номер, брутто- и структурные формулы, молекулярная масса, растворитель и концентрация раствора.

Заключение

В результате проведенных исследований был создан атлас ЯМР-спектров из 35 образцов субстанций компании АО «Органика», в 7 из которых я приняла участие.

Атлас будет полезен студентам, изучающим метод ЯМР и применяющим его для идентификации синтезированных органических соединений. Также он окажется актуальным для аспирантов, занимающихся исследованием структур соединений, полученных в результате синтеза или выделенных из природных источников.

Список литературы

1. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ОФС 42-0046-07) // Государственная фармакопея Российский Федерации. XII-с изд. – М.: Научной центр экспертизы средств медицинского применения, 2008. – С. 73–78.

2. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Спектральные методы исследования в органической химии : учебное пособие. – Министерство образования и науки Российской Федерации, НИ ТПУ, 2013. – 87 с.

УДК 54-116

Исследование влияния иммобилизации гиалуроновой кислоты на поверхностные свойства политетрафторэтилена

А.С. Качура, О.А. Лапуть, А.Г. Коржова
Научный руководитель: к.т.н. О.А. Лапуть
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: anakach02@mail.ru

Investigation of the influence of hyaluronic acid immobilization on the surface properties of polytetrafluoroethylene on surface properties of polytetrafluoroethylene

A.S. Kachura, O.A. Laput, A.G. Korzhova
Scientific Supervisor: Ph.D. O.A. Laput
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: anakach02@mail.ru

Abstract. *In the present study, the surface chemical state of polytetrafluoroethylene after nitrogen plasma treatment and hyaluronic acid attachmen was determined by X-ray photoelectron spectroscopy. New chemical environments of carbon atoms (N-C=O, O-C=O) were found. Surface wettability study by the sessile drop method demonstrated a decrease in the contact angle after modification of polytetrafluoroethylene. Evaluation of the cytotoxicity of the materials after modification showed an improvement in the viability of human CD14$^+$ monocytes.*
Key words**:** *hyaluronic acid, plasma, surface modification, polytetrafluoroethylene.*

Введение

В настоящее время актуальной задачей является разработка и улучшение материалов для сердечнососудистой хирургии. В работе рассматривается политетрафторэтилен (ПТФЭ), который применяется в качестве сосудистых протезов. ПТФЭ имеет низкий коэффициент трения, гидрофобен, химически инертен и биосовместим [1]. Однако отсутствие на его поверхности функциональных групп и, как следствие, недостаточное количество центров клеточной адсорбции, может приводить к таким негативным эффектам, как тромбообразование и кальцификация [2]. В связи с этим актуальны исследования, направленные на поверхностную модификацию политетрафторэтилена с использованием плазменных методов. Также перспективным направлением является присоединение биологически активных молекул на активированную плазмой поверхность. Таким образом, цель работы заключается в исследовании влияния низкотемпературной плазмы и иммобилизации гиалуроновой кислоты (ГК) на физико-химические свойства и биосовместимость поверхности политетрафторэтилена.

Экспериментальная часть

Объектом исследования является вспененный политетрафторэтилен. Плазменное модифицирование экспериментальных образцов дуговым разрядом осуществлено с использованием плазмогенератора «ПИНК» с азотом в качестве рабочего газа (ИСЭ СО РАН, Томск, Россия) [3]. Длительность плазменного воздействия составила 30 минут (образец ПТФЭ30). Затем модифицированные образцы ПТФЭ были погружены в водный раствор гиалуроновой кислоты, концентрация раствора – 1, 2 и 3 мг/мл. Спустя 24 часа образцы были промыты дистиллированной водой и высушены. В зависимости от концентрации раствора гиалуроновой кислоты образцам присвоены названия ПТФЭ30ГК1, ПТФЭ30ГК2, ПТФЭ30ГК3 соответственно. Экспериментальные образцы политетрафторэтилена исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС) на приборе PHI X-tool automated XPS microprobe (ULVAC-PHI, Inc., Япония) с целью изучения химического состава поверхности. Анализ фотоэлектронных спектров произведен в программе CasaXPS. Для оценки смачивания поверхности полимерных образцов после поверхностного модифицирования проведено измерение краевого угла при контакте с двумя жидкостями – водой и глицерином, методом лежащей капли, с расчетом поверхностной энергии на приборе DSA25 (Kruss, Германия). Цитотоксичность образцов ПТФЭ до и после модифицирования исследована на моноцитах $CD14^+$ человека после 6 суток культивирования с использованием реагента alamarBlue (Thermo Fisher Scientific, США).

Результаты

Основными элементами для политетрафторэтилена являются углерод и фтор. Установлено, что после плазменной обработки поверхности ПТФЭ происходит снижение атомной концентрации фтора и увеличение атомной концентрации углерода, что является следствием процессов деструкции полимерных связей и дефторирования. Также появляются атомы кислорода (5,6 ат. %) в результате процессов окисления и атомы азота (11,5 ат. %), что связано с рабочим газом при плазменной обработке. После прививания на модифицированную поверхность гиалуроновой кислоты отмечается увеличение количества кислорода до 19,5 ат. % для ПТФЭ30ГК2 (табл. 1).

Таблица 1

Атомное содержание элементов на поверхности ПТФЭ до и после модифицирования

Образец	Атомное содержание элементов, ат. %			
	C	F	O	N
Исходный ПТФЭ	36,38	63,62	-	-
ПТФЭ30	46,49	36,42	5,62	11,47
ПТФЭ30ГК1	48,85	37,92	6,74	6,49
ПТФЭ30ГК2	56,42	15,08	19,51	9,00
ПТФЭ30ГК3	47,31	32,47	13,08	7,15

Согласно спектрам высокого разрешения C1s, после воздействия плазмой наблюдается увеличение доли связей -C-C/-C-H и уменьшение доли связей CF_2 по сравнению с исходным образцом ПТФЭ. Обнаружено образование новых связей C-O/C-N, C-F/C=O, CF_3. После прививания гиалуроновой кислоты на поверхность ПТФЭ доля связей CF_2 снижается, образуются связи N-C=O/O-C=O (табл. 2).

Таблица 2

Содержание и положение на РФЭ спектре химических окружений углерода

Образец	Атомное содержание связей, ат. %					
	C-C/C-H	C-O/C-N	C-F/C=O	CF_2	N-C=O/O-C=O	CF_3
	285,0 эВ	286,0 эВ	288,8 эВ	292,0 эВ	288,0 эВ	294,0 эВ
ПТФЭ	17,12	-	-	82,88	-	-
ПТФЭ30	19,75	11,89	27,62	37,17	-	3,57
ПТФЭ30ГК1	23,89	17,20	18,90	30,02	9,99	-
ПТФЭ30ГК2	22,50	30,55	22,94	15,87	8,14	-
ПТФЭ30ГК3	24,11	18,51	17,50	30,23	9,65	-

При исследовании смачивания поверхности обнаружено, что плазменное модифицирование приводит к снижению значения краевого угла смачивания водой до 98,7 °, однако присоединение гиалуроновой кислоты вызывает его повышение до 109,5 ° (рис. 1). По результатам исследования, можно заключить, что смачиваемость улучшается для всех материалов после модифицирования. Максимальное значение свободной ПЭ (34,95 мН/м)

наблюдается для ПТФЭ30ГК3 по сравнению с исходным ПТФЭ (15,61 мН/м). Увеличение поверхностной энергии свидетельствует об улучшении адгезионных свойств материалов.

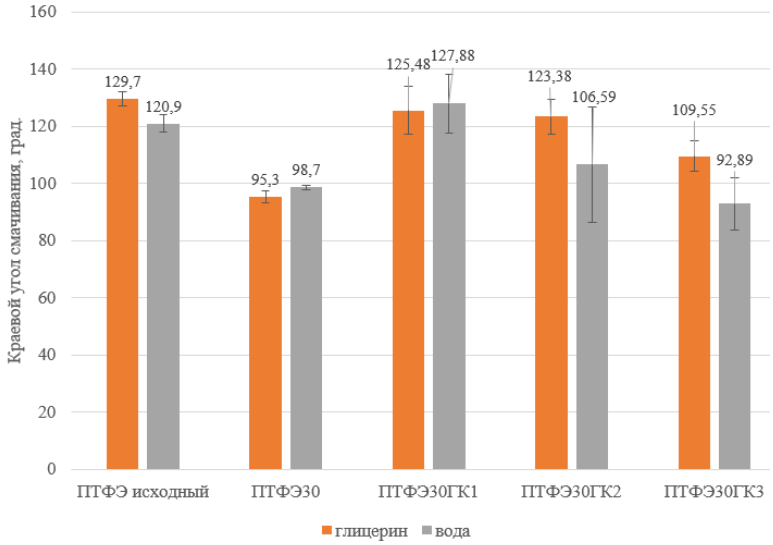


Рис. 1. Краевой угол смачивания до и после плазменного модифицирования и присоединения ГК

Исследование жизнеспособности моноцитов $CD14^+$ после 6 суток культивирования в присутствии образцов ПТФЭ30 показало увеличение количества живых клеток до 93,9 % по сравнению с исходным ПТФЭ (80,77 %). Наличие ГК на поверхности образцов привело к улучшению жизнеспособности моноцитов до 96,32 % и до 117,26 % для ПТФЭ30ГК1 и ПТФЭ30ГК2 соответственно.

Заключение

В работе выявлено, что после присоединения ГК на поверхность ПТФЭ формируются новые азот- и кислородсодержащие функциональные группы. По результатам исследования смачиваемости образцов можно заключить, что значения краевого угла капли воды снижается с 120,9° чистого ПТФЭ до 109,5° для ПТФЭ30ГК3, при этом поверхностная энергия увеличивается с 15,61 мН/м до 34,95 мН/м. Также выявлено, что присоединение ГК на поверхность способствует выживанию моноцитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда научно-технологического развития Югры в рамках научного проекта № 2023-05-01.

Список литературы

1. Ma Z., Mao Z., Gao C. Surface Modification and Property Analysis of Biomedical Polymers Used for Tissue Engineering // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2007. – Vol. 60. – P. 137–157.

2. Oveissi F., Naficy S., Lee A. [et al.]. Materials and manufacturing perspectives in engineering heart valves // Materials Today Bio. – 2020. – Vol. 5. – P. 100038.

3. Laput O.A., Vasenina I.V., Korzhova A.G. [et al.]. Effect of Nitrogen Arc Discharge Plasma Treatment on Physicochemical Properties and Biocompatibility of PLA-Based Scaffolds // Polymers. – 2023. – Vol. 15, № 16. – P. 3381.

УДК 543.552.054.1

Вольтамперометрический сенсор на основе гексацианоферрата европия для определения тирозина

А.О. Кинсфатор, С.А. Соколов
Научный руководитель: доцент, к.х.н. В.В. Шелковников
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kinsfator_anastasia@mail.ru

Voltammetric sensor based on europium hexacyanoferrate for tyrosine determination

A.O. Kinsfator, S.A. Sokolov
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. V.V. Shelkovnikov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: kinsfator_anastasia@mail.ru

Abstract. *In this paper, the possibility of using europium hexacyanoferrate film on a glassy carbon electrode as a modifier that enhances the analytical signal of tyrosine is demonstrated. The main quantitative parameters of the EuHCF film are established, including the area of the EuHCF electroactive coating of the electrode surface and the film thickness. The modification was shown to be effective in enhancing the analytical signal of tyrosine. Optimal conditions for the formation of the electrochemical signal of the amino acid using the linear potential sweep voltammetry method have been determined. An algorithm for the quantitative determination of tyrosine by stripping voltammetry (SV) on an electrode modified with EuHCF was proposed.*
Key words: *voltammetry, modified electrodes, amino acids, dietary supplements, electrocatalysis, europium hexacyanoferrate.*

Введение

Тирозин является одной из важных аминокислот, которую организм человека использует для построения белков. Аминокислота существует в двух оптически изомерных формах – L и D – тирозин, биологической активностью обладает только L-форма аминокислоты. Тирозин относится к числу немногих α-аминокислот, проявляющих электрохимическую активность [1]. Является условно заменимой аминокислотой, которая синтезируется в организме в ограниченных количествах из фенилаланина. Тирозин влияет на функционирование надпочечников и щитовидной железы, а также участвует в синтезе меланина – пигмента, отвечающего за окраску кожи. При дефиците тирозина человеку могут быть рекомендованы препараты, содержащие эту аминокислоту. Кроме того, тирозин активно применяется в спортивных добавках, что подчеркивает важность его определения для индустрии спортивного питания [2].

В настоящее время для количественного определения тирозина используются титриметрические, хроматографические, спектральные и электрохимические методы. Электрохимические методы, такие как инверсионная вольтамперометрия, обладают значительными преимуществами в скорости и стоимости анализа, не уступая при этом в точности и чувствительности более сложным и дорогостоящим методам. Для усиления аналитического сигнала аминокислот часто применяют различные модификации, включая неорганические или металл-органические комплексы на основе d-элементов [3]. Учитывая уникальные каталитические свойства f-элементов, возникает актуальный вопрос о применении модификаций, содержащих лантаноиды. В рамках данной работы планируется изучить электрокаталитические свойства РЗЭ в сочетании с уже хорошо изученными и эффективными полиядерными плёнками гексацианоферратов.

Цель исследования – получение плёнки на основе гексацианоферрата европия на стеклоуглеродном электроде, а также изучение возможности применения полученного модифицированного электрода для количественного определения тирозина.

Экспериментальная часть

В работе использованы европий азотнокислый шестиводный (х.ч., Реахим, Россия), гексацианоферрат (III) калия (х.ч., Sigma-Aldrich, США), калий хлористый (х.ч., Диаэм, Россия), серная кислота (х.ч., Экос-1, Россия), L-тирозин (аналитический стандарт Эврика AA0118MS, Россия), L-тирозин (MisterProt, Россия), натрий гидрофосфат (х.ч., Диаэм, Россия), калий дигидрофосфат (х.ч., Диаэм, Россия), бидистиллированная вода.

Исследования выполняли с использованием анализатора ТА-LAB (НПО «Томьаналит») в режиме постоянного тока в двухэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода предложено использовать стеклоуглеродный электрод, модифицированный плёнкой гексацианоферрата европия, а в качестве электрода сравнения использовался хлоридсеребряный электрод в 1 М растворе KCl.

После очистки электрода в ячейку внесли по 1 мл 5 мМ свежеприготовленных растворов $Eu(NO_3)_3$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Процесс электроосаждения плёнки Eu[HCF] осуществляли методом циклической вольтамперометрии с использованием следующих параметров: диапазон развёртки от 0,0 В до +1,0 В, скорость сканирования W = 50 мВ/с, фоновый электролит – 0,2 М раствор KCl. После модификации электрод промывали бидистиллированной водой и сушили при 70 ºС в течение одного часа.

Для исследования электрохимических свойств тирозина на модифицированном электроде, в ячейку добавляли 10 мл натрий-фосфатного буферного раствора с pH = 6,86 в качестве фонового электролита. Вносили раствор тирозина с концентрацией от $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Измерения проводили с использованием следующих параметров: потенциал накопления $E_{нак.}$ = – 1,5 В, скорость сканирования W = 0,1 В/с, время накопления $t_{нак.}$ = 60 или 90 секунд. Диапазон развёртки составлял от 0,0 до 1,2 В.

Результаты

Тирозин является аминокислотой, обладающей некоторой электрохимической активностью, известно, что тирозин окисляется на стеклоуглеродном электроде в интервале от 0,5 до 1,0 В в нейтральной и кислой среде. Для определения оптимальных условий формирования электрохимического сигнала тирозина исследовалось влияние следующих параметров: потенциала накопления (E), pH раствора, скорости изменения потенциала (W) и времени накопления на электроде (t) на интенсивность аналитического сигнала. Оптимальные результаты были получены при следующих условиях: pH = 6,80, скорость развертки потенциала (W) = 100 мВ/с, потенциал накопления (E) = – 1,5 В и время накопления (t) ≤ 90 с.

Поскольку плёнка адсорбируется на поверхности электрода, пиковый ток адсорбированных компонентов пропорционален скорости развертки. Площадь электроактивного покрытия поверхности электрода составила $5.31 \cdot 10^{-10}$ моль/см^2, а толщина пленки, 0.841 нм.

Использование модификации снизило предел обнаружения до $7 \cdot 10^{-6}$ М и расширило границы интервала определения, где наблюдалась линейная зависимость тока от концентрации. Диапазон определяемых концентраций составляет:$9 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в то время как немодифицированный СУЭ охватывает диапазон $2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результаты определения тирозина на СУЭ с модификацией и без модификации представлены в табл. № 1. Относительное стандартное отклонение не (Sr(x)) не превышает 0,05 во всем диапазоне концентраций.

Таблица 1

Метрологические характеристики определения тирозина на СУЭ с модификацией и без модификации; n = 8, P = 0,95

Субстрат	ХМЭ	Содержание субстрата, мкМ		$S_r(x)$
		Введено, мкМ	Найдено (x±Δx), мкМ	
Тирозин	Eu[HCF]	9,0 40,0 60,0	9,2 ± 0,4 40,3 ± 0,5 59,6 ± 0,6	0,050 0,015 0,011
	нет	40,0 60,0	40 ± 1 59 ± 1	0,029 0,020

Проверку методики определения тирозина проводили на БАДе TYROSINE от фирмы MISTER PROT. Согласно информации производителя, продукт состоит из 100 % L-тирозина.

Таблица 2

Результаты анализа реального объекта

Tyrosine	Ожидаемая концентрация, мкМ	Найдено (x+Δx), мкМ	S(x)	$S_r(x)$	Абсолютная погрешность Δ, мкМ	Отн.Погр δ, %
Проба № 1	47,6	47,5 ± 0,7	0,560	0,012	0,10	0,20
Проба № 2	69,8	69,6 ± 0,9	0,683	0,010	0,17	0,24

На основании полученных данных можно сделать вывод, что продукт содержит чистый тирозин. Отклонения от ожидаемых значений находятся в пределах допустимой погрешности, относительная погрешность определения не превышает 0,25 %.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована возможность применения плёнки на основе гексацианоферрата европия (EuHCF) на стеклоуглеродном электроде для усиления аналитического сигнала при определении тирозина. Разработан алгоритм методики определения тирозина методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) на электроде с модификацией EuHCF, который позволяет определять содержание тирозина в диапазоне концентраций от $9 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Список литературы

1. Румянцев Е.В., Антина Е.В., Чистяков Ю.В. Химические основы жизни. – 1-е изд. – Москва : КолосС, 2007. – 560 с.

2. Moon J.M., Thapliyal N., Hussain K.K., Goyal R.N., Shim Y.B. Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters // Biosensors and Bioelectronics. – 2018. – Vol. 102. – P. 540–522.

3. Зильберг Р.А., Каримова Г.Р., Терентьева А.С., Терес Ю.Б., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах // Вестник Башкирского университета. – 2021. – № 26. – С. 84–90.

УДК 54.056:54.062

Выделение биологически активных веществ из плодов жимолости съедобной (*Lonicera edulis*)

Ю.Р. Клевцова, О.Ю. Чигиринская, Е.Г. Шаповалова
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: rulimema@mail.ru

Isolation of biologically active substances from the fruits of honeysuckle (*Lonicera edulis*)

Yu.R. Klevtsova O.Yu. Chigirinskaya, Ye.G. Shapovalova
Scientific Supervisor: Assos. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: rulimema@mail.ru

Abstract. *The isolation and quantitative determination of biologically active substances from plant raw materials is one of the urgent tasks of the modern food industry. Berry crops are sources of sugars, organic acids, minerals, vitamins and other biologically active substances. The work is devoted to obtaining extracts from dried and frozen fruits of edible larkspur (Lonicera edulis) and quantitative content of flavonoids in them. Determination of flavonoid content was carried out by spectrophotometric method using rutin in accordance with the standard. The obtained data showed that the content of flavonoids in extracts obtained from dried berries is 2405,5 mg/kg, which exceeds the content of flavonoids in extracts from frozen berries by 3.5 times*

Key words*: extract, honeysuckle, flavonoids, biologically active substances, Lonicera edulis.*

Введение

Выделение биологически активных веществ из растительного сырья является актуальных задач современной пищевой и фармацевтической промышленности. Растения используются во многих областях: в качестве добавок и консервантов для пищевой промышленности, сырья для изготовления лекарственных сборов в фармацевтике, основы для создания различной органической косметики. Растительное сырье включает в себя широкий спектр биологически активных веществ, которые могут проявлять антиоксидантную, седативную, противоопухолевую, антисептическую и другие виды активностей. Одной из таких групп природных соединений, содержащих большое количество биологически активных соединений, являются полифенольные соединения, в частности, флавоноиды [1–5].

Флавоноиды – это группа органических соединений, которые являются вторичными продуктами метаболизма растений. С химической точки зрения они представляют собой производные хромана или хромона, которые содержат в положениях 2, 3 и/или 4 арильный радикал. В основе их строения лежит фенилпропановый скелет, который состоит из C_6-C_3-C_6 углеродных единиц. Их разнообразные структуры и фармакологическая ценность вызывает значительный интерес для дальнейшей разработки на их основе новых растительных лекарственных средств с низкой токсичностью [6]. В качестве одного из потенциальных источников для выделения биологически активных соединений флавоноидной группы, а также ряда других полифенольных соединений в настоящее время все больше используются фармакопейные растения. Одной из таких групп растений являются представители рода жимолость (*Lonicera* L.) [7].

Жимолость съедобная (*Lonicera edulis*) – это перспективный источник для извлечения ценных природных соединений. Плоды жимолости содержит большое количество органических соединений, среди которых: витамины А, С, Р, В, бетаин, лейкоантоцианы, флавоноиды, ряд аминокислот и др. Минеральная часть представлена макро- и

микроэлементами: селен, калий, фосфор, натрий, кальций, магний, кремний и железо. Все вышеупомянутые особенности химического состава плодов жимолости делают её перспективным кандидатом для создания биологически активных добавок, а также новых эффективных и нетоксичных лекарственных препаратов [8].

В связи с этим, целью данного исследования является получение экстрактов из сушеных и размороженных плодов жимолости съедобной (*Lonicera edulis*) с последующим количественным определением в них содержания флавоноидов спектрофотометрическим методом.

Экспериментальная часть

Сушеные и размороженные плоды жимолости помещают в колбы, приливают этиловый спирт, в соотношении сырье: экстрагент равном 1:5. Затем термостатируют при температуре 50–55 °С с постоянным перемешиванием. Полученные экстракты фильтруют и хранят при температуре 4–5 °С в отсутствии прямых солнечных лучей.

Определение суммарного содержания флавонолов и флавонов проводят спектрофотометрическим методом, который основан на образовании кислотоустойчивых комплексов алюминия (III) с С-4 карбонильной и/или с С-3/С-5 гидроксильными группами, имеющими максимумы поглощения в диапазоне длин волн 415–440 нм. У полученных экстрактов измеряют оптическую плотность при длине волны 415 нм. По градуировке со стандартом рутина определяют массовую концентрацию рутина и рассчитывают содержание флавоноидов.

Содержание флавоноидов в исходном сырье (X, мг/кг) рассчитывается по следующей формуле:

$$X = \frac{C_{CT} \times V \times 1000}{a},$$

где: $C_{ст}$ – концентрация соответствующего стандартного раствора, мг/см^3;

V – объем разведения, см^3; m – масса навески, г;

1000 – коэффициент, обусловливающий соотношение размерности «г» и «кг» или «см^3» и «дм^3».

Результаты

Результаты спектрофотометрического определения количественного содержания флавоноидов в экстрактах из сушеных и размороженных плодов жимолости съедобной представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание флавоноидов

Вид экстракта	Содержание флавоноидов, мг/кг
Из сушеной ягоды 1:5	2405,5
Из размороженной ягоды 1:5	697

Согласно данным, представленным в таблице, в экстракте, полученном из сушеной ягоды, содержание флавоноидов выше, чем содержание флавоноидов в размороженной ягоде в 3,5 раза.

Заключение

Таким образом, были получены экстракты из сушеных и замороженных плодов жимолости съедобной (*Lonicera edulis*) в соотношении сырье:экстрагент равном 1:5. Содержание флавоноидов в экстракте из сушеной ягоды жимолости съедобной составило 2405,5 мг/кг, а в экстракте из размороженной ягоды 697 мг/кг.

Список литературы

1. Хажжар Ф., Потанина О.Г. Определение суммы тритерпеновых сапонинов в комбинированном лекарственном средстве на основе пустырника, синюхи голубой и боярышника методом спектрофотометрии // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2021. – Т. 24, № 12. – С. 41–45.

2. Холикназарова Ш.Р. Противоопухолевая активность лекарственных растений на основе химического состава // Экономика и социум. – 2022. – № 12–1 (103). – С. 1035–1038.

3. Хамзина Е.И., Стожко Н.Ю. Антиоксидантная активность растений как индикатор состояния окружающей среды // Экологическая безопасность в техносферном пространстве: сборник материалов Четвертой Международной научно-практической конференции преподавателей, молодых ученых и студентов, Екатеринбург, 20 мая 2021 года. – Екатеринбург: Российский государственный профессионально-педагогический университет, 2021. – С. 190–193.

4. Бухаринова М.А., Хамзина Е.И., Стожко Н.Ю. Антиоксидантная активность экстрактов из листьев // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова (Екатеринбург, 25–27 апреля 2018 г.). – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2018. – С. 79–79.

5. Рахманов Б., Кижикова А., Арнажумаева О. Применение ромашки в медицине и ее полезные свойства // Вестник науки. – 2023. – № 10 (67). – С. 433–436.

6. Теплова В.В., Исакова Е.П., Кляйн О.И. и др. Природные полифенолы: биологическая активность, фармакологический потенциал, пути метаболической инженерии (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 215–235.

7. Куркин В.А., Куркина А.В., Авдеева Е.В. Флавоноиды как биологически активные соединения лекарственных растений // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 11–9. – С. 1897–1901.

8. Макарова Н.В., Мусифуллина Э.В., Дмитриева А.Н., Соболев Г.И., Азаров О.И. Исследование антиоксидантных свойств жимолости // Пищевая промышленность. – 2012. – № 12. – С. 56–58.

УДК 547

Синтез бис(иодониевых) катионов для кристаллохимического дизайна

Е.В. Князева
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.С. Солдатова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: evk115@tpu.ru

Synthesis of bis(iodonium) cations for crystal engineering

E.V. Knyazeva
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. N.S. Soldatova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: evk115@tpu.ru

Abstract. *This work describes the syntheses of bis (iodonium) salts. As a result of the study, bis (iodonium) salts of various compositions with good and quantitative yields were obtained. The produced compounds were synthesized using 4 new approaches based on the solubility of the intermediate. The synthesis of an intermediate compound, the Koser reagent, by an oxidizer was also optimized.*
Key words: *halogen bond, crystal engineering, bis(iodonium) salts, synthesis, arylation*

Введение

Создание новых материалов, содержащий невалентные взаимодействия, в последнее время привлекает внимание ученых. Одним из типов невалентных взаимодействий является галогенная связь (ГС), формирующаяся между положительно заряженной областью на атоме галогена и основанием Льюиса. Данный тип взаимодействия, по сравнению с водородными связями, является направленным и сильным [1].

Поскольку галогенные и водородные связи обладают схожими свойствами, галогенные связи могут служить превосходной альтернативой водородным связям. В качестве примера можно отметить применение как водородных, так и галогенных связей в фоточувствительных рецепторах [2].

Моновалентные галогены образуют только одну галогенную связь из-за единственной σ-дырки, в то время как поливалентные, имея две σ-дырки, могут формировать две ГС, что делает их полезными для кристаллохимического дизайна материалов.

В настоящее время ученые проявляют возросший интерес к соединениям гипервалентного иода (СГИ) в сфере органического синтеза, рассматривая их как мягкие и высокоселективные реагенты. Эти соединения способны эффективно заменять тяжелые металлы или дорогостоящие металлорганические катализаторы, что делает их весьма привлекательными для использования как в химической промышленности, так и в лабораторной практике [3]. Диарилиодониевые соли представляют собой особую категорию среди различных типов СГИ. Они не только демонстрируют уникальные реакционные свойства, но и используются в качестве тектонов для создания пористых материалов, что открывает новые перспективы в сфере материаловедения [4]. Среди различных иодониевых солей особое внимание заслуживают бис(иодониевые) производные. Это обусловлено их значительной ролью в катализаторах (в реакциях Михаэля или нитро-Михаэля, а также реакциях Дильса-Альдера [5]) и органическом синтезе (в арилировании по Миниши [6] или получению 2,2’ – дииодбиарилов [7] и м-бензина [8]).

Перспективным направлением исследований является использование бис(иодониевых) катионов как строительных элементов для создания супрамолекулярных структур, благодаря их способности формировать разнообразные взаимодействия.

Таким образом, целью данной работы является разработка и оптимизация подходов к синтезу бис(иодониевых) катионов для применения их в кристаллохимическом дизайне.

Экспериментальная часть

Для получения бис(иодониевых) солей различного состава нами были разработаны методы синтеза с использованием дииодаренов как субстратов. Структура и чистота полученных соединений была доказана методами ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурным анализом.

Результаты

При анализе литературы выявлены два основных подхода к получению иодониевых солей: прямое окисление дииодарена [9] и синтез соединений гипервалентного иода (III) с последующим арилированием [10]. При прямом окислении могут образовываться нежелательные примеси моно-производного, что снижает чистоту бис(иодониевых) солей. Использование реагента Козера позволяет лучше контролировать образование примесей и предотвращает недоокисление. Оптимизирован синтез реагентов Козера с двукратным избытком окислителя для повышения эффективности (рис. 1).

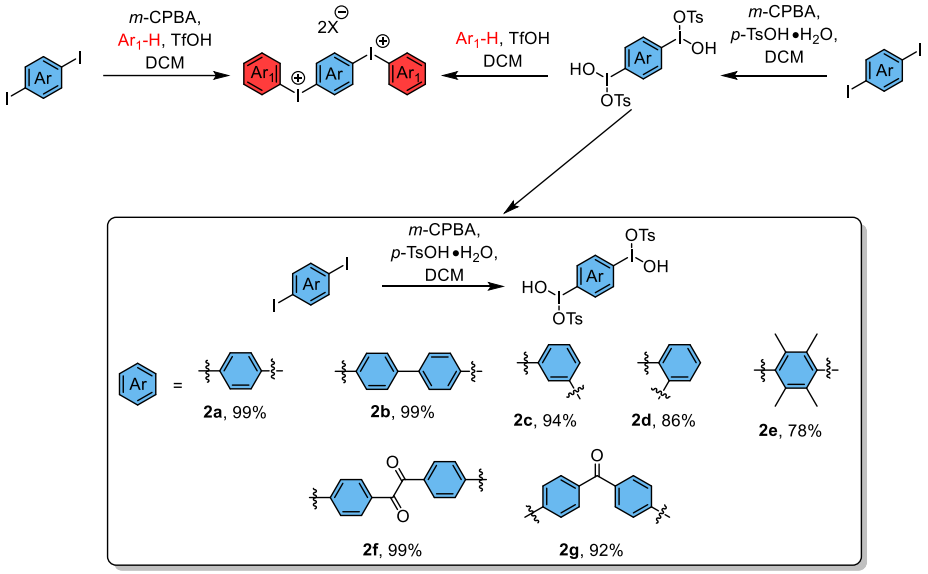


Рис. 1. Синтетическая схема получения иодониевых солей и реагентов Козера

Были разработаны 4 метода синтеза бис(иодониевых) солей. Метод А основан на высокой растворимости промежуточного продукта, что улучшает реакцию и обеспечивает чистоту и выход бис(соли). Однако при использовании хлорбензола и некоторых дииодаренов возникает много моно-производного. Для устранения этой примеси применяется метод Б с добавлением кислоты для повышения растворимости.

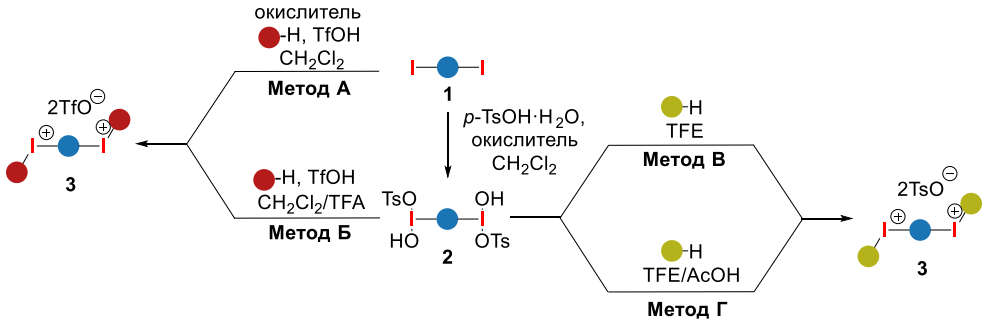


Рис. 2. Синтетическая схема получения бис(иодониевых) солей

Что касается богатых электронами реагентов, таких как 1,3,5-триметоксибензол или анизол, то для них требуется более мягкий подход. В связи с этим были разработаны методы В и Г. Метод В позволяет получать бис(иодониевые) соли непосредственным арилированием реагента Козера в трифторэтаноле. Однако, в случае метода Г, аналогично методу Б, необходима добавка кислоты для повышения растворимости интермедиата (рис. 2). Выходы продуктов составляют от 66 % до 99 %.

Заключение

В результате исследования были получены бис(иодониевые) соли различного состава с хорошими и количественными выходами. Эти соединения представляют собой интересные объекты для дальнейшего изучения, поскольку их уникальные структурные характеристики и свойства открывают новые горизонты в области химии.

Список литературы

1. Cavallo G. et al. The halogen bond // Chemical reviews. – 2016. – Vol. 116, № 4. – C. 2478–2601.
2. Kerckhoffs A., Moss I., Langton M.J. Photo-switchable anion binding and catalysis with a visible light responsive halogen bonding receptor // Chemical Communications. – 2023. – Vol. 59, № 1. – P. 51–54.
3. Merritt E.A., Olofsson B. Diaryliodonium salts: a journey from obscurity to fame // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – Vol. 48, № 48. – P. 9052–9070.
4. Soldatova N.S. et al. Zwitterionic iodonium species afford halogen bond-based porous organic frameworks // Chemical Science. – 2022. – Vol. 13, № 19. – C. 5650–5658.
5. Heinen F. et al. A bidentate iodine (III)-based halogen-bond donor as a powerful organocatalyst // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – Vol. 60, № 10. – C. 5069–5073.
6. Lee J.B. et al. Rapid access to polycyclic N-heteroarenes from unactivated, simple azines via a base-promoted Minisci-type annulation // Nature Communications. – 2022. – Vol. 13, № 1. – C. 2421.
7. Wu B., Yoshikai N. Conversion of 2-Iodobiaryls into 2, 2′-Diiodobiaryls via Oxidation-Iodination Sequences: A Versatile Route to Ladder-Type Heterofluorenes // Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – Vol. 54, № 30. – C. 8736–8739.
8. Koyamada K., Miyamoto K., Uchiyama M. Room-temperature synthesis of m-benzyne // Nature Synthesis. – 2024. – Vol. 3, № 9. – C. 1083–1090.
9. Carreras V., Sandtorv A.H., Stuart D.R. Synthesis of aryl (2, 4, 6-trimethoxyphenyl) iodonium trifluoroacetate salts // The Journal of organic chemistry. – 2017. – Vol. 82, № 2. – C. 1279–1284.
10. Stang P.J., Zhdankin V.V., Zefirov N.S. 1, 4-Bis (iodosyl) benzene: an Efficient Reagent for the Preparation of (p-Phenylene) bisiodonium Salts // Mendeleev Communications. – 1992. – Vol. 2, № 4. – C. 159–160.

УДК 544.556.1

Sodium Hydride Synthesis under Dielectric Barrier Discharge Conditions

M.A. Kovtunov
Scientific Supervisor: Dr. S.V. Kudryashov
Institute of Petroleum Chemistry, RAS SB, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskiy, 4, 634055
E-mail: mikhailkovtunov@gmail.com

Abstract. *The purpose of the present report is to demonstrate the principal possibility of an alternative approach to the synthesis of sodium hydride employing dielectric barrier discharge plasma. The synthesis was conducted directly using sodium particles and hydrogen. Sodium hydride was identified using Raman spectroscopy. The method described within the scope of this report might be promising for rapid and relatively simple production of this sodium hydride should current limitations be overcome.*

Key words*: plasma, dielectric barrier discharge, sodium hydride, NaH, sodium, hydrogen accumulation*

Introduction

The gradually growing need for rational use of fossil fuels stimulates the researchers for improving corresponding utilization technologies. Hydrocarbons, particularly methane, are not an exemption in this regard as well. Apart from traditional thermocatalytic methane conversion methods, plasma-associated approaches for its transformation are also intensively devised. Alongside C2–hydrocarbons, hydrogen is also obtained through plasma methane conversion. Due to the growing attention being currently paid to investigations concerning hydrogen energy [1], the development of new approaches for hydrogen accumulation in the course of plasma methane conversion seems a wide and prospective field of study.

With respect to the plasma process in question, hydrogen accumulation is deemed feasible via formation of various hydrides. These might be obtained by introducing a reactive element into the discharge zone. Such an element might be represented by sodium in its metallic state. Supposedly, sodium might be capable of binding atomic hydrogen generated during plasma-induced methane conversion, removing it from the gaseous state, and forming a hydride. In order to prove the fundamental possibility of hydride formation under conditions described and thus the viability of the hypothesis proposed, model experiments are performed within the scope of this research. These experiments imply the sodium hydride synthesis exclusively in hydrogen plasma.

Research methods

The setup employed in the course of the present research is demonstrated in Fig. 1. Sodium (1 g) was introduced into the reactor 7 and distributed uniformly across the surface of the reactor body within the limits of the discharge zone. In order to remove the air and water traces, argon was supplied into the reactor from the reservoir 2 at the rate of 15 cm^3/min for 15 min. Consequently, the hydrogen supply at the rate of 60 cm^3/min was provided, the generator 9 engaged, and the hydrogen plasma treatment of sodium conducted for 20 min at the voltage of 8–10 kV and frequency of 2000 Hz. Sodium particles treated were extracted from the reactor and analyzed via Raman spectroscopy.

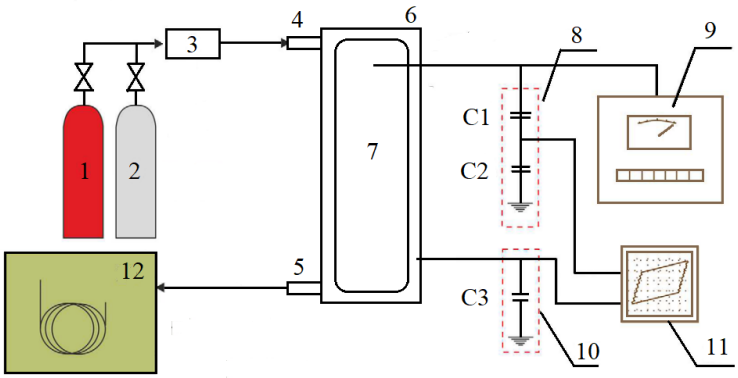


Fig. 1. Experimental setup for plasma-induced sodium-hydride synthesis: 1 – hydrogen reservoir, 2 – argon reservoir, 3 – digital gas flow controller, 4,5 – gas inlet and outlet, 6 – reactor body, 7 – planar high-voltage electrode, 8 – first voltage divider, 9 – high-voltage impulse generator, 10 – second voltage divider, 11 – oscilloscope. The gas chromatograph 12 is not used during the experiments

Results

Raman spectroscopy performed on plasma-treated sodium particles yielded the spectrum demonstrated in Fig. 2, which depicts the fragment containing the characteristic peaks. Peaks at 532 cm^{-1} and 316 cm^{-1} are clearly observed. The peak at 316 cm^{-1} is presumably indicative of oxidized sodium, namely sodium hydroxide as might be assumed from its Raman spectrum in Fig. 3. The peak at 532 cm^{-1}, as the calculation data obtained by Bagheri and Komsa states [2], is attributed exactly to sodium hydride. Thus, it is confirmed that the sodium hydride is, indeed, formed under conditions described.

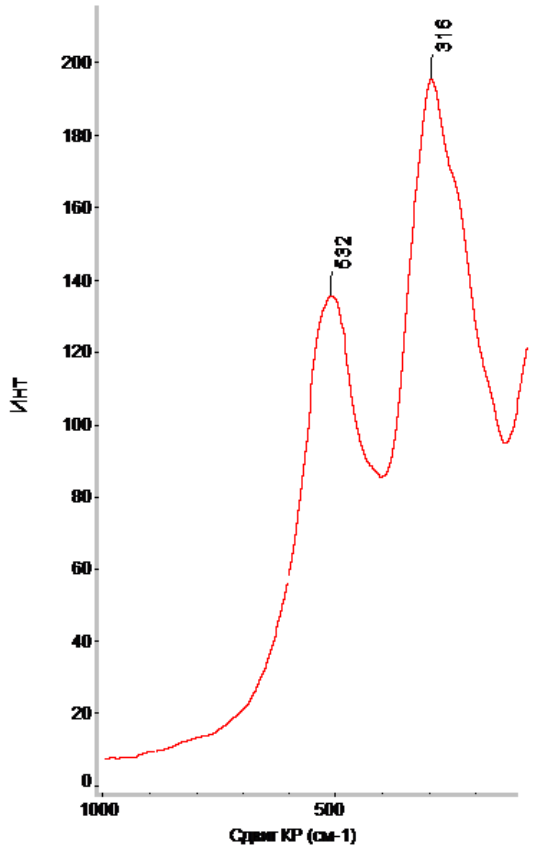


Fig. 2. Raman spectrum of sodium particles after hydrogen plasma particles. Frequency region above 1000 cm^{-1} is omitted for clarity

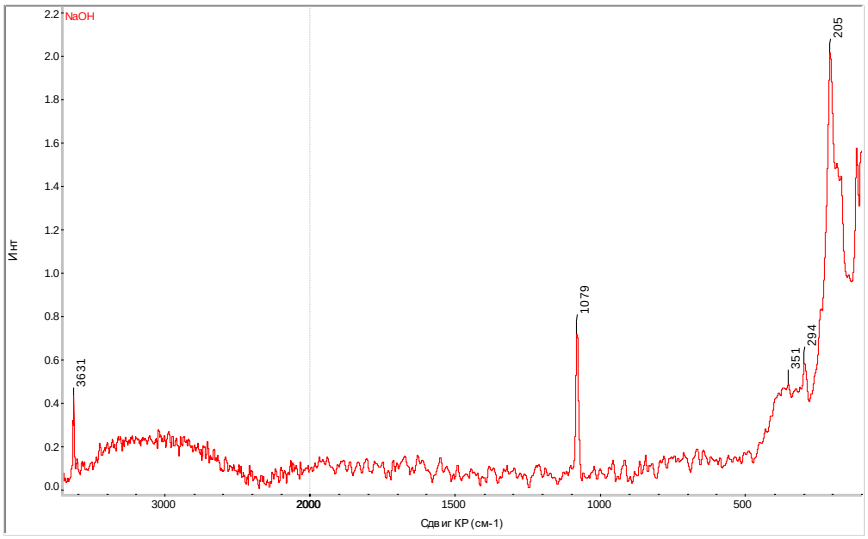


Fig. 3. Sodium hydroxide Raman spectrum used for comparison purposes

Conclusion

The proposed method for sodium hydride synthesis directly from sodium and hydrogen does yield the desired product. Considering the results obtained, the authors suppose that sodium introduction into the discharge zone might cause hydrogen accumulation during plasma-induced methane conversion. It is also seems possible to discover new ways for sodium hydride synthesis in greater depth. This compound by itself is valuable due to its important role as a strong reducing agent in various organic synthesis procedures. The classic route for its obtainment implies reacting hydrogen with molten sodium dispersed in mineral oil at 300–400 °C [3]. The method proposed, however, allows one to conduct its synthesis under milder conditions. The main limitation of this approach is its heterogeneous manner. Naturally, hydrogen reacts with sodium only on the surface of the latter while the rest of sodium metal remains intact, which adversely affects the productivity. Presumably, this issue might be resolved by reducing the size of sodium particles as much as possible, perhaps with the use of ultrasonic treatment. Solving this problem will be the focus of our future research.

This research was financially supported by the Institute of Petroleum Chemistry (SB RAS) within the Initiative Project Programme.

References

1. Filippov S. P., Yaroslavtsev A. B. Hydrogen energy: Development prospects and materials // Russian Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 90, № 6. – C. 627.

2. Bagheri M., Komsa H. P. High-throughput computation of Raman spectra from first principles // Scientific Data. – 2023. – Vol. 10, № 1. – C. 80.

3. Patnaik P. Handbook of inorganic chemicals. – New York : McGraw-Hill, 2003. – Vol. 529. – C. 769–771.

УДК 544.478.42

Перспективы использования рутениевого катализатора в синтезе производных гексабензилгексаазаизовюрцитана

Д.И. Колено, Ю.А. Балахнин, М.В. Гультикова
Научный руководитель: член-корр. РАН, д.х.н. С.В. Сысолятин
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659300
E-mail: koleno_danil@mail.ru

Possibility for the use of ruthenium catalyst in the synthesis of hexabenzylhexaazaisowurtzitane derivatives

D.I. Koleno, Yu.A. Balachnin, M.V. Gultikova
Scientific Supervisor: Corr. Member of RAS, Dr. Dr. S.V. Sysolyatin
Institute for Problems of Chemical and Energy Technologies of the SB RAS, Russia, Biysk,
Socialisticheskaya str., 1, 659300
E-mail: koleno_danil@mail.ru

Abstract. *This study describes a method for the preparation of a ruthenium catalyst and its use in the reductive debenzylation reaction of hexabenzylhexaazaisowurtzitane.*
Key words*: Ruthenium, catalyst, reductive debenzylation, isowurtzitane.*

Введение

Катализаторы на основе благородных металлов платиновой группы широко используются в органическом синтезе. Их применение охватывает практически все классы органических веществ, что позволяет проводить самые разнообразные реакции – гидрирование, восстановительное дебензилирование, реакции кросс-сочетания, образование триазольных циклов путем 1 + 3 диполярного циклоприсоединения и др. Металл в данных реакциях может находится в свободной форме, например, в форме изолированных наночастиц, монокристаллов и т. д., так и в форме связанных сорбированных частиц на подложке [1]. Помимо самого благородного металла, важную роль в катализе и химических превращениях молекул играет носитель, выступающий в роли подложки для адсорбции необходимого активного металла. Самыми распространенными сорбирующими компонентами являются углеродные носители, такие как – активированный древесный уголь, углеродные мезопористые материалы типа «Сибунит», пироуглеродные материалы, наноуглеродные порошки, углеродные глобулы- фуллерены, углеродные нанотрубки различного строения и другие материалы, имеющие высокую удельную поверхность. Активный металл закрепляется на поверхности носителя путем пропитки водным раствором соли наносимого металла с последующим восстановлением. Восстановление возможно проводить как свободным молекулярным водородом, так и самыми разнообразными восстанавливающими агентами – гидразином, боргидридом натрия, формиатом натрия и др. [2]. Выбор активного металла, носителя, способа нанесения и восстановления обусловлен конкретной решаемой химической задачей. Одной из таких задач является восстановительное дебензилирование.

Традиционно для реакции восстановительного дебензилирования применяют катализаторы, представляющие собой палладий на углеродном носителе. Реакция удаления бензильной группы протекает с высокой скоростью и хорошими выходами для O- и N-дебензилирования различных классов органических веществ. Дебензилирование может протекать с одновременным замещением бензильной группы на другую защитную группу, например, ацентильную. Данный метод используется при синтезе производных гексабензилгексаазаизовюрцитана (далее ГБ) – исходного соединения для получения CL-20 –

перспективного мощного взрывчатого вещества, обладающего уникальными эксплуатационными характеристиками [3].

Так как свободный изовюрцитан неустойчив и быстро разлагается, применяется вышеописанный метод дебензилирования-ациллирования. Реакция протекает в среде ДМФА, уксусного ангидрида, в присутствии активатора – бромбензола на палладиевом катализаторе при давлении водорода 0,6–1,0 МПа. Реакция останавливается при удалении четырех бензильных групп изовюрцитанового каркаса, а также сопровождается рядом побочных процессов, результат которых – образование бензилацетамида – каталитического яда, вызывающего отравление палладиевого катализатора, продуктов деструкции и полимеризации, покрывающих активные центры катализатора и препятствующих дальнейшему протеканию реакции. Дальнейшее удаление бензильных защитных групп производится в среде водной уксусной кислоты при давлении водорода 0,6 МПа (рис. 1) [3].

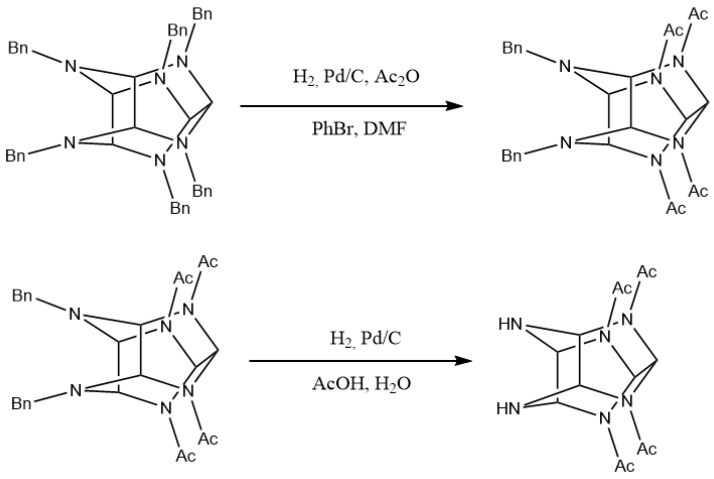


Рис. 1. Схема восстановительного дебензилирования ГБ

Отработанный катализатор подвергается регенерации путем сжигания и дальнейшего превращения в растворимые соединения палладия – натриевую соль палладий-хлористоводородной кислоты, гидроксокомплекса палладия, пригодные для нанесения на носитель [3]. Высокая стоимость палладия вынуждает искать возможность его замены на более дешевый активный металл. В качестве такого металла нами был выбран рутений, стоимость которого в 2 раза ниже стоимости палладия.

Катализаторы на основе рутения широко применяются в органическом синтезе для восстановления алкенов, кетонов, ароматичских и гетероциклических соединений. Отмечено, что некоторые реакции, например, гидрирование олефинов, протекает без изомеризации конечного продукта без побочного процесса гидрогенолиза [4].

Исходя из этого нами приготовлен катализатор, содержащий адсорбированный рутений на углеродсодержащий адсорбированный рутений на углеродном носителе марки «Сибунит».

Экспериментальная часть

Реактивы соответствовали квалификации ХЧ, дистиллированная вода соотв. ГОСТ Р 58144-2018.

Подготовка носителя. 15 г углеродного носителя марки «Сибунит» (фр 100–150 мкм) прокаливают в сушильном шкафу при 200 ºС в течение 4 часов.

Приготовление катализатора. 1,9 г хлорида рутения растворяют в 42 мл дистиллированной воды и добавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты. Полученным раствором пропитывают подготовленный углеродный носитель. Носитель сушат в сушильном шкафу до постоянного веса. Пропитанный носитель помещают в стакан, добавляют 140 мл дистиллированной воды. Из капельной воронки при перемешивании дозируют раствор, содержащий 2 г боргидрида натрия в 30 мл дистиллированной воды. После окончания дозировки полученную суспензию катализатора перемешивают 30 минут. Катализатор отфильтровывают, промывают дистиллированной водой, сушат при 70 °С.

Результаты

Проведена серия экспериментов по получению образцов рутениевого катализатора. Изучались условия нанесения металла на носитель – температура, время выдержки, тип восстанавливающего агента. Результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия приготовления рутениевого катализатора

№ опыта	Температура стадии растворения $RuCl_3$, °С	Время выдержки перед дозировкой $NaBH_4$, мин	Время дозировки $NaBH_4$, мин	Температура при дозировке	pH среды
1	20	30	20	20	9
2	20	60	40	20	9
3	20	90	20	20	9
4	20	120	40	20	9
5	40	30	20	40	9
6	40	60	40	40	9
7	40	90	20	40	9
8	40	120	40	40	9
9	40	30	20	40	9
10	60	60	40	60	9
11	60	90	20	60	9
12	60	120	40	60	9
13	80	30	20	80	9
14	80	60	40	80	9
15	80	90	20	80	9
16	80	120	40	80	9

Заключение

В результате проведенных исследований получены образцы катализатора, содержащего 5 % рутения на сибуните. Полученные образцы катализатора в дальнейшем будут использованы для восстановительного дебензилирования ГБ, а также для дебензилирования 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$]додекана.

Список литературы

1. Huang X. Controlled Formation of Concave Tetrahedral-Trigonal Bipyramidal Palladium Nanocrystals // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Vol 131, № 39. – P. 13916–13917.

2. Koskin A.P. Reductive deben zylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane – the key step of the synthesis of polycyclic nitramine hexanitrohexaazaisowurtzitane // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2007. – Vol. 56, № 12. – P. 2370–2375.

3. Сысолятин С.В. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана // Успехи химии. – 2005. – Т 74, № 8. – С. 830–838.

4. Siegel S. Ruthenium Catalysts // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. – 2001. – URL: https://doi.org/10.1002/047084289X.rr007.

УДК: 546.62.654.662

Исследование структуры твердых растворов замещения на основе ортоалюминатов лантана и гадолиния со структурой перовскита

П.К. Колесникова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: xcraft206@gmail.com

Study of the structure of substitutional solid solutions based on lanthanum and gadolinium orthoaluminates with a perovskite structure

P.K. Kolesnikova
Scientific Supervisor: Assos. Prof., Ph.D. L.N. Mishenina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: xcraft206@gmail.com

Abstract. *The work is devoted to synthesis and study of the structure of solid solutions based on lanthanum and gadolinium orthoaluminates. To obtain the mentioned aluminates, nitrate-citrate method was applied. The precursors were ignited at 1000 ℃ for 3 hours. The following X-ray phase analysis confirmed the formation of solid solutions with a perovskite structure. The following compounds were obtained: single-phase $LaAlO_3$ with a perovskite structure; single-phase $GdAlO_3$ with a distorted perovskite structure; single-phase $La_{0,75}Gd_{0,25}AlO_3$ with a perovskite structure. The syntheses of $(La_{0,5}Gd_{0,5})AlO_3$ and $(La_{0,25}Gd_{0,75})AlO_3$ yielded two-phase systems consisting of $(La_xGd_{1-x})AlO_3$ perovskites and $GdAlO_3$ distorted perovskite.*
Key words: *perovskite, lanthanum, gadolinium, structure.*

Введение

В настоящее время твердые растворы замещения интересны науке, поскольку они могут быть использованы для создания новых, в том числе конструкционных и функциональных материалов. Свойства твердых растворов могут значительно отличаться от свойств индивидуальных соединений. Одними из наиболее перспективных в этом направлении являются соединения со структурой перовскита, поскольку они обладают способностью к изоморфным замещениям, в результате которых возможно изменение свойств. В данной работе рассмотрен изоморфный ряд ортоалюминатов лантана и гадолиния.

Ортоалюминат лантана имеет структуру перовскита, пр. гр. $Pm\bar{3}m$; ортоалюминат гадолиния имеет искаженную структуру перовскита, пр. гр. Pbnm. Для оценки степени искажения используется фактор толерантности Гольдшмидта. Для вещества с формулой ABX3 фактор толерантности находится по формуле:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X) \cdot \sqrt{2}},$$

где r_A – радиус катиона A, r_B – радиус катиона B, r_X – радиус аниона X [2].

Радиусы ионов La^{3+}, Gd^{3+}, Al^{3+}, O^{2-} соответственно равны 1,22 Å, 1,11 Å, 0,57 Å и 1,32 Å [1].

Факторы толерантности для получаемых соединений равны:

$$t_{(LaAlO_3)} = \frac{(1{,}22 + 1{,}32)}{(0{,}57 + 1{,}32) \cdot \sqrt{2}} = 0{,}95$$

$$t_{(La_{0,75}Gd_{0,25}AlO_3)} = \frac{(1{,}20 + 1{,}32)}{(0{,}57 + 1{,}32) \cdot \sqrt{2}} = 0{,}94$$

$$t_{(La_{0,5}Gd_{0,5}AlO_3)} = \frac{(1,17 + 1,32)}{(0,57 + 1,32) \cdot \sqrt{2}} = 0,93$$

$$t_{(La_{0,25}Gd_{0,75}AlO_3)} = \frac{(1,14 + 1,32)}{(0,57 + 1,32) \cdot \sqrt{2}} = 0,92$$

$$t_{(GdAlO_3)} = \frac{(1,11 + 1,32)}{(0,57 + 1,32) \cdot \sqrt{2}} = 0,91$$

В пределах t = 0,99–0,77 кристалл имеет структуру перовскита; степень искажения тем меньше, чем ближе значение t к 1,00.

В.М. Гольдшмидтом было эмпирически установлено, что встраивание иона в структуру возможно, если разница радиусов замещающего и замещаемого ионов не превышает 15 % от меньшего из них. Для лантана и гадолиния разница ионных радиусов составляет 9,9 %; образование твердого раствора возможно.

Экспериментальная часть

Твердые растворы состава $LaAlO_3$, $(La_{0,75}Gd_{0,25})AlO_3$, $(La_{0,5}Gd_{0,5})AlO_3$, $(La_{0,25}Gd_{0,75})AlO_3$, использовали дистиллированную воду, нонагидрат нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), гексагидраты лантана и гадолиния ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), моногидрат лимонной кислоты ($H_3Cit \cdot H_2O$). Нитраты металлов брали в соотношении 1:1:2 (Σ $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, минимальном количестве дистиллированной воды, полностью выпарили на песчаной бане, прекурсор прокаливали в муфельной печи при температуре 1000 °C в течение 3 часов.

Результаты

Рентгенофазовый анализ с уточнением по методу Ритвельда показал, что при получении алюмината лантана образуется однофазный $LaAlO_3$ со структурой перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$); при получении алюмината гадолиния образуется однофазный $GdAlO_3$ с искаженной структурой перовскита (пространственная группа Pbnm). При синтезе твердых растворов однофазная система образуется в случае $(La_{0,75}Gd_{0,25})AlO_3$. При получении твердых растворов состава $(La_{0,5}Gd_{0,5})AlO_3$, $(La_{0,25}Gd_{0,75})AlO_3$ образуются многофазные системы (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав и параметры решетки, полученные в результате уточнения методом Ритвельда

Образец	Фактор толерантности	Фаза	Количественное содержание, масс. %	Параметр ячейки	R_{wp}
$LaAlO_3$	0,95	$LaAlO_3$	100	3,771	0,154
$(La_{0,75}Gd_{0,25})AlO_3$	0,94	$LaAlO_3$	100	3,758	0,208
$(La_{0,5}Gd_{0,5})AlO_3$	0,93	$LaAlO_3$ $GdAlO_3$	88,5 11,5	-	0,169
$(La_{0,25}Gd_{0,75})AlO_3$	0,92	$LaAlO_3$ $GdAlO_3$	15,1 84,9	-	0,128
$GdAlO_3$	0,91	$GdAlO_3$	100	-	0,173
COD/cif/1/52/11/1521190	0,95	$LaAlO_3$	100	3,812	-

С увеличением доли ионов Gd^{3+} в соединениях дифракционная картина смещается в сторону больших углов, что подтверждает образование твердых растворов замещения (рис. 1).

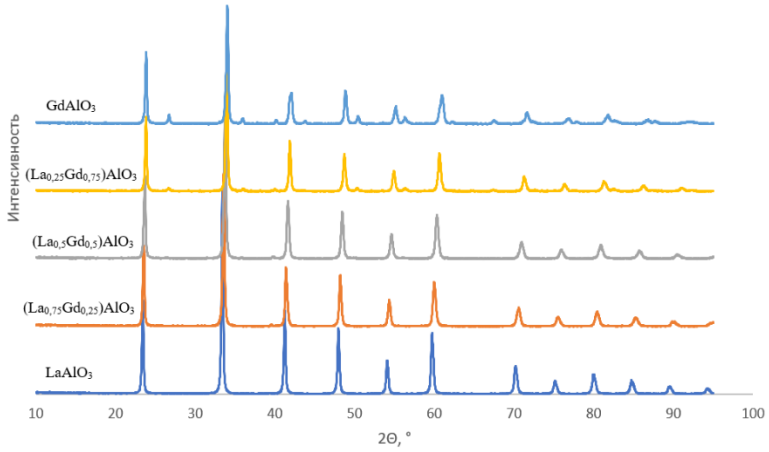


Рис. 1. Рентгенограммы полученных твердых растворов

Рентгеноструктурный микроанализ твердого раствора на основе ортоалюмината лантана показал, что лантан и гадолиний распределены по поверхности равномерно, что также подтверждает образование твердого раствора замещения (рис. 2).

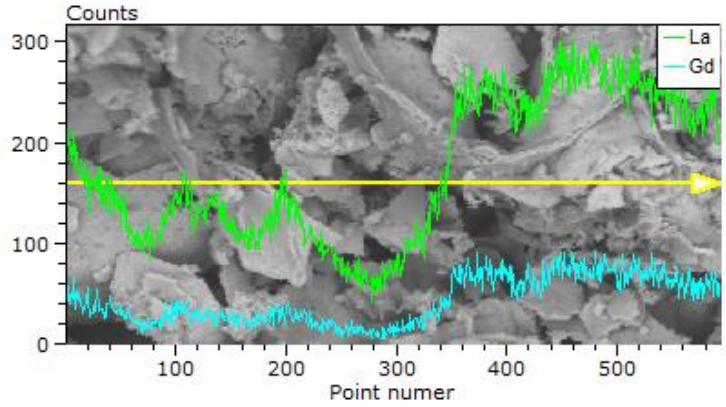


Рис. 2. Профиль линейного распределения La, Gd в $(La_{0,75}Gd_{0,25})AlO_3$

Заключение

Синтезировали ортоалюминаты состава $LaAlO_3$, $(La_{0,75}Gd_{0,25})_{AlO3}$, $(La_{0,5}Gd_{0,5})AlO_3$, прокаливания 1000 °С, 3 часа. Полученные образцы исследовали методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа. Установили фазовый состав образцов: получены однофазные $LaAlO_3$, $(La_{0,75}Gd_{0,25})AlO_3$ и $GdAlO_3$, а также двухфазные системы в случаях $(La_{0,5}Gd_{0,5})AlO_3$ и $(La_{0,25}Gd_{0,75})AlO_3$.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (проект FSWM-2025-0013).

Список литературы

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М. : Издательство «Химия», 1971. – 456 с.

2. Разумова Я.Е. Исследование свойств твердых растворов на основе алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита // Сборник трудов XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2024. – С. 215–217.

УДК 547.57:547.82

2'-Аминохалконы: синтез и фармакологические свойства

А.М. Колобков
Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.И. Павловский
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kolobkov2000@gmail.com

2'-Aminochalcones: synthesis and pharmacological properties

A.M. Kolobkov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Pavlovsky
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: kolobkov2000@gmail.com

Abstract. *The synthesis of new compounds based on chalcones, followed by the study of their properties, is currently an urgent task and allows us to expand the possibilities of obtaining new physiologically active compounds with low toxicity, high efficacy, and a wide range of pharmacological properties. This work describes a method for the synthesis of various 2-aminochalcone derivatives by the Kleisen-Schmidt condensation reaction under sonochemical activation conditions. The structure of the obtained compounds was confirmed by NMR, IR spectroscopy and mass-spectrometry. Bioavailability prediction was evaluated for the compounds and their isomers obtained in this work using the online resource SwissADME (SwissDrugDesign). As a result, it was shown that the synthesis of 2'-aminochalcones by the Kleisen-Schmidt reaction under conditions of sonochemical activation makes it possible to obtain the target product in a short time and with a quantitative yield (63-90%). Also, all the obtained compounds and their isomers comply with the empirical rules of Lipinski and Veber and have shown good bioavailability when orally administered.*

Key words*: 2'-aminochalcones, Kleisen-Schmidt condensation, biological activity, in silico, bioavailability.*

Введение

Одним из основных инструментов медицинской химии XXI века является применение методов компьютерного прогнозирования ряда фармакологических свойств соединений. Данный подход позволяет значительно уменьшить затраты ресурсов, а также проводить более точечные исследования соединений, обладающих практически значимыми биологическими свойствами и являющихся перспективными кандидатами для получения новых лекарственных препаратов различного назначения. Одной из таких групп соединений, обладающих всеми вышеуказанными характеристиками, являются халконы.

Халконы или 1,3-диарил(гетарил)-2-пропен-1-оны представляют собой органические соединения, относящиеся к группе флавоноидов с открытой цепью. Они содержат два ароматических или гетероароматических кольца, в которых могут находиться заместители различной природы (гидроксильные группы, метокси-группы, аминогруппы, ароматические и непредельные радикалы и др.), а также трехуглеродную α,β-ненасыщенную карбонильную систему, которая обеспечивает высокую реакционную способность халконов и может использоваться в синтезе ряда малодоступных аналогов природных соединений [1, 2].

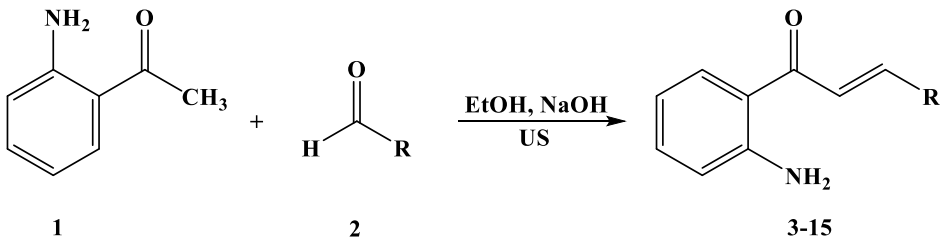
Халконы природного и синтетического происхождения проявляют широкий спектр высокой биологической активности, что способствует развитию исследований по прогнозированию взаимодействий данной группы соединений с различными биологическими мишенями. Так было установлено, что синтетические халконы, как и природные, могут

обладать противовоспалительной [3], противоопухолевой [4] и другими видами биологической активности [5].

Таким образом, целью настоящего исследования является синтез производных 2'-аминохалкона по реакции Кляйзена-Шмидта, с последующим проведением *in silico* первичного фармакологического скрининга полученных соединений.

Экспериментальная часть

Синтез производных 2'-аминохалкона проводился согласно следующей методике: 2-аминоацетофенон (**1**) вносят в водно-этанольный раствор, добавляют каталитическое количество 30% раствора гидроксида натрия и перемешивают. Затем в полученный раствор вносят эквивалентное 2-аминоацетофенону количество соответствующего альдегида (**2**). Реакционную смесь помещают в ультразвуковую ванну (40 ± 2 кГц), реакцию проводят при температуре 30-35 °C, время синтеза составляет от 3 до 15 минут. По окончании ультразвуковой обработки реакционную массу охлаждают, образовавшиеся кристаллы соответствующего 2'-аминохалкона (**3–15**) отделяют фильтрованием и промывают дистиллированной водой. Выход продуктов после очистки методом перекристаллизации из горячего этанола варьировался от 63 до 90 % (рис. 1). Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ и ВЭЖХ, строение полученных веществ подтверждали данными ИК-, ЯМР-спектроскопии, ГХ-МС.



3: R = 2-pyr
4: R = 3-pyr
5: R = 4-pyr
6: R = 2-Cl-Ph
7: R = 3-Cl-Ph
8: R = 4-Cl-Ph
9: R = 2-F-Ph
10: R = 3-F-Ph
11: R = 4-F-Ph
12: R = 2-NO_2-Ph
13: R = 3-NO_2-Ph
14: R = 4-NO_2-Ph
15: R = furane

Рис. 1. Реакция получения 2'-аминохалконов в условиях УЗ-активации

Прогнозирование биодоступности полученных 2'-аминохалконов и их изомеров проводился с использованием онлайн-ресурса SwissADME (SwissDrugDesign) в соответствии с эмпирическим правилом Липинского и правилом Вебера.

Результаты

Оценка биодоступности полученных соединений и их изомеров проводилась согласно двум эмпирическим правилам. Правило Липинского («правило пяти»), сущность которого заключается в том, что наибольшей биологической доступностью при пероральном введении характеризуются молекулы с молекулярной массой до 500 Да, содержащие не более 5 доноров и 10 акцепторов водородной связи, а также имеющие коэффициент распределения в системе октанол-вода ($LogP_{oct/wat}$), не превышающий 5. Правило Вебера, сущность которого состоит в том, что соединение с высокой биодоступностью должно иметь 10 или менее подвижных связей и площадь полярной поверхности не более 140 $Å^2$. Полученные результаты по биодоступности представлены ниже (табл. 1).

Таблица 1

Оценка биодоступности 2'-аминохалконов при пероральном введении

Соединение	М, г/моль	Число доноров водородных связей	Число акцепторов водородных связей	Площадь полярной поверхности	$LogP_{oct/wat}$	Количество подвижных связей
3	224,23	1	2	55,98	2,17	3
4					2,13	
5					2,15	
6	257,71	1	1	43,09	3,51	3
7					3,40	
8					3,53	
9	241,26	1	2	43,09	3,24	3
10					3,31	
11					3,31	
12	268,27	1	3	88,91	2,18	4
13					2,19	
14					2,20	
15	213,23	1	2	56,23	2,21	3

Согласно данным, представленным в табл. 1, все полученные 2'-аминохалконы и их изомеры обладают достаточной молекулярной массой, площадью полярной поверхности и числом подвижных связей, имеют приемлемое число доноров и акцепторов водородных связей, являются липофильными. Это говорит о соответствии всех соединений критериям, предъявляемым правилом Липинского и правилом Вебера. Следовательно, полученные ароматические и гетероароматические 2'-аминохалконы могут характеризоваться высоким значением биологической доступности при пероральном введении.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе был разработан метод синтеза 2'-аминохалконов по реакции Кляйзена-Шмидта в условиях сонохимической активации, было проведено *in silico* прогнозирование биодоступности целевых продуктов и их изомеров. Показано методом *in silico*, что полученные 2'-аминохалконы обладают высокой биодоступностью при пероральном введении.

Список литературы

1. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино: Synchrobook, 2013. – 310 с.

2. Rammohan A., Sravya G., Zyryanov G.V., Reddy J.S., Rao C.N. Chalcone synthesis, properties and medicinal applications: a review // Environ. Chem. Lett. – 2020. – Vol. 18, Is. 1. – P. 433–458.

3. Nowakowska Z.A. A review of anti–infective and anti–inflammatory chalcones // Eur. J. Med. Chem. – 2007. – Vol. 42, № 2. – P. 125 – 137.

4. Bruyere C., Genovese S., Lallemand B., Ionescu-Motatu A., Curini M., Kiss R., Epifano F. Growth inhibitory activities of oxyprenylated and non–prenylated naturally occurring phenylpropanoids in cancer cell lines // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2011. – Vol. 21, № 14. – P. 4174–4179.

5. Степкина Н.Н., Великородов А.В. Зависимость биологической активности халконов от их строения // Фундаментальные исследования. Технические науки. – 2015. – Т. 11, № 3. – С. 505–510.

УДК 543.94

Конъюгат на основе инвертазы для оценки качества вакцин с помощью персонального глюкометра

А.В. Кольцова, Е. И. Михневич, А.Н. Соломоненко
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.В. Дорожко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: avk272@tpu.ru

Invertase-based conjugate for vaccine quality assessment using a personal glucose meter

A.V. Koltsova, E.I. Mikhnevich, A.N. Solomonenko
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. E.V. Dorozhko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: avk272@tpu.ru

Abstract. *Currently, vaccine development requires significant time and financial costs, and their quality assessment requires the use of complex and expensive methods. Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA), while remaining one of the most common vaccine quality control methods, requires a long analysis time and often uses horseradish peroxidase (HRP) as an enzyme label. HRP production is characterized by high cost and low product yield, which stimulates the search for alternative enzyme labels. In this study, a new strategy for synthesizing a conjugate based on invertase and immunoglobulins of class G is proposed. Invertase, which catalyzes the hydrolysis of sucrose to form glucose, allows the use of a personal glucose meter to record the analytical signal. This significantly simplifies and accelerates the process of assessing the quality of immunobiological products, making it more accessible to laboratories with limited resources and for express tests. The aim of the work is to develop a conjugate based on invertase and antibodies in an immunoassay using a glucose meter. The developed method, based on the use of a personal glucose meter, will provide a convenient, fast and cost-effective way to control the quality of vaccines, and will also be potentially suitable for use in various conditions.*
Key words*: invertase, enzyme immunoassay, glutaraldehyde, glucose meter, hepatitis A virus.*

Введение

Успешная разработка вакцин представляет собой довольно длительный и трудозатратный процесс, требующий участия высококвалифицированных специалистов. На выпуск эффективного и безопасного препарата, в первую очередь, влияют результаты доклинических и клинических исследований [1].

Характеристики вакцин определяются в соответствии с общими требованиями, предъявляемыми к биологическим препаратам как Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), так и национальными контролирующими органами. Для оценки качества вакцин используют разнообразные физико-химические и иммунохимические методы, такие как, ионно-обменная хроматография, УФ-спектроскопия, гель-электрофорез и иммуноферментный анализ (ИФА) [2]. Наиболее распространённым является ИФА, который заключается в выявлении и количественном определении комплексов антиген-антитело с помощью ферментных меток конъюгатов [3]. Однако этот метод контроля, как и остальные, требует длительного времени анализа.

Также в современных ИФА наборах используют ферментную метку – пероксидаза хрена (HRP). Она включена примерно в 80 % всех конъюгатов антител [4]. Этот фермент способен катализировать реакцию пероксида водорода с определенными электродонорными субстратами до получения окрашенного продукта, что позволяет проводить диагностические анализы с помощью спектрофотометрических методов. Однако производство пероксидазы

характеризуется значительными затратами при небольшом выходе продукта (2,52–3,50 г/кг корней хрена) [4].

Цель исследования – заменить используемую ферментную метку пероксидазы хрена (HRP) в конъюгатах для ИФА на более дешёвый и доступный фермент – инвертазу (Inv). Выбранный фермент имеет широкий спектр сырья, катализирует гидролиз сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы и, за счет образования свободной глюкозы, позволяет использовать персональный глюкометр для измерения аналитического сигнала при оценке качества вакцин. Разработанный метод оценки качества вакцин с использованием персонального глюкометра будет отличаться удобством и быстротой реализации.

Экспериментальная часть

В работе использованы набор реагентов для иммуноферментного количественного и качественного определения иммуноглобулинов класса G к вирусу гепатита А (АО «Вектор Бест», Россия), набор реагентов для иммуноферментного выявления антигена вируса гепатита А (АО «Вектор Бест», Россия), глутаровый альдегид (ГК «Chem-Portal», Китай) и инвертаза (ООО «Торговый дом «Биопрепарат», Россия). Для инкубации биологических слоев использовали термостатируемый шейкер BioShake IQ (Quantifoil Instruments GmbH, Германия). Количество образовавшейся глюкозы определяли с помощью глюкометра и тест-полосок «Contour TS» (Ascensia Diabetes Care Holdings AG, Швейцария).

Синтез конъюгата на основе иммуноглобулинов класса G (IgG) к вирусу гепатита А (ВГА) и инвертазы (Inv) проводили поэтапно путем ковалентного сшивания с помощью глутарового альдегида. Очистку конъюгата (IgG-Inv) осуществляли диализом против фосфатно-буферного раствора (pH 6,86) при 4 °С в течение 24 часов.

Очищенный конъюгат IgG-Inv апробировали на специальном планшете с иммобилизованными моноклональными антителами к антигену ВГА. Для этого в лунки планшета вносили по 100 мкл готовых контрольных положительных (инактивированные антигены ВГА) и контрольных отрицательных (инертные белки) образцов и осуществляли первую инкубацию (37 °С, 400 об/мин, 60 мин). После инкубации антигенов ВГА проводили четырехкратную отмывку от остатков биологического материала путем последовательного опустошения и внесения промывочного раствора ФСБ-Т в объеме по 350 мкл на каждую лунку планшета. Далее в промытые лунки вносили синтезированный конъюгат IgG-Inv в объеме по 100 мкл. Проводили вторую инкубацию (37 °С, 400 об/мин, 60 мин). По завершении инкубации осуществляли двукратную отмывку раствором ФСБ-Т по аналогии первого этапа инкубации.

Для запуска каталитического процесса в рабочие лунки планшета вносили по 50 мкл субстрата – сахарозы (pH 4). Проводили инкубацию сахарозы (45 °С, 400 об/мин, 20 мин). Инвертаза проявляет ферментную активность в кислой среде, в то время как персональный глюкометр измеряет содержание глюкозы в слабощелочной среде. Для измерения аналитического сигнала проводили смену буфера: растворы сахарозы переносили в заранее подготовленные лунки с 50 мкл Трис-буфера (pH 9). В полученных растворах определяли концентрацию глюкозы с помощью персонального глюкометра «Contour TS».

Результаты

Установлено, что синтезированный конъюгат IgG-Inv позволяет качественно идентифицировать положительные стандартные образцы (К+) от отрицательных (К-). Результаты анализа определения уровня глюкозы после проведения ИФА представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения концентрации глюкозы от времени ферментного гидролиза

τ, мин	Концентрация глюкозы, ммоль/л	
	К+	К-
1	19,50	13,80
10	20,35	14,55
20	20,60	15,85
30	20,55	16,35
60	20,60	17,05

Данные из табл. 1 также представили в графическом варианте на рис. 1.

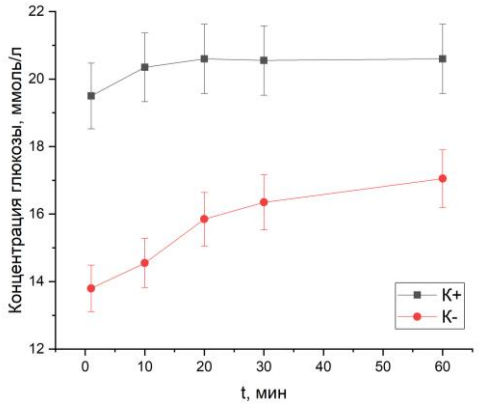


Рис. 1. Значения концентрации глюкозы от времени ферментного гидролиза

Из результатов анализа видно, что на первых минутах измерения значения контрольных положительных и отрицательных образцов отличаются в 1,5 раза. Максимальное время гидролиза сахарозы соответствует 20 минутам. Полученные результаты могут быть рекомендованы для дальнейшего определения ВГА в вакцинах с помощью персонального глюкометра.

Заключение

Таким образом, удалось синтезировать конъюгат на основе инвертазы и иммуноглобулинов. Конъюгат IgG-Inv апробирован на модельных растворах. При дальнейшей доработке конъюгата можно добиться количественного определения антигенов персональным глюкометром, что может значительно упростить и ускорить оценку качества вакцин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№25-23-00175).

Список литературы

1. Онищенко Г.Г., Ежлова Е.Б., Мельникова А.А. Актуальные проблемы вакцинопрофилактики в Российской Федерации // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. – 2014. – № 1. – С. 9–19.

2. Metz B. et al. Quality-control issues and approaches in vaccine development // Expert review of vaccines. – 2009. – Т. 8, № 2. – С. 227–238.

3. Alhajj M., Zubair M., Farhana A. Enzyme linked immunosorbent assay // StatPearls. 2023.

4. Патент № 2353652 РФ МПК C12N 9/02. Способ получения фермента пероксидазы из корней хрена / Бочков Д.В., Толстикова Т.Г., Брызгалов А.О., Хвостов М.В. Заявлено 27.09.2007, Опубл. 27.04.2009, Бюл. № 12. – 11 с.

УДК 66.017

Исследование композиционных материалов на основе гидроксиапатита, диатомита и никелида титана, модифицированных бамбус[6]урилом, методом ИК-спектроскопии

Н.А. Коновалова, Г.А. Байгонакова, А.Э. Ухов
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: n940739@gmail.com

Investigation of composite materials based on hydroxyapatite, diatomite and titanium nickelide modified with bambus[6]uril by IR spectroscopy

N.A. Konovalova, G.A.Baygonakova, A.E. Ukhov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: n940739@gmail.com

Abstract. *In this study, biocomposites based on porous inorganic compounds - hydroxyapatite, diatomite, titanium nickelide, and a promising macrocyclic compound – bambus[6]uril were obtained by precipitation from a dispersed solution over time. The resulting composite materials were characterized using IR spectroscopy. In the IR spectra, the absorption band of the carbonyl group Bu[6] is shifted by 17 cm^{-1} in the case of HA and DA and 21 cm^{-1} with TiNi. Also, the spectrum of Bu[6]+TiNi is the least intense. These facts indicate a greater interaction of Bu[6] with the porous surface of titanium nickelide than the surface of diatomite and hydroxyapatite.*
Key words: *hydroxyapatite, diatomite, titanium nickelide, bambus[6]uril, composite materials*

Введение

Пористые материалы широко используются в различных областях медицины. Проницаемые конструкции используются для замещения костных дефектов в ортопедии, стоматологии, хирургии, травматологии, и других областях медицины. Модифицированный гидроксиапатит (HA) представляет собой основной строительный блок костей и зубов, существует как в синтетической, так и в натуральной форме. Он характеризуется биоактивными и биорезорбируемыми свойствами. Гидроксиапатит позволяет ускорить процессы биоминерализации и интеграции имплантатов [1].

Другим примечательным материалом, представляющим интерес, является диатомит (DA), материал в основном состоящий из диоксида кремния (SiO_2) [2], диатомит нетоксичен, не имеет запаха, широко распространен в природе, легко очищается и относительно экономически эффективен.

Помимо этого, материал, который широко используется в настоящее время, в области замещения и регенерации костной ткани является никелид титана (TiNi). Данный сплав имеет ряд уникальных свойств, отсутствующих у других материалов, например, эффект памяти формы, сверхэластичность, биоактивность [3]. Термоупругие мартенситные превращения обуславливают возможность обеспечения физико-механических свойств изделий на основе TiNi, максимально соответствующих свойствам мягких или костных биологических тканей [4]. Благодаря обратимым фазовым превращениям материалы из никелида титана обладают превосходной прочностью и усталостной стойкостью, что позволяет разрабатывать прочные и долговечные медицинские изделия [5].

Для модификации поверхности пористых материалов используют макроциклические системы, такие как бамбус[6]урил (Bu[6]) [6]. Карбонильные атомы кислорода на порталах создают отрицательную область, взаимодействующую с положительно заряженными частицами [7]. Эти макроциклические образования обладают уникальной способностью

инкапсулировать терапевтические агенты, тем самым способствуя контролируемому и продолжительному высвобождению при различных воздействиях, включая воздействие света, изменения pH и колебания температуры [8]

Таким образом, целью данного исследования является изучение процесса осаждения макроциклического соединения бамбус[6]урила на поверхность пористых неорганических скаффолдов (гидроксиапатит, диатомит, никелид титана) и оценка взаимодействия с поверхностью методом ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

На первом этапе работы были синтезированы и очищены макроциклическое соединение – бамбус[6]урил по стандартной методике [6]. Полученные соединения были высушены до постоянной массы и охарактеризованы с помощью ИК- и ЯМР- спектроскопии (рис. 1).

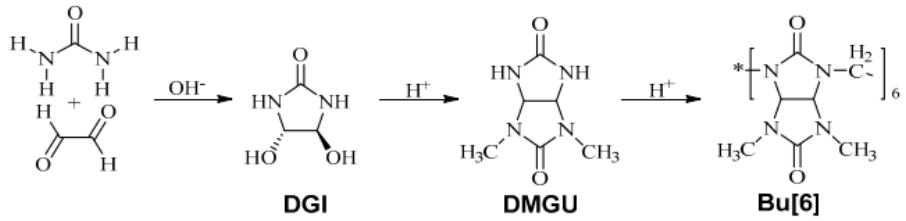


Рис. 1. Схема синтеза бамбус[6]урила

Полученный Bu[6] идентифицировали методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. ИК-спектр: 2940 $см^{-1}$ (CH2), 1681 $см^{-1}$ (C=O), 1446 $см^{-1}$ (CH_3), 789 $см^{-1}$ и 656 $см^{-1}$ (C-H).

ЯМР-спектр Bu[6]. Химические сдвиги - ЯМР 1H (ДМСО-d6/$CHCl_3$ (1:1), TMS), м.д.: 5,29 CH (c, 12H), 5.06 CH_2- (c, 12H), 2.51 CH_3 (c, 36H). ЯМР 13C (ДМСО-d6/$CDCl_3$ (1:1), TMS), м.д.: 159.32 C=O (Me2Urea), 158.45 C=O (Urea), 67.82 C-H (CH_3), 48.78 CH (–CH_2-), 31.06 CH (CH_3-).

На следующем этапе были получены композиционные материалы на основе никелида титана и макроциклических соединений методом осаждения из дисперсных растворов. Для реализации данных методов были приготовлены дисперсные растворы с концентрацией 1 мг вещества на 1 мл раствора деионизированной воды. Далее для получения композиционных материалов 15 мл полученных растворов приливались в чашку Петри к скаффолдам из гидроксиапатита, диатомита и никелида титана и выдерживались в течении 45 минут. Далее рабочий раствор декантировался и полученные композиционные материалы высушивались при комнатной температуре до постоянной массы. Полученные композиционные материалы исследовались с помощью ИК-спектроскопии.

Результаты

В спектрах DA и HA с Bu[6] наблюдаются характерные полосы поглощения Bu[6] в 1716 $см^{-1}$ и 1696 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям карбонильных (C=O) групп внутри гликольурильных единиц. Наличие двух отдельных сигналов предполагает существование неэквивалентных карбонильных групп в Bu[6], а именно фрагменты диметилмочевины и мочевины. В спектрах наблюдается сдвиг характерной полосы поглощения функциональной группы C=O на 17 $см^{-1}$ в сторону коротковолновой области по сравнению с ИК-спектром Bu[6], что указывает на взаимодействие Bu[6] с поверхностями DA и HA через группы C=O портала.

При сравнении ИК-спектра образца Bu[6]+TiNi с ИК-спектром Bu[6] наблюдается взаимодействие поверхности TiNi с одной из карбонильных групп, т.к. наблюдается

смещение полосы поглощения при 1679 $см^{-1}$ до 1700 $см^{-1}$. Помимо этого, наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в образце, свидетельствует о равномерном распределении молекул Bu[6] на поверхности TiNi.

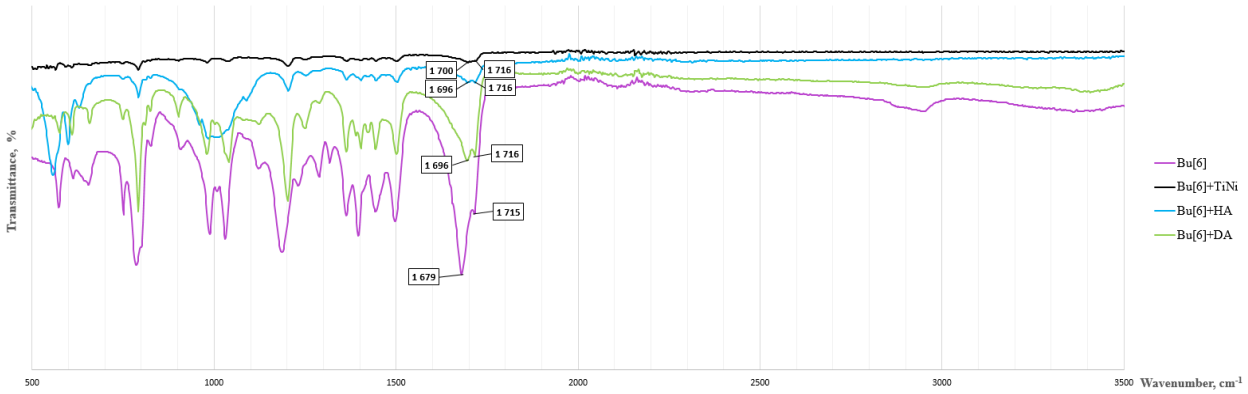


Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов: Bu[6], Bu[6] + HA, Bu[6]+ DA, Bu[6]+ TiNi

Заключение

В ходе проведенных исследований были получены биокомпозиты на основе пористых неорганических соединений – гидроксиапатита, диатомита, никелида титана и перспективного макроциклического соединения – бамбус[6]урила Полученные композиционные материалы были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах наблюдается смещение полосы поглощения карбонильной группы Bu[6] на 17 $см^{-1}$ в случае с HA и DA и 21 $см^{-1}$ с TiNi. Также спектр Bu[6]+TiNi является наименее интенсивным Данные факты свидетельствуют о большем взаимодействии Bu[6] с пористой поверхностью никелида титана, чем поверхностью диатомита и гидроксиапатита.

Исследование поддержано грантом РНФ 22-72-10037

Список литературы

1. Antoniac I.V. Handbook of Bioceramics and Biocomposites. - Berlin: Springer, 2016. – 1375 p.
2. Diatomaceous Earth // Britannica: website. – 2023. – URL: https://www.britannica.com /science/diatomaceous-earth (accessed: 2023).
3. Deanesly R., Parkes A. Testosterone // British Medical Journal. – 1936. – Vol. 3923, № 1. – P. 527–528.
4. Gunther V., Marchenko E., Chekalkin T., Baigonakova G., Kang J.-H., Kim J.-S., Klopotov A. Study of structural phase transitions in quinary TiNi(MoFeAg)-based alloys // Materials Research Express. – 2017. – Vol. 4, № 10. – P. 1–8.
5. Topolnitskiy E., Chekalkin T., Marchenko E., Yasenchuk Y., Kang S.-B., Kang J.-H., Obrosov A. Evaluation of clinical performance of tinibased implants used in chest wall repair after resection for malignant tumors // Journal of Functional Biomaterials. – 2021. – Vol. 4, № 12. – P. 60.
6. Lizal T., Sindelar V. Bambusuril Anion Receptors // Israel Journal of Chemistry. – 2017. Vol. 58, № 4. – P. 326–333.
7. Das D., Assaf K., Nau W. Applications of Cucurbiturils in Medicinal Chemistry and Chemical Biology // Frontiers in Chemistry. – 2019. – Vol. 13, № 7. – P. 619.
8. Fiala T., Ludvíková L., Heger D., Švec J., Slanina T., Vetráková L., Babiak M., Neˇcas M., Kulháne, P., Klán P. Bambusuril as a One-Electron Donor for Photoinduced Electron Transfer to Methyl Viologen in Mixed Crystals // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Vol. 139, № 7. – P. 2597–2603.

УДК 544.47

Исследование фотокаталитической активности оксогалогенидов висмута, полученных лазерной абляцией, в реакциях разложения органических соединений и селективного окисления 5-HMF

В.Е. Корепанов, О.А. Реутова
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. В. А. Светличный
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: corepanow.vyacheslaw@yandex.ru

Study of photocatalytic activity of bismuth oxohalides obtained by laser ablation in reactions of organic compound decomposition and selective oxidation of 5-HMF

V.E. Korepanov, O.A. Reutova
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. V.A. Svetlichnyi
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: corepanow.vyacheslaw@yandex.ru

Abstract. *The paper studies the photocatalytic properties of bismuth oxohalide nanoparticles $Bi_xO_yX_z$ (X – Cl, Br, I) obtained by laser ablation. The samples have a high sorption capacity of ionic organic molecules: rhodamine B (RhB) and tetracycline (TC) and are effective in their decomposition. They also effectively destroy the aromatic structure of phenol. In the process of selective photooxidation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), $Bi_xO_yX_z$ catalysts demonstrate a high degree of conversion and allow obtaining a deep oxidation product 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA).*
Key words*: bismuth oxyhalides, laser synthesis, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), photocatalysis.*

Введение

Фотокаталитические (ФК) технологии позволяют эффективно решать задачи по нейтрализации органических экотоксикантов, утилизации CO_2, генерации H_2 и переработке биомассы в вещества с высокой добавочной стоимостью. Среди фотокатализаторов, используемых для разложения органических загрязнителей, восстановления CO_2 и конверсии биомассы [1], в последние несколько лет привлекают внимания материалы на основе оксогалогенидов висмута со структурой $Bi_xO_yX_z$, где X – это Cl, Br и I [2].

Целью данной работы было исследование фотокаталитических свойств оксогалогенидов висмута, полученных лазерной абляцией, в реакциях разложения родамина Б (RhB), тетрациклина (ТС), фенола и селективного окисления 5-оксиметилфурфураля (5-HMF) до ценных полупродуктов окисления.

Экспериментальная часть

Синтез катализаторов состоял из двух этапов. На I этапе сфокусированным излучением Nd:YAG лазера (λ = 1064 нм, E = 150 мДж, τ = 7 нс, f = 20 Гц) проводилась импульсная лазерная абляция металлической мишени Bi в водных растворах галогенидов калия (KCl, KBr или KI). На II этапе, полученный коллоидный раствор дополнительно облучался сфокусированным лазерным излучением. Затем декантировали маточный раствор, осадок промывали дистиллированный водой и сушили при температуре 60°C на воздухе.

Полученные образцы, обозначенные как $Bi_xO_yCl_z$, $Bi_xO_yBr_z$ и $Bi_xO_yI_z$, были исследованы методами РФА, СЭМ, БЭТ и УФ-видимой спектроскопии. ФК активность образцов $Bi_xO_yX_z$ исследовалась при облучении светодиодами с λ = 375 нм в реакциях разложения модельных органических загрязнителей сточных вод: RhB, ТС, фенола, а также в процессе селективного окисления 5-HMF.

Результаты

Частицы $Bi_xO_yBr_z$ и $Bi_xO_yI_z$ представляют собой слоистые структуры, состоящие из нанопластин с поперечными размерами от 300 нм до 1 мкм и толщиной в несколько десятков нанометров, в то время как наночастицы (НЧ) $Bi_xO_yCl_z$ более огранённые. Порошок $Bi_xO_yCl_z$ состоит на 96 % тетрагональной фазы BiOCl и 4 % моноклинной фазы $Bi_4O_5Cl_2$, а для $Bi_xO_yBr_z$ и $Bi_xO_yI_z$ основной является моноклинная фаза – $Bi_4O_5Br_2$ (97 %), $Bi_4O_5I_2$ (95 %) с небольшим содержанием тетрагональной фазы β-Bi_2O_3 (3 %), BiOI (5 %) соответственно. Удельная поверхность образцов $Bi_xO_yX_z$ составила 8,8, 12,4 и 14,5 $м^2/г$ и оптические ширины запрещенных зон – 3,3, 2,7 и 2,5 эВ для X = Cl, Br, I, соответственно.

Для оксогалогенидов висмута наблюдается повышенная сорбция красителя RhB, увеличивающаяся в ряду Cl-Br-I, достигая 75 % у образца $Bi_xO_yI_z$ (рис. 1, а). Для образцов $Bi_xO_yX_z$, по изменению формы спектров поглощения красителя в ходе катализа, можно сделать вывод о том, что разложение RhB протекает двумя путями: через N-деэтилирование с образованием родамина 110 и непосредственным разрушением ароматической системы. Среди исследованных образцов в ФК разложении RhB наиболее эффективен $Bi_xO_yBr_z$. На рис. 1, г представлены испытания стабильности образцов при разложении RhB. Так для всех образцов наблюдается падение сорбции RhB, что может быть связано с плохой десорбцией продуктов разложения. ФК активность образцов $Bi_xO_yBr_z$ и $Bi_xO_yI_z$ постоянна, в то время как для образца $Bi_xO_yCl_z$ наблюдается её снижение.

Также на образцах $Bi_xO_yX_z$ наблюдается повышенная сорбция антибиотика ТС, которая возрастает в ряду Cl-Br-I. Однако она меньше, чем у RhB и достигает только 30 % для $Bi_xO_yI_z$. В ходе ФК разложения ТС в присутствии образцов $Bi_xO_yX_z$ наблюдается снижение оптической плотности поглощения антибиотика в диапазоне 250–400 нм, что свидетельствует о разрушении всей ароматической структуры молекулы. При использовании $Bi_xO_yBr_z$ наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволнового пика поглощения ТС, что не наблюдается для остальных катализаторов. Образцы $Bi_xO_yBr_z$ и $Bi_xO_yI_z$ более эффектно разрушают ТС (константы скорости разложения составили 0,44 и 0,33 $ч^{-1}$, соответственно), чем образец $Bi_xO_yCl_z$ (0,08 $ч^{-1}$). Низкая эффективность $Bi_xO_yCl_z$ связана с тем, что используемое излучение λ = 375 нм слабо поглощается данным катализатором, что усугубляется достаточно эффективным поглощением ТС в этой области.

В отличие от ионных органических соединений RhB и ТС, сорбция фенола образцами $Bi_xO_yX_z$ составляет менее 5 %. Наибольшая эффективность разложения фенола была достигнута в присутствии образца $Bi_xO_yI_z$, разрушение исходной молекулы фенола произошло за 3 часа (k = 1,43 $ч^{-1}$). Образцы $Bi_xO_yBr_z$ и $Bi_xO_yCl_z$ менее эффективны, константы скорости составили 0,12 и 0,08 $ч^{-1}$ соответственно. На рис. 1, б представлены спектры поглощения раствора фенола до катализа и после 8 часов облучения. Для всех катализаторов $Bi_xO_yX_z$ не наблюдается образование длинноволновых продуктов разложения фенола: гидрохинона и гидроксидифенилов, которые характерны при использовании оксидных полупроводников. Появление пика поглощения в районе 245 нм после фотокатализа свидетельствует об образовании п-бензохинона в качестве основного промежуточного продукта разложения, остальные продукты разложения находятся в коротковолновой области, что говорит о разрушении ароматической системы фенола.

Образцы $Bi_xO_yX_z$ были протестированы в ФК окислении 5-HMF. В присутствии образца $Bi_xO_yCl_z$ основным продуктом окисления в первые два часа была 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота (HMFCA), в ходе процесса окисления наблюдалось углубление процесса окисления, сопровождающееся уменьшением селективности по продуктам HMFCA и 2,5-диформилфуран (DFF), с накоплением 5-формил-2-фуранкарбоновой кислоты (FFCA), также наблюдалось образование FDCA. К 8 часу эксперимента конверсия 5-HMF составила 32 %, селективность по FFCA – 15 %. Для образцов $Bi_xO_yBr_z$ и $Bi_xO_yI_z$ основным продуктом окисления была FFCA. Так для образца $Bi_xO_yBr_z$ в ходе процесса окисления наблюдалось

уменьшение селективности по всем продуктам окисления (HMFCA, DFF, FFCA, FDCA), что связано с разрушением фуранового кольца, входящего в их структуру. К 8 часу облучения конверсия по HMF составила 52 %, а селективность по FFCA – 15 %. В присутствии $Bi_xO_yI_z$ в ходе процесса наблюдалось уменьшение селективности по продуктам окисления HMFCA, DFF, FFCA, но в отличие от образца $Bi_xO_yBr_z$, с одновременным накоплением продукта FDCA. К концу фотокаталитического эксперимента конверсия 5-HMF составила 65 %, селективность по FFCA и FDCA – 16 % и 15 % соответственно. Конверсия 5-HMF и селективность окисления по FDCA увеличиваются в ряду Cl-Br-I (рис. 1, в).

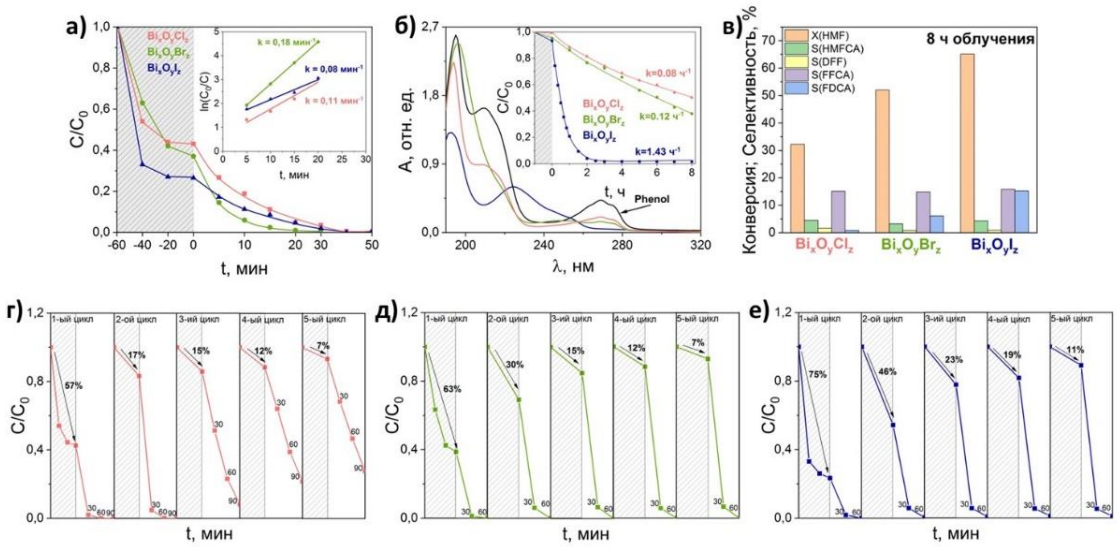


Рис. 1. Результаты исследования фотокаталитической активности $Bi_xO_yX_z$ в разложении RhB (а) и фенола (б), селективном окислении 5-HMF (в). Испытания стабильности $Bi_xO_yCl_z$ (г), $Bi_xO_yBr_z$ (д), $Bi_xO_yI_z$ (е)

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что оксогалогениды висмута, синтезированные импульсной лазерной абляцией висмута в растворе прекурсора – галогенида калия, являются многофункциональными, стабильными и эффективными фотокатализаторами. Полученные материалы также обладают высокой сорбционной способностью к ионным органическим молекулам, что оказывает положительный эффект на процессы катализа. Они эффективны в разложении модельных растворов красителей, антибиотиков и фенола. Полученные наноматериалы эффективны в селективном окислении 5-HMF, образец $Bi_xO_yI_z$ продемонстрировал высокую конверсию 5-HMF с высокой селективностью по глубокому продукту окисления FDCA в 15 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Грант №19-73-30026-П).

Список литературы

1. Arumugam M., Choi M. Y. Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2020. – Vol. 81. – P. 237–268.

2. Jimenez-Relinque E. et al. Bismuth oxyhalide as efficient photocatalyst for water, air treatment and bacteria inactivation under UV and visible light // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2024. – Vol. 452. – P. 115554.

УДК 54-116

Влияние химического состава поверхности модифицированного политетрафторэтилена на биологическую совместимость на моделях моноцитов и эндотелиальных клеток

А.Г. Коржова, О.А. Лапуть
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: korzhova17@gmail.com

Effect of surface chemical composition of modified polytetrafluoroethylene on biocompatibility in monocyte and endothelial cell models

A.G. Korzhova, O.A. Laput
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: korzhova17@gmail.com

Abstract. *The paper presents the results of a study of arc-modified polytetrafluoroethylene. The formation of new nitrogen- and oxygen-containing bonds on the surface under the influence of plasma was revealed. It was found that the materials do not have a cytotoxic effect on monocytic macrophages and do not cause significant changes in the secretion of cytokines. An increase in the adhesion of endothelial cells to the modified materials by 25 times was noted.*
Key words*: polytetrafluoroethylene, surface modification, plasma, biocompatibility.*

Введение

Сердечно-сосудистые заболевания на сегодняшний день занимают лидирующую позицию среди причин смертности населения в России (43,8 %) [1]. К ключевым методам лечения сердечно-сосудистых заболеваний являются хирургические операции, в том числе с использованием имплантируемых изделий. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) представляет собой синтетический полимер для производства имплантатов, который хорошо зарекомендовал себя в клинической практике как биологически совместимый и химически инертный материал. Но несмотря на превосходные механические свойства, имплантаты из ПТФЭ могут вызывать тромбоз, гиперплазию интимы, кальцификацию и хроническое воспаление, в связи с чем пациенту может потребоваться терапия антикоагулянтными препаратами или повторная операция с целью замены изделия [2]. Эндотелизация поверхности имплантата играет важную роль в подавлении тромбоза и интимальной гиперплазии. Поскольку политетрафторэтилен является химически инертным материалом и не содержит полярных функциональных групп, эндотелиальные клетки не способны закрепиться на нем и сформировать монослой [3]. Для улучшения взаимодействия эндотелиальных клеток с ПТФЭ предлагается модифицирование с использованием плазменных технологий для создания на поверхности новых функциональных групп. К наиболее важным функциональным группам с точки зрения клеточной адгезии относятся аминогруппы, гидроксильные и карбоксильные группы [4]. Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния дугового разряда азота на цитосовместимость и адгезию клеток к поверхности политетрафторэтилена.

Экспериментальная часть

Для исследования использованы образцы, изготовленные из сосудистой заплаты на основе политетрафторэтилена. Образцы обработаны в лаборатории плазменной эмиссионной электроники Института сильноточной электроники СО РАН (Томск, Россия) низкотемпературной плазмой дугового разряда в потоке азота в течение 30 минут согласно

методике, описанной в работе [5]. Образцам присвоены следующие названия: ПТФЭ – для исходного материала, ПТФЭ+N_2 – после плазменного воздействия.

Исследование химического состояния поверхности проведено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе PHIX-tool XPS microprobe (ULVAC-PHI, Inc., Япония), математическая обработка спектров осуществлена с использованием ПО CasaXPS (Casa Software Ltd.). Цито- и иммуносовместимость образцов до и после модифицирования исследована на культуре моноцитарных макрофагов с помощью реагента alamarBlue (Thermo Fisher Scientific, США) и иммуноферментного анализа (Вектор-БЕСТ, Россия) после 6 суток культивирования. После 3 суток культивирования на модели эндотелиальных клеток (гибридобная линия Ea.hy 926, полученная из человеческого эндотелия и эпителиальных клеток карциномы легких A549/8) оценена адгезия клеток к поверхности образцов ПТФЭ с помощью методов флуоресцентного окрашивания и микроскопии.

Результаты

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, после воздействия дуговым разрядом на поверхности материалов появляются атомы кислорода (5,1 ат. %) и азота (11,2 ат. %). Анализ спектров высокого разрешения региона C1s (рис. 1) позволил выявить новые химические окружения углерода после модифицирования: C–N/C–O (энергия связи 286,0 эВ), C–F/C=O (288,8 эВ). Также на спектрах выявлены химические окружения, характерные для чистого политетрафторэтилена: C–C (285,0 эВ) и CF_2 (292,0 эВ). Доля окружения атомов углерода C–N/C–O на поверхности образца ПТФЭ+N_2 составляет 20,5 ат. %, предполагается, что данные окружения связаны с образованием на поверхности материалов гидроксильных, карбонильных групп и аминогрупп.

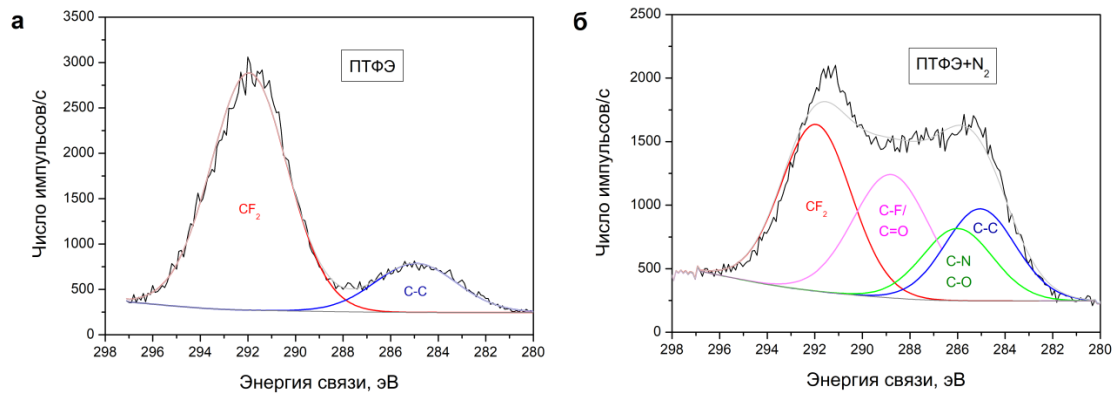


Рис. 1. Спектры высокого разрешения C1s поверхности политетрафторэтилена а) ПТФЭ, б) ПТФЭ+N_2

Для оценки цитосовместимости доля жизнеспособных макрофагов выражена в процентном значении относительно контроля (пластик). Жизнеспособность клеток на поверхности материалов сохраняется на уровне контроля как до, так и после модифицирования плазмой. В табл. 1 представлены результаты оценки цитотоксичности политетрафторэтилена и данные по секреции цитокинов макрофагами после 6 суток культивирования.

Таблица 1

Средние значения жизнеспособности и уровень секреции цитокинов моноцитарными макрофагами на поверхности политетрафторэтилена до и после плазменного модифицирования

Образец	Жизнеспособность, %	Уровень цитокинов, пг/мл				
		ИЛ-1β	ИЛ-6	ИЛ-8	ИЛ-10	ФНОα
Контроль	100	102,8	21879,0	21633,6	36,0	134,8
ПТФЭ	93,8	60,9	24892,0	21339,3	43,5	59,5
ПТФЭ+N_2	95,0	74,1	24383,5	22054,5	35,4	109,1

Согласно данным иммуноферментного анализа, образцы ПТФЭ как до, так и после модифицирования не вызывают изменения в секреции интерлейкина-8, интерлейкина-6. По отношению к исходному ПТФЭ после модифицирования отмечается увеличение секреции фактора некроза опухоли α (109,1 пг/мл) и интерлейкина-1β (74,1 пг/мл), однако эти значения ниже, чем в контроле. Уровень интерлейкина-10 для образца ПТФЭ+N_2 снижается до уровня контроля (35,4 пг/мл).

Обработка поверхности политетрафторэтилена плазмой способствовала улучшению адгезии эндотелиальных клеток к ней в 25 раз (рис. 2). Для образца ПТФЭ без обработки число клеток на поверхности составило 147,1 кл/мм^2, тогда как для образца ПТФЭ+N_2 оно составило всего 5,9 кл/мм^2. При этом количество нежизнеспособных клеток на поверхности образцов снизилось в 3,5 раза после плазменного воздействия.

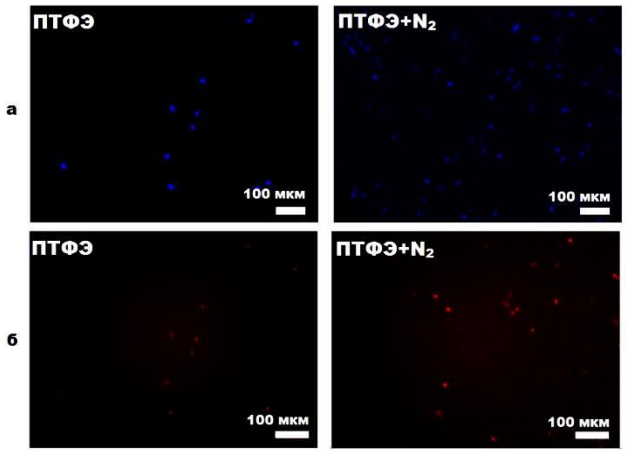


Рис. 2. Адгезия и выживаемость эндотелиальных клеток на поверхности ПТФЭ: ядра всех клеток (а), ядра мертвых клеток (б)

Заключение

Образование на поверхности политетрафторэтилена полярных функциональных групп положительно влияет на усиление адгезии эндотелиальных клеток к материалу. Таким образом, указанный способ модифицирования является перспективным для придания новых свойств и улучшения биосовместимости материалов для сердечно-сосудистых имплантатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда научно-технологического развития Югры в рамках научного проекта № 2023-05-01. Авторы выражают благодарность сотрудникам отдела экспериментальной медицины НИИ КПССЗ г. Кемерово за помощь в получении, анализе и обсуждении результатов.

Список литературы

1. Здравоохранение в России. 2023: Стат.сб./Росстат. – М., 2023. – 179 с.
2. Hu K., Li Y., Ke Z. [et al.]. History, progress and future challenges of artificial blood vessels: A narrative review // Biomaterials Translational. – 2022. – Vol. 3, № 1. – P. 81.
3. Jana S. Endothelialization of cardiovascular devices // Acta biomaterialia. – 2019. – Vol. 99. – P. 53–71.
4. Martocq L., Douglas T.E.L. Amine-rich coatings to potentially promote cell adhesion, proliferation and differentiation, and reduce microbial colonization: Strategies for generation and characterization // Coatings. – 2021. – Vol. 11, № 8. – P. 983
5. Laput O.A., Vasenina I.V., Korzhova A.G. [et al.]. Effect of nitrogen arc discharge plasma treatment on physicochemical properties and bocompatibility of PLA-based scaffolds // Polymers. – 2023. – Vol. 15, № 16. – P. 3381.

УДК 544.47

Влияние генерации активных частиц на особенности процесса селективного фотокаталитического преобразования 5-гидроксиметилфурфурола на темном диоксиде титана

М.А. Крайнюкова
Научный руководитель: к.х.н. Е.Д. Фахрутдинова
Национальный исследовательский Томский Государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: krainyukovamaria1605@gmail.com

Effect of photogenerated particles on selective photocatalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural in the presence of dark titanium dioxide

M.A. Krainyukova
Scientific Supervisor: Ph.D. E.D. Fakhrutdinova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: krainyukovamaria1605@gmail.com

Abstract. *This work is devoted to establishing the role of photogenerated particles on the features of the process of conversion of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), which produces a number of multifunctional furan products upon decomposition. The effect of active species generation on the photocatalytic conversion of 5-HMF was studied using the scavenger method. It was found that the conversion of 5-HMF and selectivity for deep oxidation products depend on the generation of superoxide radical (•O_2^-) and singlet oxygen (O_2^s). Binding of these species leads to a significant decrease in conversion. Modification of the TiO_2 photocatalyst with copper increases the generation of electron-hole pairs, increasing the conversion and selectivity for 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) and 2,5-hydroxymethylfurancarboxylic acid (HMFCA).*
Key words*: 5-HMF, photocatalytic oxidation, scavengers*

Введение

На сегодняшний день одним из наиболее перспективных возобновляемых ресурсов, содержащихся в большом количестве, является лигноцеллюлозный материал, так как он является широкодоступным и может быть использован в качестве сырья для многих областей применения. Продукты, полученные из него, используются в таких областях, как энергетика, пищевая и химическая промышленность [1]. При дополнительной обработке лигноцеллюлозы получают 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), гетероциклическое ароматическое соединение, привлекающее особое внимание ввиду возможности его преобразования в многофункциональные фурановые продукты.

Продукты преобразования 5-ГМФ находят применение во многих отраслях: 2,5-диформилфуран (ДФФ) на данный момент рассматривается, как перспективное биотопливо; левулиновая кислота используется, как прекурсор в фармацевтической промышленности, а также сырье для реакций полимеризации. 2,5-гидроксиметилфуранкарбоновая кислота (ГМФКК) и 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК) являются исходными реагентами в синтезе биоразлагаемых полиэфиров [2].

На данный момент всеобщий интерес вызывает фотокаталитичекий метод преобразования 5-ГМФ, так как он позволяет проводить процесс при комнатной температуре и атмосферном давлении. Однако фотокаталитическое превращение может быть осложнено одновременным участием активных форм кислорода (супероксид радикал •O_2^-, гидроксил радикал •OH, синглетный кислород O_2^s), а также фотогенерированных носителей зарядов (электроны e^- и дырки h^+), приводя к образованию большого количества продуктов.

Чтобы управлять процессом селективного преобразования, необходимо понимать роль активных частиц, участвующих в фотокаталитическом превращении.

Данная работа направлена на выявление влияния генерации активных частиц на особенности селективного преобразования 5-ГМФ в присутствии темного TiO_2, в том числе модифицированного НЧ Cu.

Экспериментальная часть

Высокодефектный «темный» TiO_2 был синтезирован методом импульсной лазерной абляции металлической мишени Ti (99,9 % чистоты) в дистиллированной воде при воздействии фокусированного лазерного излучения Nd:YAG лазера со следующими параметрами (λ = 1064 нм, 7 нс, 20 Гц) с последующей сушкой коллоида до порошка и отжигом при 400 °C [3]. Образец Cu-TiO_2 был получен методом пропитки по влагоемкости коллоидным раствором меди порошка темного диоксида титана с последующей сушкой при 60 °C. Предварительно коллоидный раствор меди был получен при абляции металлической мишени Cu (99,9 % чистоты) в дистиллированной воде.

Эксперимент по фотокаталитическому преобразованию 5-ГМФ проводили при следующих условиях: начальная концентрация субстрата (5-ГМФ) 0,01 М, загрузка фотокатализатора – 1 г/л. Для лучшего растворения продуктов преобразования в качестве щелочного агента использовался карбонат натрия (Na_2CO_3) с концентрацией 0,04 М. Концентрация веществ «ловушек» составила 0,005 М. Эксперимент проводился при продувке воздухом (1 атм), при облучении LED 375 нм (2 Вт) в течение 8 часов. Анализ проб проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии по методике, описанной в статье [4]. В качестве «ловушек» для различных типов активных частиц в работе использованы следующие вещества: 1,4-бензохинон (BQ) на $\bullet O_2^-$, пропанол-2 (IPA) на $\bullet OH$, персульфат натрия ($Na_2S_2O_8$) на e^-, динатриевую соль этилдиаминтетрауксусной кислоты (Na-EDTA) на h^+, а также 1,4-хлорфенол (p-Cl-Ph) на O_2^s.

Результаты

Результаты экспериментов представлены в табл. 1. В ходе эксперимента с ловушками на темном TiO_2 было установлено, что при связывании $\bullet O_2^-$ и O_2^s происходит значительное снижение конверсии 5-ГМФ, что говорит о том, что данные активные частицы являются главной движущей силой процесса окисления фуранового кольца. При этом при связывании только O_2^s значения селективности по продуктам неполного окисления значительно возрастают: для ГМФКК – в 4.5 раза, ДФФ – в 13 раз. При связывании электронов конверсия 5-ГМФ сокращается ввиду перекрытия канала генерации $\bullet O_2^-$ и O_2^s, так как электронно-дырочная пара является инициатором образования этих активных частиц. Связывание h^+ $\bullet OH$ слабо влияет на конверсию и селективность практически по всем продуктам.

Для исключения фактора рекомбинации электроно-дырочной пары и повышения селективности процесса преобразования был использован фотокатализатор, модифицированный наночастицами меди. Было установлено, что конверсия увеличилась на 15% по сравнению с экспериментом на темном TiO_2. При этом значительно возросла селективность по продукту ФФКК (51,6 %) и появился продукт более глубокого окисления – ФДКК. При использовании ловушек в эксперименте с фотокатализатором, модифицированном НЧ Cu, наблюдается похожая тенденция с экспериментом на темном TiO_2: при связывании активных форм кислорода ($\bullet O_2^-$ и O_2^s) аналогично значительно сокращается конверсия. При связывании только O_2^s значительно снижается селективность по продукту более глубоко превращения – ФФКК, что может соответствовать стадии окисления карбонильной группы молекулы ДФФ. При связывании электронов селективность по всем продуктам преобразования сокращается, что может свидетельствовать, о том, что фотогенерированные электроны принимают непосредственное участие (или генерируют

частицы, принимающие участие) в процессах, приводящих к получению целевых продуктов. При связывании •OH значительных изменений в значениях конверсии и селективности не наблюдали. При связывании h^+ значительно сокращается конверсия 5-ГМФ и селективность по продукту глубокого окисления.

Таблица 1

Результаты эксперимента с веществами «ловушками» на различных фотокатализаторах

Фотокатализатор	Ловушка	Конверсия (5-ГМФ), %	Селективность, %			
			ГМФКК	ДФФ	ФФКК	ФДКК
TiO_2	без ловушки	56,9	3,5	2,0	13,1	0,0
	Na-EDTA (h^+)	26,1	5,9	3,2	9,0	0,0
	$Na_2S_2O_8$ (e^-)	52,5	2,4	0,9	10,3	0,0
	BQ ($•O_2^-$)	11,4	3,9	4,1	2,1	0,0
	IPA (•OH)	29,3	4,2	2,8	19,7	0,0
	p-Cl-Ph (O_2^s)	11,4	15,6	26,3	13,1	0,0
Cu-TiO_2	без ловушки	66,9	3,3	2,6	51,6	3,6
	Na-EDTA (h^+)	18,6	6,8	2,4	4,6	0,0
	$Na_2S_2O_8$ (e^-)	52,2	1,9	0,8	10,6	0,1
	BQ ($•O_2^-$)	4,0	10,2	15,3	5,9	0,0
	IPA (•OH)	60,2	3,2	1,1	48,0	1,1
	p-Cl-Ph (O_2^s)	4,7	9,5	26,0	10,6	0,8

Заключение

В ходе проведенных исследований влияния активных частиц на особенности протекания процесса фотопреобразования 5-ГМФ с помощью метода «ловушек» было выявлено, что конверсия процесса глубокого окисления напрямую зависит от генерации электронов, а также таких активных форм кислорода, как супероксид радикал $•O_2^-$ и синглетный кислород O_2^s. Установлено, что присутствие в системе синглетного кислорода напрямую влияет на селективность процесса по продукту глубокого окисления (ФДКК). Однозначно оценить роль фотогенерированных дырок h^+ и гидроксил радикала •OH пока сложно, требуется проведение дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Грант №19-73-30026-П).

Список литературы

1. Banu J. R. et al. Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy // Fuel. – 2021. – Vol. 302. – P. 121086.

2. Ojo A. O. An overview of lignocellulose and its biotechnological importance in high-value product production // Fermentation. – 2023. – Vol. 9, № 11. – P. 990.

3. D. Fakhrutdinova E. et al. Highly defective dark nano titanium dioxide: Preparation via pulsed laser ablation and application // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 9. – P. 2054.

4. Timofeev K.L. et al. Hydroxymethylfurfural oxidation over unsupported Pd-Au alloy catalysts prepared by pulsed laser ablation: Synergistic and compositional effects // Applied Catalysis A: General. – 2023. – Vol. 656. – P. 119121.

УДК 544.526.5

Дизайн гибридного фотокатализатора с галогенными связями для селективного разложения хлор-ароматических соединений

С.А. Крикунова, Д.А. Коголев, О.А. Гусельникова
Научный руководитель: профессор, д.х.н. П.С. Постников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: sak90@tpu.ru

Design of a hybrid photocatalyst with halogen bonds for selective decomposition of chlorinated aromatic compounds

S.A. Krikunova, D.A. Kogolev, O.A. Guselnikova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.S. Postnikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sak90@tpu.ru

Abstract. *The removal and decomposition of dangerous chlorinated aromatic compounds are actual challenges. Herein, we developed a functional material based on the metal-organic framework (MOF) UiO-66-I-50 containing 50% of 2-iodterephtalic acid (TPA-I) with impregnated gold nanoparticles (AuNPs). TPA-I in the composition provided selective sorption of chlorinated aromatic compounds via halogen bonding (HaB). Meanwhile, the presence of AuNPs allowed to decompose chlorinated aromatic compounds into less dangerous products. The resulting material was characterized by X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-vis), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis.*
Key words: *metal-organic frameworks, UiO-66, AuNPs, chlorinated aromatic compounds, pollutants degradation, photocatalysis.*

Введение

Хлор-ароматические соединения представляют серьёзную угрозу для окружающей среды и здоровья человека из-за своей высокой токсичности, и способности к биоаккумуляции [1]. Кроме того, хлор-ароматические загрязнители переносятся атмосферой на большие расстояния, что приводит к их обнаружению даже в удалённых регионах, таких как Арктика и Антарктика [2].

Другой актуальной проблемой является загрязнение окружающей среды отходами полиэтилентерефталата (PET). Ежегодно образуется около 240 млн тонн пластиковых отходов, причём около 40 % из них скапливается на свалках, а 25 % сжигается [3].

Одним из способов решения проблемы загрязнения окружающей среды хлор-ароматическими соединениями является разработка эффективного сорбента для удаления загрязнителей из водной среды. В литературе уже упоминается материал на основе MOFUiO-эффективность при селективном разделении хлор-ароматических соединений [4]. Однако удаление загрязнителя из окружающей среды путём применения сорбента лишь ограничивает его распространение, концентрируя вещества в одном месте. Поэтому более перспективным подходом к решению поставленной проблемы является использование фотокатализаторов. Таким образом, данная работа посвящена созданию фотокатализатора на основе UiO-66-I-50 с галогенными связями путём внедрения в его поры плазмон-активных AuNPs, что позволит разлагать хлорсодержащие загрязнители до более безопасных аналогов. Кроме того, в качестве

источника лигандов TPA для синтеза материала используется продукт деполимеризации PET, что вносит вклад в решение проблемы, связанной с его переработкой.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали прозрачные бутылки отходов PET, очищенные мыльным раствором, а затем промытые этанолом, высушенные и нарезанные на пластины размером 2–5 мм. Деполимеризацию PET до TPA проводили по известному литературному методу [5].

Синтез UiO-66-I-50 осуществляли по адаптированной методике [6]. В данном случае вместо TPA использована смесь TPA и TPA-I в мольном соотношении 1:1, сохраняя исходное соотношение всех остальных компонентов. В качестве TPA использовали продукт деполимеризации, полученный на предыдущем этапе.

В полученный материал внедряли AuNPs путём диспергирования UiO-66-I-50 в деионизованной воде и насыщения раствором прекурсора $HAuCl_4$ (1,5 мкмоль) с последующим добавлением водного раствора $NaBH_4$ (4,5 мкмоль) при перемешивании в течение 30 минут для полного восстановления AuNPs. После этого материал промывали деионизованной водой и этанолом, а затем проводили активацию под вакуумом при комнатной температуре для удаления остатков растворителя из пор.

Полученный материал Au@UiO-66-I-50 был охарактеризован методами рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях (УФ-вид спектроскопия), спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и анализом площади поверхности методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ).

Результаты

ПЭМ-изображения (рис. 1) подтвердили наличие однородных AuNPs сферической формы в составе материала. Средний размер наночастиц составил 13,5 нм (Std. Dev. = 6,3 нм).

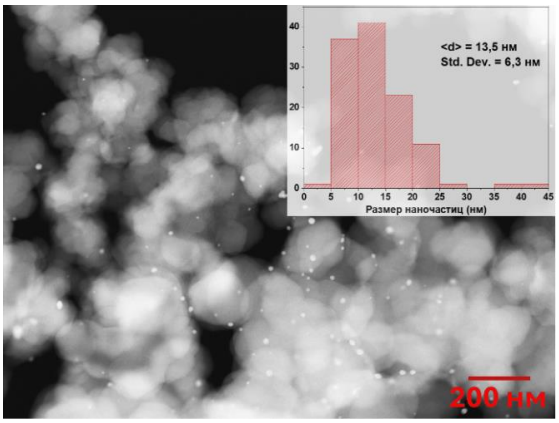


Рис. 1. ПЭМ-изображение Au@UiO-66-I-50

Согласно данным РФэС, в материале Au@UiO-66-I-50 присутствуют элементы C, O, Zr, I и Au с атомным содержанием 62,6 %, 30,9 %, 5,4 %, 1,0 % и 0,1 % соответственно (рис. 2, а).

Спектр высокого разрешения I 3d представлен дублетом: I $3d_{3/2}$ при 631,8 эВ и I $3d_{5/2}$ при 620,4 эВ. На спектре наблюдаются две дополнительные слабоинтенсивные компоненты при 630,1 эВ и 619 эВ, которые свидетельствуют о наличии лигандов с пониженной координацией, что связано с дефектами в структуре MOF, вызванными разрывом связей Zr–O [4]. Таким образом, спектр I 3d подтверждает присутствие лигандов TA-I в структуре материала.

На спектре 4f (рис. 2, е) наблюдается дублет Au 4f: Au $4f_{7/2}$ при 83,8 эВ и Au $4f_{5/2}$ при 87,6 эВ, что характерно для AuNPs [7]. Это подтверждает наличие AuNPs в материале.

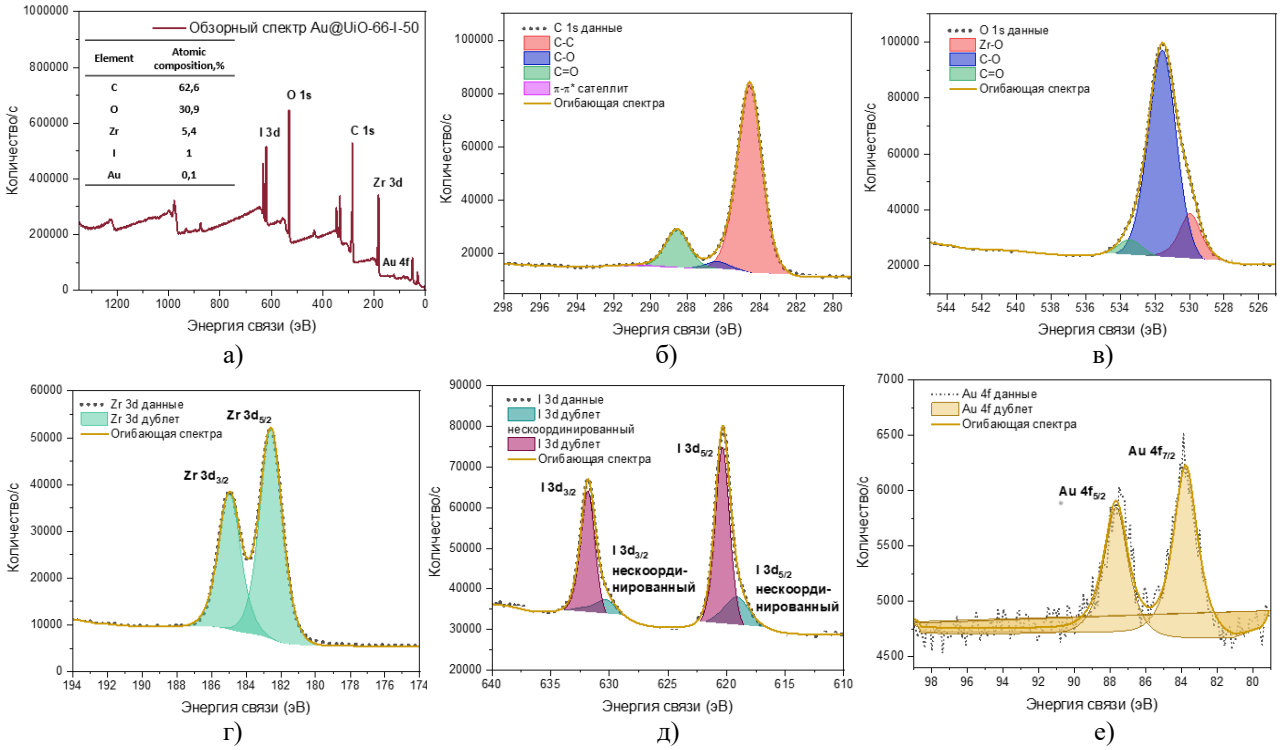


Рис. 2. РФЭ-спектры Au@UiO-66-I-50 (а) Обзорный спектр и спектры высокого разрешения: (б) C 1s, (в) O 1s, (г) Zr 3d, (д) I 3d, (е) Au 4f

Заключение

В ходе работы успешно получен материал Au@UiO-66-I-50 с галогенными связями и внедрёнными в его поры AuNPs, что подтверждают результаты исследований.

В дальнейшем планируется доказать эффективность применения Au@UiO-66-I-50 для фотокаталитического разложения хлорсодержащих ароматических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 23-73-00117.

Список литературы

1. Singh Z. et. al. Toxic effects of organochlorine pesticides: a review // Am. J. BioSci. – 2016. – Vol. 4, № 11. – P. 2016040301.13.

2. Tanabe S., Iwata H., Tatsukawa R. Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals //Science of the total environment. – 1994. – Vol. 154, № 2–3. – P. 163–177.

3. Joseph T. M. et. al. Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2024. – P. 100673.

4. Gulyaev R. et. al. Weak Bonds, Strong Effects: Enhancing the Separation Performance of UiO-66 toward Chlorobenzenes via Halogen Bonding // ACS Materials Letters. – 2023. – Vol. 5, № 5. – P. 1340–1349.

5. Dyosiba X. et. al. Preparation of value-added metal-organic frameworks (MOFs) using waste PET bottles as source of acid linker // Sustainable Materials and Technologies. – 2016. – Vol. 10. – P. 10–13.

6. Audu C.O. et al. The dual capture of As V and As III by UiO-66 and analogues // Chemical science. – 2016. – Vol. 7, № 10. – P. 6492–6498.

7. Leus K. et. al. Au@ UiO-66: a base free oxidation catalyst // Rsc Advances. – 2015. – Vol. 5. – № 29. – P. 22334–22342.

УДК 547.778

Перспективы применения производных гексаазаизовюрцитана в качестве мультитаргетных препаратов для лечения социально-значимых заболеваний

Д.А. Кулагина[1], Е.А. Киселева[2]
Научный консультант: член-корр. РАН, д.х.н. С.В. Сысолятин
[1]Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322
[2] Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 3, 634028
E-mail: kulagina@ipcet.ru

Prospects for the use of hexaazaisowurtzitane derivatives as multitarget drugs for the treatment of socially significant diseases

D.A. Kulagina[1], E.A. Kiseleva[2]
Scientific Supervisor: Corr. Member of RAS, Dr. S.V. Sysolyatin
[1]Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies of the SB RAS, Russia, Biysk, Socialisticheskaya St., 1, 659322
[2]Tomsk National Research Medical Center of the RAS, Russia, Tomsk, Lenin str., 3, 634028
E-mail: kulagina@ipcet.ru

Abstract. *Biologically active substances of natural and synthetic nature have a complex structure, as a rule, contain various structural groups, among which there are framework polycyclic amines. This work is devoted to the prospects for the use of compounds from the hexaazaisowurtzitane class in pharmacology. These compounds exhibit analgesic activity comparable to that of the widely used drug Tramadol, while being devoid of the side effects of opioid drugs. In addition, it was found that they exhibit anti-inflammatory, anticonvulsant, antihypoxic and antimetastatic activity, which makes them very promising for evaluation in various areas of medical practice.*
Key words*: hexaazaisowurtzitane, biological activity, toxicity.*

Введение

Гексаазаизовюрцитаны являются довольно новым классом соединений и зарекомендовали себя, как довольно перспективные промышленные вещества [1, 2]. С 2010 года приоритет в исследованиях биологической активности соединений гексаазаизовюрцитанового ряда принадлежит российским ученым [3].

На сегодняшний день синтезировано множество ацильных производных, полученных путем ацилирования 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (**1**). Однако процесс выбора соединений для оценки биологической активности на основе принципов «химической модификации структуры» или «включения фармакофора» имеет несколько ограничений. Более рациональный подход предполагает использование методов *in silico*, таких как пакет программ PASS, для выбора соединений для оценки [4].

Экспериментальная часть

Описанные биологически активные соединения гексаазаизовюрцитана получены путем ацилирования 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана соответствующими хлорангидридами кислот. Основная схема синтеза биологически активных ацильных производных гексаазаизовюрцитана кратко проиллюстрирована на рис. 1.

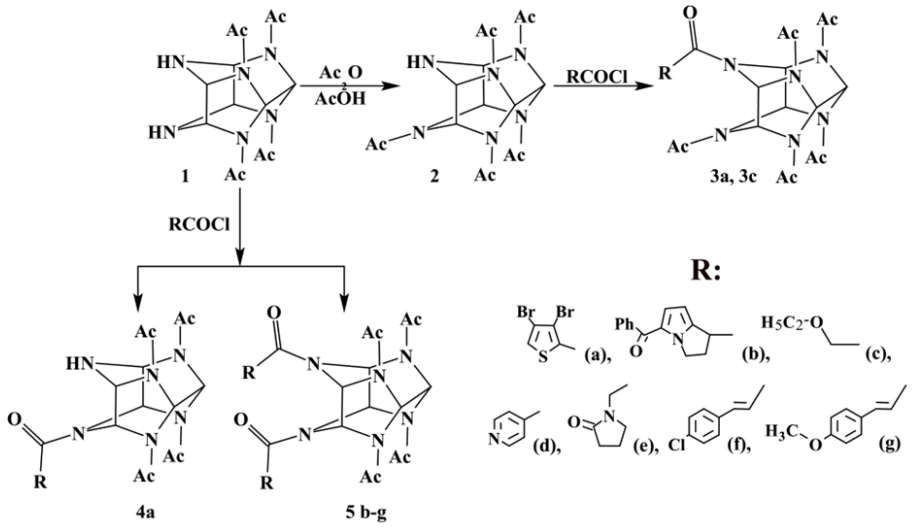


Рис. 1. Схема получения биологически активных соединений из класса гексаазаизовюрцитанов

Результаты

Первым запатентованным соединением с биологической активностью в ряду гексаазаизовюрцитанов стал 4-(3,4-дибромтиофенкарбонил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексааизовюрцитан (**4a**), который показал себя высокоэффективным анальгетиком с антиконвульсантными и противоопухолевым действием с отсутствием побочных эффектов. Следует отметить, что для данного соединения было показано мультитаргетное развитие анальгезии, причем основным путем является блокирование реакций, вызванных активацией TRPA1- и TRPV1-ионных каналов.

Анализ результатов, полученных в ходе исследования анальгетической активности других соединений (**3a, 3c, 5b, 5c**) в сравнении с референтным препаратом трамадолом в различных тестах на соматогенную боль, включая тест «Уксусные корчи», тест Рэндалла-Селитто и тест «Горячая пластина», приводит к выводу, что эти соединения проявляют значительный антиноцицептивный эффект даже после однократного введения. Наблюдаемый эффект этих соединений превосходит эффект референс-препарата «Трамадол». Во всех тестах не наблюдалось гибели животных, что свидетельствует о безопасности указанных препаратов. Отдельно следует подчеркнуть, что в ходе экспериментов не было зафиксировано побочных эффектов, характерных для опиоидных и нестероидных противовоспалительных препаратов, что особенно актуально для исследуемых гексаазаизовюрцитанов, проявляющих противовоспалительную активность.

Потенциальные анальгетические средства могут оказывать тормозящее влияние на развитие любого рода воспалительных реакций вне зависимости от характера повреждающего фактора, фазы и стадии процесса.

Умеренный противовоспалительный эффект соединения **4a** впервые выявлен на моделях острого экссудативного воспаления, вызванного каррагинаном и формалином, и хронического иммунного воспаления. Соединение **5c** обладало более выраженным противовоспалительным действием по сравнению с диклофенаком натрия, о чем свидетельствуют исследования, проведенные на моделях острого экссудативного отека, воспаления, вызванного каррагинаном, и хронического пролиферативного воспаления у мышей.

Кроме того, для части соединений (**5d-g**) наблюдается выраженная антигипоксическая активность.

Заключение

Создание новых высокоэффективных анальгетиков является актуальной проблемой современной фармакологии, поскольку применяемые в клинической практике обезболивающие препараты не удовлетворяют всем требованиям эффективности и безопасности (гастро-, нефро-, гепато-, гематотоксичность, негативное влияние на фертильность, кардиоваскулярные эффекты, генотоксичность и гонадотропные эффекты, развитие привыкания и др.). Масштаб проблем, связанных с нежелательными побочными эффектами нестероидных противовоспалительных препаратов и злоупотреблением опиоидными анальгетиками, как лекарственными препаратами для медицинского применения, привёл, к так называемому, «опиоидному кризису». Современным подходом к лечению болевых состояний различной этиологии является использование высокоселективных агентов, способных специфично блокировать рецепторы, которые непосредственно воспринимают болевые стимулы и/или медиаторы воспаления. Другим современным направлением разработки сильнодействующих ненаркотических анальгетиков, действующих одновременно на несколько биомишеней, связанных с анальгетическим эффектом, является создание мультитаргетных лекарств.

В связи с этим разработка новых эффективных малотоксичных быстродействующих анальгетических средств, не обладающих побочными эффектами нестероидных противовоспалительных средств и наркотических анальгетиков, для применения внутрь, например в виде капсулированной лекарственной форме, находится в русле современного направления поиска анальгетических средств для терапии болевого синдрома различной этиологии.

Открытие многоцелевого механизма анальгетического действия, а также противосудорожных, противовоспалительных, противоопухолевых, ранозаживляющих и антигипоксических свойств производных гексаазаизовюрцитана, наряду с их приемлемым профилем безопасности и фармакокинетическими параметрами, являются существенными факторами, которые оправдывают дальнейшие исследования в этой области. Эти результаты закладывают основу для разработки нового класса лекарственных препаратов.

Кроме того, разработка новых соединений в этом классе гексаазаизовюрцитанов внесет значительный вклад в прогресс в химии полициклических каркасных аминов, которые имеют большой потенциал для различных областей применения.

Список литературы

1. Maksimowski P., Fabijanska A., Adamiak J. Tetraacetyl-dibenzyl-hexaazaisowurtzitane Nitrosation – Studies on Scale-up Synthesis of HNIW // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. − 2010. – Vol. 35. – P. 353−358.

2. Nair U.R., Sivabalan R., Gore G.M., Geetha M., Asthana S.N., Singh H. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-Based Formulations (Review) // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2005. – Vol. 41, № 2. − P. 121−132.

3. Толстикова Т.Г., Морозова Е.А., Сысолятин С.В., Калашников А.И. и др. Синтез и биологическая активность производных 2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана // Химия в интересах устойчивого развития – 2010. – № 18. – С. 511−516.

4. Druzhilovskiy D.S., Rudik A.V., Filimonov D.A., Gloriozova T.A. et. al. Computational platform Way2Drug: from the prediction of bio-logical activity to drug repurposing // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66. – P. 1832−1841.

УДК 678.5

Изучение физико-химических особенностей функциональных материалов из вторичного полиэтилентерефталата и металл-органических каркасов

Е.А. Курцевич, Д.А Коголев
Научный руководитель: профессор, д.х.н. П.С. Постников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050,
eak123@tpu.ru

Studying of physico-chemical features of functional materials prepared from recycled polyethylene terephthalate and metal-organic frameworks

E.A. Kurtsevich, D.A. Kogolev
Scientific supervisor: Prof., Dr. P.S. Postnikov
Tomsk Polytechnic University, Russia Federation, Tomsk, Lenina str., 30, 634050
eak123@tpu.ru

Abstract. *Functional upcycling of recycled polyethylene terephthalate by laser-induced carbonization of metal-organic frameworks grown on its surface. The laser-induced carbonization promotes the formation of graphene-like structures on the polyethylene terephthalate surface which provide surface conductivity by the formation of metal carbides from metal-organic frameworks. This method produces materials with high added value for catalysis, electronics etc.*
Key words: *metal-organic frameworks, upcycling, polyethylene terephthalate, laser-induced transformations.*

Введение

Повсеместное использование изделий из пластика год от года приводит к увеличению пластиковых отходов. К наиболее распространенным относится полиэтилентерефталат (ПЭТ), являющийся термопластичным полиэфиром, продуктом поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля. Благодаря своим технологическим свойствам, ПЭТ активно используется при изготовлении различных материалов. Это ведет к увеличению нагрузки на экологическую среду, в связи с чем активно создаются новые методы переработки отходов ПЭТ.

На сегодняшний день существует множество методов функционализации поверхности полимерных материалов. Среди них актуальной для изучения является лазер-опосредованная карбонизация МОК с образованием графеноподобных структур (ГПС) на поверхности полимерных материалов [1, 2]. Кроме того, известны способы функционализации полимерной матрицы ПЭТ путем аминолиза, в результате которого на поверхности формируются амидные группы, придающие материалу антибактериальные свойства, что успешно применяется в изготовлении одежды, обладающей долговечностью [3]. Перспективным является и метод этерификации, позволяющий получать материалы пригодные для упаковки [4].

Стоит отметить, что химическая структура ПЭТ делает его уникальным для функциональной переработки, поскольку терефталевая кислота является его структурным звеном и одновременно структурным элементом одного из самых распространенных классов металл-органических каркасов (МОК) [5].

В настоящем исследовании были изучены физико-химические особенности карбонизованных материалов на основе МОК UiO-66 и Ni-BDC на поверхности вторичного ПЭТ (рис. 1).

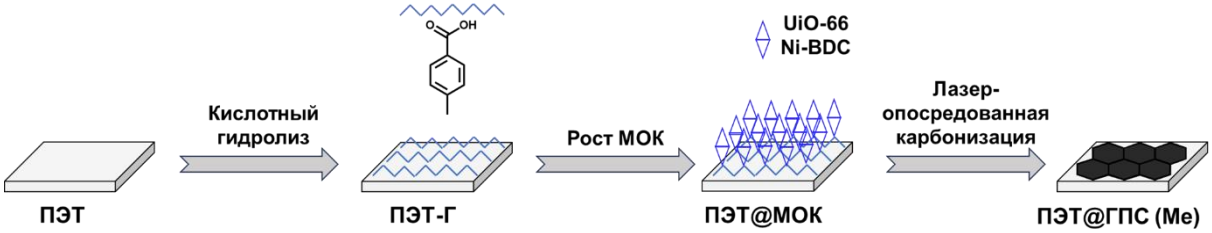


Рис. 1. Схема лазер-опосредованной карбонизации МОК на поверхности вторичного ПЭТ

Экспериментальная часть

Функциональные материалы ПЭТ@ГПС (Me) получены в ходе трёхстадийного процесса: 1) кислотная активация поверхности ПЭТ при 75 °C в среде серной кислоты (98 масс. % в течение 1 минуты или 5 минут; 2) сольвотермальный синтез МОК UiO-66 (хлорид циркония (IV) и терефталевая кислота в соотношении 1:1 по молям, 0,5 мл соляной кислоты (37 масс. %), 10 мл *N*,*N*-диметилформамида (ДМФА), 80 °C, 15 часов) и Ni-BDC (нитрат никеля (II) гексагидрат и терефталевая кислота в соотношении 1:1 по молям, 0,5 мл 0,4 М раствора гидроксида натрия, 12 мл ДМФА, 100 °C, 5 часов); 3) карбонизация МОК на поверхности ПЭТ с помощью лазерного гравера с длиной волны 405 нм.

Результаты

Полученные функциональные материалы ПЭТ@ГПС (Me) исследовались методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС), спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), УФ-видимой спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 2).

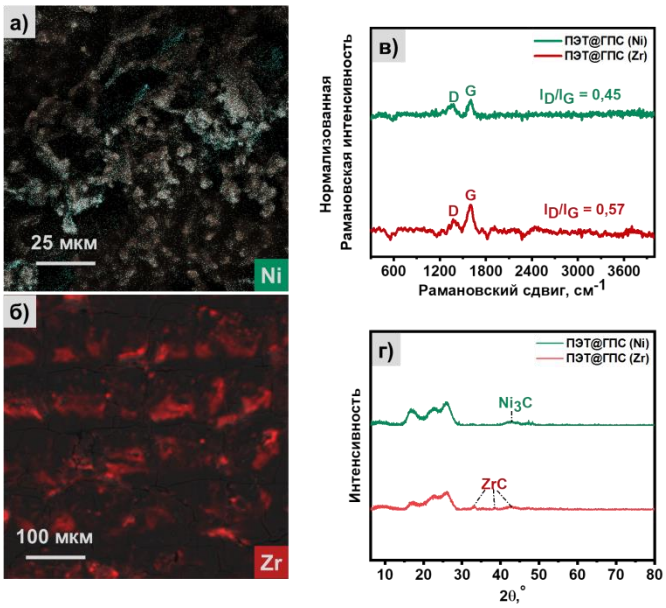


Рис. 2. Исследование гибридных функциональных материалов ПЭТ@ГПС (Me) физико-химическими методами анализа: СЭМ-ЭДС а) ПЭТ@ГПС (Ni), б) ПЭТ@ГПС (Zr); в) СКР; г) РФА

Согласно изображениям СЭМ-ЭДС, поверхность материалов гомогенна с равномерным распределением никеля и циркония, входящих в структуру соответствующих МОК (рис. 2, а, б). Кроме того, методом СКР доказано образование ГПС с низким содержанием дефектов (рис. 2, в), поскольку соотношение интенсивностей D- и G-мод принимает для обоих материалов значение меньше 1. Методом РФА (рис. 2, г) подтверждено образование

карбидов никеля и циркония, при этом отсутствуют сигналы от МОК, что говорит о полном протекании процесса деструкции органической матрицы МОК Ni-BDC и UiO-66 под действием лазерного излучения.

Заключение

Таким образом, предложенный метод функциональной переработки вторичного ПЭТ посредством лазер-опосредованной карбонизации выращенных на поверхности ПЭТ МОК UiO-66 и Ni-BDC позволяет получать гибридные функциональные материалы ПЭТ@ГПС (Me) с импрегнированными в графеноподобную структуру частицами карбидов металлов соответствующих МОК, что делает их перспективными в качестве проводящих материалов в области электроники.

Список литературы

1. Kogolev D., Semyonov O., Metalnikova N. et al. Waste PET upcycling to conductive carbon-based composite through laser-assisted carbonization of UiO-66 // Journal of Materials Chemistry A. – 2023. – Vol. 11, № 3. – P. 1108–1115.

2. Kogolev D., Kurtsevich E., Fatkullin M. et. al. Laser-induced carbonization of Ni-BDC layer on PET: Functional upcycling of polymer wastes towards bend resistive sensor // Materials Today Communications. – 2024. – Vol. 39. – P. 108843.

3. Popescu V., Muresan A., Constandache O. et. al. Tinctorial response of recycled PET fibers to chemical modifications during saponification and aminolysis reactions // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53, № 43. – P. 16652–16653.

4. Malik N., Kumar P., Shrivastava S. et. al. An overview on PET waste recycling for application in packaging // International Journal of Plastics Technology. – 2017. – Vol. 21. – P. 1–24.

5. Guselnikova O., Semyonov O., Sviridova E. et. al. "Functional upcycling" of polymer waste towards the design of new materials // Chemical Society Review. – 2023. – Vol. 52, № 14. – P. 4755–4832.

УДК 543.426

Определение тетрациклина по сенсибилизированной твердофазной люминесценции Eu(III) в полиметакрилатной матрице

А.В. Куценко
Научный руководитель: доцент, д.х.н. Н.А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kutsenko.av@mail.ru

Determination of tetracycline by sensitized solid-phase luminescence in a Eu(III) in a polymethacrylate matrix

A.V. Kutsenko
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. N.A. Gavrilenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: kutsenko.av@mail.ru

Abstract. *The possibility of using PMM-Eu(III) for solid-phase extraction of tetracycline with subsequent determination by sensitized luminescence of europium in the matrix was studied.*
Key words*: tetracycline, polymethacrylate matrix, sensitizing luminescenc.*

Введение

В настоящее время большое внимание уделено созданию методов контроля содержания антибиотиков тетрациклиновой группы (ТЦ), получивших широкое распространение в животноводстве благодаря своей низкой стоимости и широкому спектру действия. Однако высокий уровень содержания антибиотиков в продуктах питания несет негативные последствия для здоровья и жизни человека. В связи с этим задача обнаружения и определения этих соединений в продуктах питания является весьма актуальной. Одним из перспективных методов определения антибиотиков тетрациклинового ряда является использование сенсибилизированной люминесценции европия (III) [1, 2]. Важным этапом при определении тетрациклина является его предварительное извлечение из матрицы объекта. К основным способам, предложенным в литературе, относятся жидкостная и твердофазная экстракция. Наиболее предпочтительным методом является твердофазная экстракция, которая по сравнению с жидкостной экстракцией не требует использования токсичных органических растворителей и является менее трудоемким процессом для предварительного выделения и концентрирования аналитов. Также твердофазная экстракция дает возможность проводить количественное определение целевого компонента в твердой фазе путем измерения изменения свойств твердой фазы в виде аналитического сигнала, в частности оптических свойств.

Выбор твердофазных экстрагентов является одной из важнейших задач при создании простых и экспрессных методов анализа. В рамках данной работы было предложено использовать полиметакрилатную матрицу для определения тетрациклина по сенсибилизированной твердофазной люминесценции европия. Использование полиметакрилатных матриц в таких системах позволяет стабилизировать люминесцентные комплексы, обеспечить высокую механическую прочность, а основным преимущество сенсора на полиметакрилатной основе является высокая прозрачность твердой фазы в области возбуждения и эмиссии Eu (III), что позволяет минимизировать поглощение и рассеяние света.

Целью данной работы является исследование возможности определения тетрациклина с использованием сенсибилизированной твердофазной люминесценции европием в полиметакрилатную матрицу.

Экспериментальная часть

В качестве твердофазного экстрагента использовали полиметакрилатную матрицу (ПММ). ПММ в виде прозрачной тонкой пластины получена радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров в присутствии полиэтиленгликоля 400 (ПЭГ 400), таким образом, реализуя гидрофобный каркас в виде полиметакрилатной основы, обеспечивающий жесткость структуры и накопление аналита, и гидрофильную основу в виде ПЭГ400, обеспечивающую диффузию аналита в объем матрицы.

Исходный раствор тетрациклина концентрации 5 г/л готовили растворением точной навески 0,5 г в 10 мл 0,1М HCl и доводили дистиллированной водой до объема 100 мл. Раствор хлорида европия (III) для иммобилизации Eu (III) в ПММ готовили растворением 1,0 г навески хлорида европия в 10 мл воды.

Схема иммобилизации Eu (III) в ПММ и тведофазная экстракция тетрациклина (ТЦ) в ПММ с иммобилизованным Eu (III) (ПММ-Eu(III)) представлена на рис. 1. Для получения образцов ПММ-Eu(III) (20 образцов ПММ размером 4×4 мм опускали в раствор Eu (III) объемом 10 мл и перемешивали на мультиротаторе Multi Bio RS-24 от 15 секунд до 7 минут. Для твердофазной экстракции тетрациклина образцы ПММ-Eu(III) помещали в градуированные пробирки с раствором тетрациклина (4мл) и перемешивали с помощью термошейкера МТН-100 без нагревания и с нагреванием до 60 ˚С в течение 60 минут.

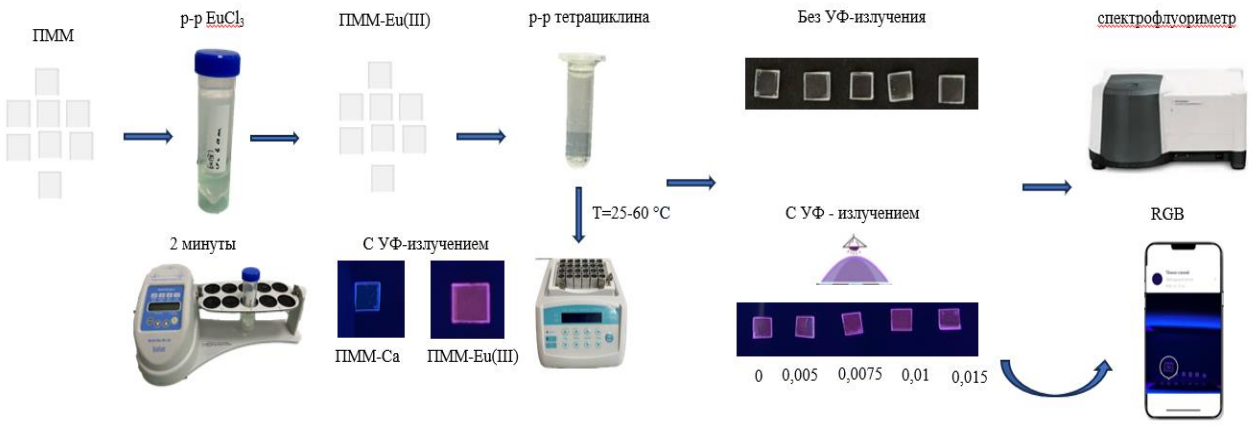


Рис. 1. Схема иммобилизации Eu (III) в ПММ и твердофазной экстракции ТЦ в ПММ-Eu (III)

Спектры возбуждения и люминесценции Eu (III) в ПММ до и после контакта с раствором ТЦ регистрировали на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse.

Результаты

На рис. 2 представлены спектры люминесценции образцов ПММ, ПММ-Eu(III), ПММ-Eu(III) после контакта с тетрациклином (ПММ-Eu(III)-ТС). Как видно, люминесценция ПММ-Eu(III) слабее, чем при взаимодействии ПММ-Eu(III) с раствором тетрациклина при возбуждении на длине волны 395 нм.

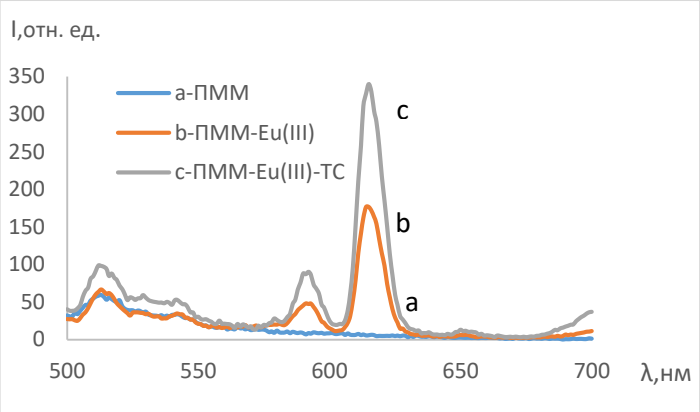


Рис. 2. Спектры люминесценции: ПММ(a), ПММ-Eu(III) (b), ПММ-Eu(III)-ТС (c)

На рис. 3 представлены спектры люминесценции образцов ПММ-Eu(III) после контакта с раствором тетрациклина различной концентрации, интенсивность люминесценции увеличивается пропорционально концентрации аналита.

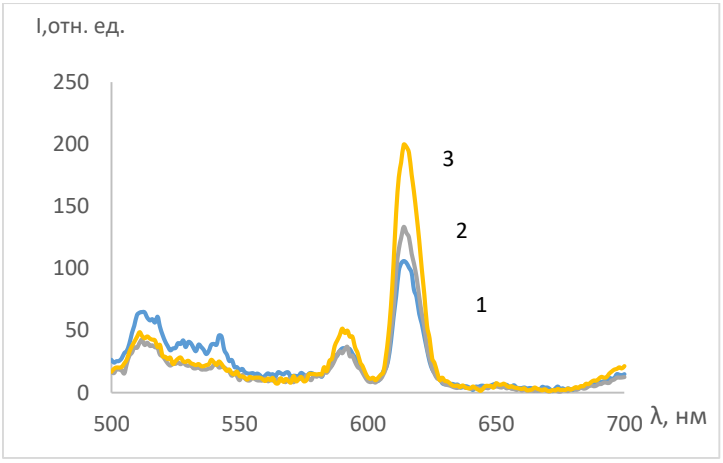


Рис. 3. Спектры люминесценции ПММ-Eu(III) после контакта с раствором ТЦ, Стц, мг/л: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,015

Заключение

В результате проведенных исследований показана возможность использования ПММ-Eu(III) для твердофазной экстракции тетрациклина с последующим определением по сенсибилизированной люминесценции европия в матрице.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (проект FSWM-2025-0013).

Список литературы

1. Гончарова Л.А., Кобылинская Н.Г., Зайцев В.Н. Твердофазно-люминесцентное определение тетрациклина в бутилированной воде с использованием химически модифицированных кремнеземов // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72, № 7. – С. 618–627.

2. Амелина В.Г., Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С. Использование смартфона для определения тетрациклинов в воде и молоке по сенсибилизированной твердофазной флуоресценции европия на его гидроксиде // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 10. – С. 952–958.

УДК 665.71.03

Ресурсоэффективное использование тяжелых фракций совместно с депрессорами для получения низкозастывающих дизельных топлив

М.В. Ламок, А.О. Ефанова
Научный руководитель: А.О. Ефанова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634034
E-mail: mvl19@tpu.ru

Resource-efficient use of heavy fractions in conjunction with depressants to produce low-freezing diesel fuels

M.V. Lamok, A.O. Efanova
Scientific Supervisor: A.O. Efanova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634034
E-mail: mvl19@tpu.ru

Abstract. *In this paper, the low-temperature properties of diesel fuel are analyzed when the concentration of a depressant additive changes and a weighting component is added. The analysis was carried out taking into account the molecular weight distribution of n-paraffins in the initial samples of diesel fuel and the weighting component. The concentration of a depressant additive and a weighting component has been established, with the introduction of which it is possible to observe a maximum improvement in the low-temperature properties of diesel fuel.*
Key words*: diesel fuel, depressant additive, weighting component, concentration, low-temperature properties.*

Введение

Освоение Арктики и Северного морского пути приводит к росту потребления дизельного топлива. В связи с этим, для обеспечения эффективной работы техники в суровых климатических условиях требуется использовать дизельное топливо с соответствующими низкотемпературными свойствами. Наиболее эффективным и конкурентоспособным методом улучшения качества топлива является добавление депрессорных присадок в его состав.

Согласно исследованию [1], эффективность депрессорной присадки можно повысить путём добавления небольшого количества утяжеляющих компонентов. Однако, использование утяжеляющих компонентов в дизельном топливе требует тщательного подбора концентрации депрессорной присадки, учитывая состав топлива и условия эксплуатации. В связи с необходимостью обеспечения стабильной работы транспорта при низких температурах исследования в данной области приобретают особую значимость.

Целью данной работы является исследование влияния добавления различных концентраций депрессорной присадки и утяжеляющего компонента на низкотемпературные свойства товарного дизельного топлива.

Экспериментальная часть

В качестве исследуемого объекта было выбрано товарное дизельное топливо (ДТ) межсезонной марки с АЗС Томской области, г. Томск, а также коммерческая депрессорная присадка и утяжеляющий компонент (УК).

Из исходных компонентов были приготовлены топливные смеси. Концентрация депрессорной присадки составила 0,13 мл, 0,26 мл и 0,52 мл на 100 мл топлива (далее 0,5 х, 1 х и 2 х). Концентрация депрессорной присадки, равная 0,13 мл, рекомендована

производителем. В качестве УК была выбрана фракция с высоким содержанием н-парафинов (далее PF) в концентрациях, равных 3 и 5 % об.

Для исходных компонентов были получены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа. Для всех топливных смесей была определена предельная температура фильтруемости (ПТФ), согласно методике, представленной в [2].

Результаты

Результаты молекулярно-массового распределения н-парафинов в исходных образцах ДТ и PF представлены на рис. 1 и 2.

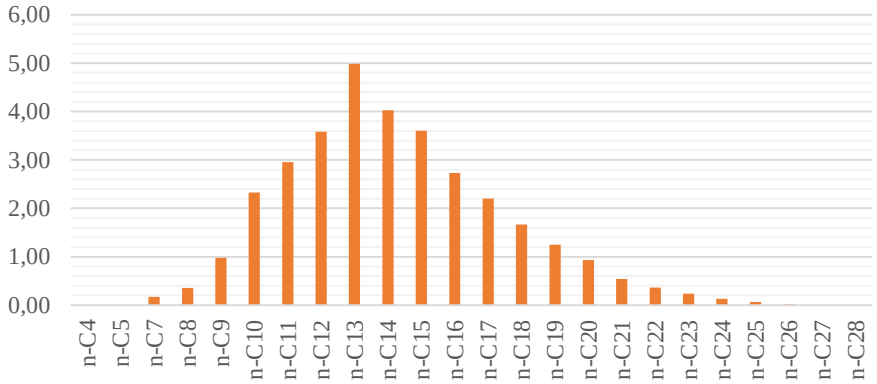


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение н-парафинов в образце ДТ

Исходя из данных на рис. 1, в образце товарного ДТ преобладают н-парафиновые углеводороды в диапазоне преимущественно от n-C_{10} до n-C_{18}. Можно отметить высокое содержание жидкого н-парафинового углеводорода n-C_{13}.

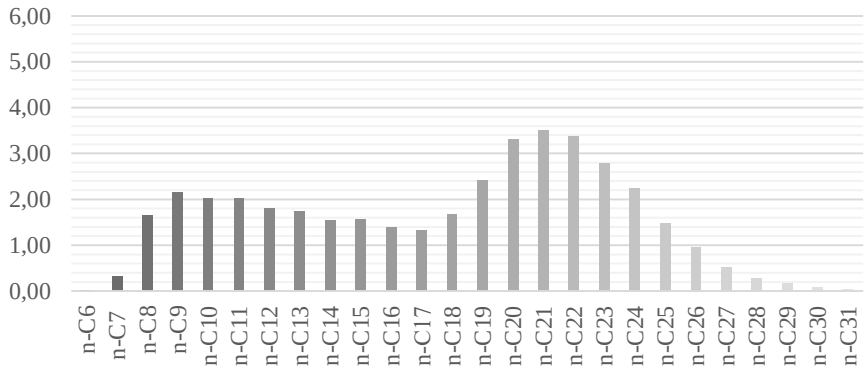


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение н-парафинов в образце PF

Анализируя рис. 2 можно заметить, что данный УК имеет более усредненное (равномерное) распределение н-парафиновых углеводородов относительно образца ДТ. Можно отметить высокое содержание твердого н-парафинового углеводорода n-C_{21}.

Результаты определения ПТФ для топливных смесей товарного ДТ с добавлением депрессорной присадки в различной концентрации и УК представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения ПТФ для топливных смесей, °С

Смесь	Концентрация депрессорной присадки					
	0,5 х		1 х		2 х	
УК	3% об.	5% об.	3% об.	5% об.	3% об.	5% об.
ДТ+PF	-31	-29	-22	-26	-28	-23
ДТ	-30		-36		-33	

Исходя из данных табл. 1, максимальная эффективность депрессорной присадки, сопровождающаяся снижением (улучшением) ПТФ с –30 до –31 °С, была достигнута при введении присадки в концентрации 0,13 мл и PF в концентрации, равной 3 % об.

Добавление PF и депрессорной присадки в прочих концентрациях не привело к снижению (улучшению) показателя ПТФ. Однако, стоит отметить, что значение ПТФ топливных смесей, в которых концентрация депрессорной присадки составляет 0,26 мл и PF – 5 % об., депрессорной присадки – 0,13 мл и PF – 5 % об., а также при вводе депрессорной присадки в концентрации 0,52 мл и PF в концентрации, равной 3 % об., все еще соответствует показателям для ДТ зимней марки [3, 4].

Заключение

В результате проведенных исследований, наилучший результат повышения эффективности действия депрессорной присадки установлен при использовании ее в концентрации, равной 0,13 мл, совместно с 3 % об. УК, характеризующегося высоким усредненным содержанием н-парафинов (PF). Так, можно отметить, что для получения необходимых низкотемпературных характеристик необходим ввод оптимального количества недостающих н-парафиновых углеводородов и депрессорной присадки.

Список литературы

1. Орлова А.М., Богданов И.А., Киргина М.В. Влияние добавления твёрдых парафинов нормального строения в дизельное топливо на эффективность действия депрессорных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 6. – С. 11–16.

2. ГОСТ EN 116-2013 Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости – М.: Стандартинформ, 2013. – 28 с.

3. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.

4. ГОСТ 32511-2013. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 20 с.

УДК 543.552.054.1

Определение повидон-иода в покрытиях имплантатов методом вольтамперометрии

Е.И. Левин, Б.А. Лапшина
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.В. Дорожко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eil7@tpu.ru

Determination of povidone-iodine in implant coatings by voltammetry

E.I. Levin, B.A. Lapshina
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. E.V. Dorozhko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: eil7@tpu.ru

Abstract. *A gold-modified carbon-containing electrode was developed for the voltammetric determination of povidone-iodine in implant coatings. The study optimized electrochemical detection by evaluating the effects of gold deposition time and voltammetric scan range. Gold was electrochemically deposited using a tetrachloroaurate(III) hydrogen solution, with deposition times of 60, 120, and 200 seconds. The optimal scan range was determined to be 0,6…1,4 V, where the highest sensitivity was achieved due to the influence of gold concentration during its anodic dissolution. Electrodes with a 60-second gold deposition time exhibited superior sensitivity compared to those with longer deposition times.The kinetic profile of povidone-iodine release from implant coatings was studied by immersing samples in a phosphate buffer (pH 6,86) for durations ranging from 30 minutes to 36 hours. Results indicated complete release of povidone-iodine within 10 hours. The proposed voltammetric method offers a reliable approach for quantifying povidone-iodine in implant coatings, providing a valuable tool for quality control in pharmaceutical and biomedical applications, particularly for monitoring antimicrobial drug release.*
Key words: *povidone-iodine, voltammetric determination, gold-modified electrode.*

Введение

Повидон-иод – комплекс иода с поливинилпирролидоном [1], антисептик местного применения, активно использующийся в качестве противовоспалительного, противомикробного средства. Образцы с биоактивными покрытиями изготовили методом микродугового оксидирования с последующим нанесением композитного покрытия на основе биорезорбируемого полимера (хитозана) с фармпрепаратом [2]. Для того, чтобы избежать развития антибиотикорезистентности, перспективным представляется включение в состав имплантируемых изделий антисептиков, например, повидон-иод, который продемонстрировал высокую эффективность в борьбе с патогенными микроорганизмами при поверхностной обработке тканей в месте хирургического вмешательства [3]. Для использования повидон-иода в составе покрытий имплантатов для внутреннего остеосинтеза необходимо предварительно оценить кинетику высвобождения антисептика в экспериментах *in vitro*. Существует методика определения иода с использованием ртутно-пленочного электрода [4], но она обладает рядом недостатков, таких как сложность подготовки рабочего электрода, дороговизна материалов, а также токсичность самой ртути. В связи с этим разработка методики контроля данного соединения является актуальной задачей в области аналитической химии и фармацевтических разработок. Целью данной работы была разработка вольтамперометрической методики определения повидон-иода в покрытиях имплантатов.

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование. В качестве оборудования для электрохимических исследований использовали вольтамперометрический анализатор ТА-Lab (ООО «НПП «Томьаналит», Россия).

В качестве рабочего электрода применяли углеродосодержащий срезной электрод с нанесенным на поверхность золотом. В качестве источника золота использовали раствор водорода тетрахлороаурата(III) с концентрацией 1 мг/мл. Нанесение осуществляли электрохимическим способом: развертку потенциалов производили в следующем диапазоне: –0,550…+0,050 В, скорость развертки составляла 3, 5 и 10 мВ/с. Таким образом, сравнивались электроды с золотом, наносившимся на поверхность в течение 200, 120 и 60 с соответственно. Хлоридсеребряные электроды применяли в качестве электродов сравнения и вспомогательных электродов. В качестве фонового электролита использовали фосфатный буферный раствор (pH = 6,86). Источник повидон-иода – лекарственный препарат «Аквазан Повидон-Иод раствор для местного и наружного применения 10 % 50 мл» (Самарамедпром АО, Россия).

Подбор рабочих условий вольтамперометрического определения повидон-иода. При исследовании поведения повидон-иода на углеродсодержащем электроде, модифицированном золотом, установили, что на интенсивность аналитического сигнала влияет диапазон развертки. Был проведен опыт с изучением поведения повидон-иода при различных интервалах развертки: 0…1,4 В; 0,4…1,4 В; 0,5…1,4 В; 0,6…1,4 В; 0,7…1,4 В; 0,8…1,4 В.

Установление зависимости чувствительности электрода к аналиту от времени нанесения золота на поверхность. В выбранных условиях проведения получали вольтамперограммы повидон-иода на трех полученных электродах с временами нанесения золота 60, 120 и 200 с.

Построение кинетического профиля высвобождения повидон-иода с покрытий имплантатов. Образцы имплантатов с нанесенным на них повидон-иодом (концентрация повидон-иода при изготовлении 5,0 %) погружали на разное время при комнатной температуре в фоновый электролит: 30 минут, 60 минут, 2 часа, 3 часа, 6 часов, 24 часа, 44 часа и 50 часов.

Результаты

В ходе подбора условий вольтамперометрического определения повидон-иода установили, что оптимальным диапазоном развертки является 0,6…1,4 В, так как наблюдали наибольшую интенсивность аналитического сигнала (рис. 1).

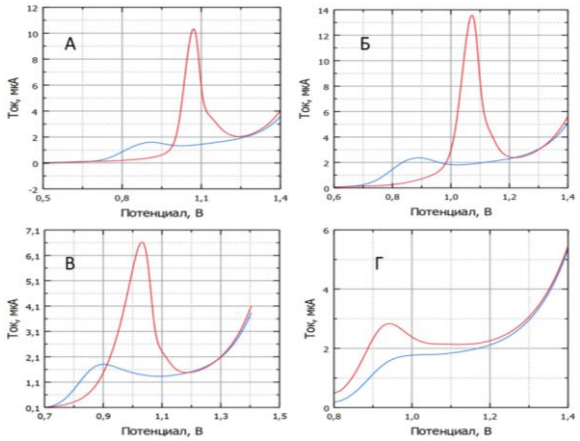


Рис. 1. Вольтамперограммы повидон-иода с различной разверткой: А – 0,5…1,4 В; Б – 0,6…1,4 В; В – 0,7…1,4 В; Г – 0,8…1,4 В

При развертке потенциалов в интервале 0,7…1,4 В наблюдали резкое падение сигнала. Начало развертки с 0,8 В давало его отсутствие. Аналитический сигнал получали в области 1 В. На основании литературных данных [5], в этой области потенциалов могут протекать различные окислительные процессы, наиболее вероятным из которых является следующий:

$$3Au^0 + 4I_3^- = 3AuI_4^- + \bar{e}$$

Триодид I_3^- – форма иода, в которой он находится в составе повидон-иода.

При установлении зависимости чувствительности электрода к аналиту от времени нанесения золота на поверхность выяснили, что в области рабочих концентраций электрод с временем нанесения золота 60 с оказался более чувствительным, чем электрод, на который золото наносилось 120 с. Третий электрод (время нанесения золота – 200 с) в рассмотренной области концентраций не дает адекватный аналитический сигнал. Вероятно, это связано с влиянием концентрации золота при его анодном растворении и формировании комплексного аниона золота с иодом.

Для электрода со временем нанесения золота 60 с построили график зависимости тока окисления аналита от его концентрации, а также построили кинетический профиль высвобождения повидон-иода (рис. 2).

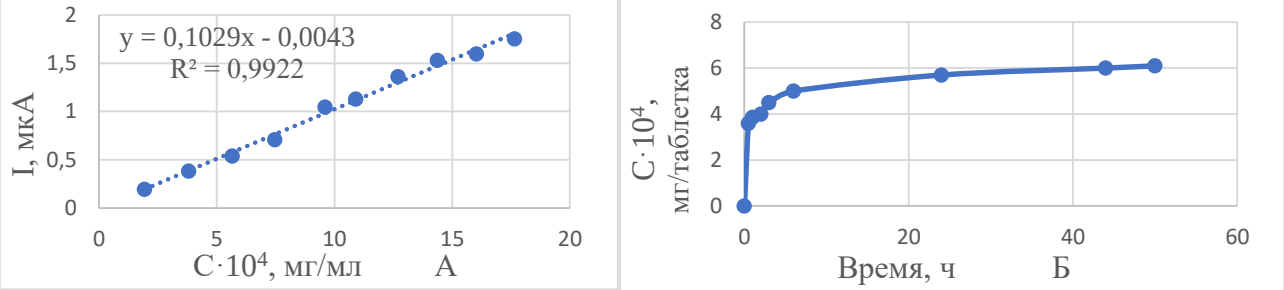


Рис. 2. График зависимость тока окисления аналита от концентрации повидон-иода (А); Высвобождение повидон-иода из полимерного покрытия с содержанием антисептика 5,0 % от времени (Б)

В работе исследовали время выхода антисептика из покрытий имплантатов. Анализ результатов (рис. 2) показал, что повидон-иод полностью высвобождается в раствор в течение 10 часов.

Заключение

В ходе работы были подобраны оптимальные условия вольтамперометрического определения повидон-иода в покрытиях имплантатов: золотоуглеродсодержащий электрод используется в качестве рабочего, диапазон развертки потенциалов – 0,6…1,4 В. Исследование кинетики высвобождения повидон-иода из покрытий имплантатов показало, что полное высвобождение антисептика происходит в течение 10 часов. Разработанная методика обладает рядом преимуществ перед методикой с использованием ртутно-пленочного электрода, такими как нетоксичность, экспрессность и экономичность. Предложенная методика может быть рекомендована для контроля качества покрытий имплантатов и мониторинга высвобождения антисептиков в условиях *in vitro*.

Список литературы

1. Борисов И.В. Повидон-иод – новые возможности знакомого препарата (обзор литературы) // Раны и раневые инфекции. Журнал им. проф. Б.М. Костючёнка. – 2021. – Т. 8, № 3. – С. 14–20.

2. Kozelskaya A.I. et al. Antibacterial double-layer calcium phosphate/chitosan composite coating on metal implants for tissue engineering // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. – Vol. 705, № 135652. – P. 1–12.

3. Невежина А.В., Фадеева Т.В. Антимикробный потенциал иодсодержащих веществ и материалов // Acta Biomedica Scientifica. – 2023. – Т. 8, № 5. – С. 36–49.

4. Носкова Г.Н. и др. Определение иода методом инверсионной вольтамперометрии // Пищевая промышленность. – 2006. – № 2. – С. 16–18.

5. Qi P.H., Hiskey J.B. Electrochemical behavior of gold in iodide solutions // Hydrometallurgy. – 1993. – Vol. 32, № 2. – P. 161–179.

УДК 544.77

Влияние pH на седиментационные свойства наночастиц анатаза и рутила

У.А. Лиханосова
Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Станько
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ual1@tpu.ru

Influence of pH on sedimentation of anatase and rutile nanoparticles

U.A. Likhanosova
Scientific Supervisor: Ph.D. A.Yu. Stanco
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ual1@tpu.ru

Abstract. *The colloidal behaviour of engineered nanoparticles is greatly influenced by the composition of the dispersion medium. The aim of this study was to determine the influence of the pH on the sedimentation of TiO_2 nanoparticles by means of spectrophotometry. We examined anatase and rutile nanoparticles with average size of 18 and 83 nm, respectively. The sedimentation was parametrized by the semi-empirical model equation ($R^2 > 0.9$). It was found that both nanoparticles settled in 10 mM NaCl, while anatase suspensions were more stable than rutile ones. In acidic medium nanoparticles had the highest stability while in alkaline medium – the lowest one. For instance, there were* 76, 72 and 47 % *of anatase particles left in water at pH 3, 7 and 11 in 180 min. The concentration of residual nanoparticles at infinite time at the pH = 11 was 0 % compared to more than 40 % at pH ≤ 7.*

Key words*: titania nanoparticles, anatase, rutile, sedimentation, suspension, spectrophotometry.*

Введение

Изучение коллоидных свойств наночастиц является важным в контексте применения наночастиц в виде суспензий [1] и разработки методов «мокрого» анализа [2]. Литературный обзор показал, что поведение наночастиц в дисперсионной среде зависит от свойств самих частиц (размера, формы, концентрации) [3], а также от pH и состава среды [4].

Например, для наночастиц анатаза с размером 15 нм размер агрегатов в воде при pH 3, 6 и 9 составил 52, 14000, 57 нм, а дзета-потенциал +40, +5 и –40 мВ, соответственно [5]. Для наночастиц с составом 81 % анатаза и 19 % рутила заряд был +20, –10 и –40 мВ, соответственно, при pH 4, 7 и 9 в 1 М NaCl [6]. Для наночастиц рутила (50 нм) при pH 5, 7 и 9 дзета-потенциал составил +31, +10 и –9 мВ в воде, соответственно [7]). Среди полученных результатов отсутствуют данные по влиянию pH на осаждение наночастиц TiO_2, и тем более сложно прогнозировать, будет ли отличаться поведение в зависимости от модификации TiO_2. Целью данной работы было определить влияние pH среды на седиментационные свойства наночастиц TiO_2 разной модификации.

Экспериментальная часть

В работе использовали наночастицы TiO_2 в виде анатаза (NanoAmor Ltd., США) и рутила (Plasmatherm, Russia) со средним размером частиц 18 ± 19 нм и 83 ± 90 нм, соответственно.

Готовили суспензии с концентрацией частиц 100 мг/л на основе 10 мМ раствора NaCl, приготовленного на дистиллированной воде (дистиллятор ДЭ-4, Медико, Россия, pH = 6,2). Для взвешивания использовали весы AND GR-202 (A&D Co. LTD, Япония, точность ± 0,0001 г).

Приготовленные в пластиковых баночках (объем 50 мл) суспензии подвергали титрованию 0,1 М растворами HNO_3 и NaOH до получения pH 3, 7 и 11. Все суспензии подвергали УЗ обработке в ODA-LQ40 ванне (Одасервис, Россия, объем воды 1 л, мощность

120 Вт) в течение 30 мин. После обработки суспензии встряхивали и из верхнего объема отбирали 2 мл для седиментационного анализа.

Далее в течение 180 мин измеряли коэффициент светопропускания (T, %) суспензии в стеклянной цилиндрической кювете (∅12 мм) на спектрофотометре PD-303 (Apel, Япония) при 430 нм. За эталон брали дистиллированную воду (T = 100%). Затем рассчитывали оптическое поглощение A и остаточную концентрацию частиц в системе C/C_0 по формулам:

$$A = -\lg\frac{T}{100} \quad (1)$$

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0}, \quad (2)$$

где A – оптическое поглощение в момент времени t, A_0 –оптическое поглощение при t = 0 мин, C – концентрация в момент времени t, уд. ед., C_0 – начальная концентрация (C_0 = 1 уд. ед).

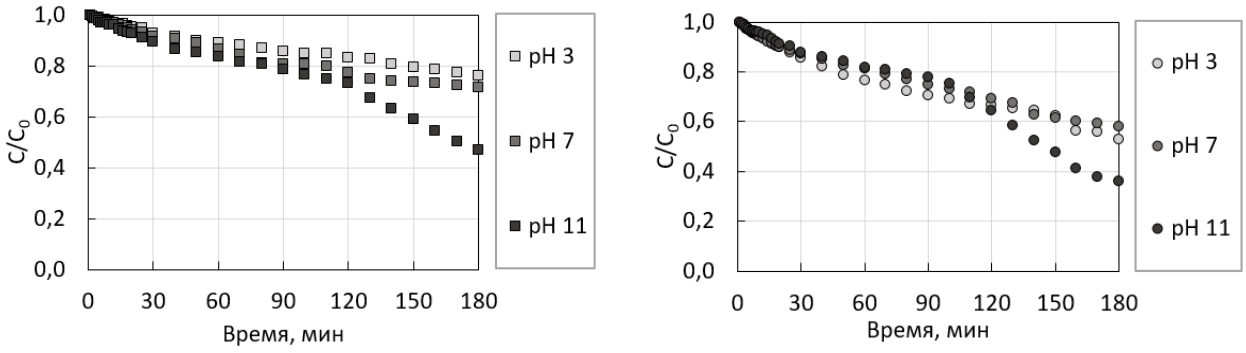
Для определения константы скорости седиментации и остаточной концентрации частиц использовали полуэмпирическую модель первого порядка [8]:

$$\frac{C}{C_0} = \left(1 - \frac{C_{res}}{C_0}\right) e^{-k_{sed} \cdot t} + \frac{C_{res}}{C_0}, \quad (3)$$

где t – время седиментации, мин; k_{sed} – константа скорости седиментации, мин$^{-1}$; C_{res}/C_0 – удельная концентрация неосевших частиц за бесконечное время.

Результаты

Результаты показали, что наночастицы в суспензиях подвергались осаждению. При этом pH не оказало влияния на режим осаждения в течение 120 минут. При более длительном отстаивании при pH = 11 образуются наименее стабильные системы независимо от состава наночастиц. Например, через 180 минут в суспензии концентрация частиц при pH 3, 7 и 11 составила 76, 72, 47 % для наночастиц анатаза (рис. 1, а) и 53, 58, 36 % – для рутила (рис. 1, б). При pH ≤ 7 величина pH слабо влияет на седиментацию: например, через 180 минут C/C_0 составила 74 ± 2 и 58 ± 2 % для анатаза и рутила, соответственно. Кривые хорошо описывались кинетическим уравнением первого порядка ($R^2 > 0,9$).



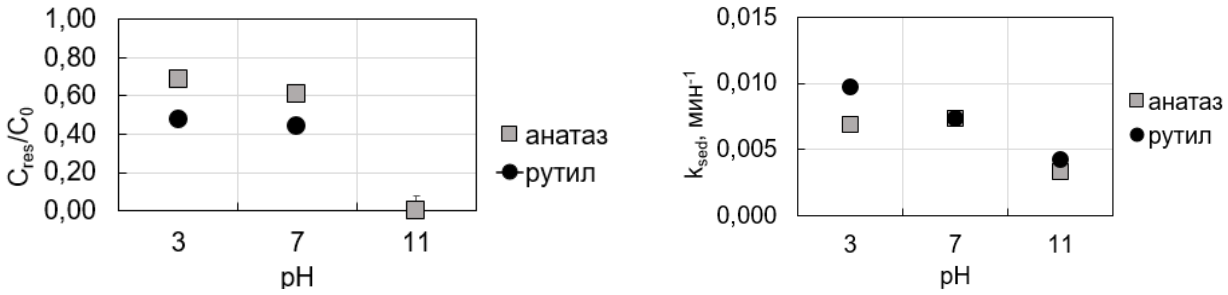
а *б*

Рис. 1. Седиментационные кривые в суспензиях наночастиц анатаза (а) и рутила (б) при разном pH после предварительной 30 мин УЗ обработки. Однократный эксперимент

Полученные выводы подтверждаются расчетами: при pH = 11 в суспензии не останется взвешенных частиц: так, для рутила C_{res}/C_0 составила 48, 44 и 0 %, соответственно, при pH 3, 7 и 11 (рис. 2, а). Несмотря на это, константа скорости в щелочной среде тоже минимальная. Низкие значения k_{sed} свидетельствуют обычно о низкой скорости осаждения, но также могут говорить об образовании крупных агрегатов, как показано на примере наночастиц CuO.

Сравнительных анализ данных для анатаза и рутила показал, что состав слабо влияет на параметры осаждения, хотя при pH ≤ 7 суспензии с наночастицами анатаза более устойчивы.

Например, при pH = 3 величина C_{res}/C_0 составила 68 и 48 %, соответственно, для анатаза и рутила (рис. 2, а). Константа скорости отличается только при pH = 3 (0,0069 и 0,0097 мин$^{-1}$ для анатаза и рутила, соответственно (рис. 2, б). В нейтральной и щелочной средах величина k_{sed} мало отличается.



а *б*

Рис. 2. Влияние pH на остаточную концентрацию C_{res}/C_0 (а), константу скорости осаждения (k_{sed}, мин$^{-1}$) (б) наночастиц. Однократный эксперимент

Заключение

Таким образом, наночастицы анатаза и рутила со средним размером 18 и 83 нм, соответственно, подвергаются осаждению в 10 мМ NaCl. Для обеих фаз TiO_2 самые стабильные суспензии получаются при pH = 3, а самые нестабильные – при pH = 11. В кислой среде наночастицы анатаза осаждаются медленнее, чем частицы рутила, а при остальных pH на константу скорости pH не влияет.

Список литературы

1. Salou S., Cirtiu, C. M., Larivière, D., Fleury, N. Assessment of strategies for the formation of stable suspensions of titanium dioxide nanoparticles in aqueous media suitable for the analysis of biological fluids // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2020. – Vol. 412 (7). – P. 1469–1481.

2. Jia Z., Li, J., Gao, L., Yang, D., Kanaev, A. Dynamic light scattering: a powerful tool for in situ nanoparticle sizing // Colloids and Interfaces. – 2023. – Vol. 7 (1). – P. 15.

3. Horst A.M., Ji Z., Holden P.A. Nanoparticle dispersion in environmentally relevant culture media: a TiO_2 case study and considerations for a general approach // Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – Vol. 14 (8). – P. 1014.

4. Cupi D., Hartmann N. B., Baun A. Influence of pH and media composition on suspension stability of silver, zinc oxide, and titanium dioxide nanoparticles and immobilization of Daphnia magna under guideline testing conditions // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2016. – Vol. 127. – P. 144–152.

5. Loosli F., Le Coustumer P., Stoll S. TiO_2 nanoparticles aggregation and disaggregation in presence of alginate and Suwannee River humic acids. pH and concentration effects on nanoparticle Stability // Water Research. – 2013. – Vol. 47. – P. 6052–6063.

6. Thio B.J.R., Zhou D., Keller A.A. Influence of natural organic matter on the aggregation and deposition of titanium dioxide nanoparticles // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 189 (1–2). – P. 556–563.

7. Turley R.S., Benavides R., Hernández-Viezcas J.Á., Gardea-Torresdey J.L. Insights on ligand interactions with titanium dioxide nanoparticles via dynamic light scattering and electrophoretic light scattering // Microchemical Journal. – 2018. – Vol. 139. – P. 333–338.

8. Qiu Y., Mu Z., Wang N., Wang X., Xu M., Li H. The aggregation and sedimentation of two different sized copper oxide nanoparticles in soil solutions: Dependence on pH and dissolved organic matter // Science of the Total Environment. – 2020. – Vol. 731. – P. 139215.

УДК 666.3.017

Трещиностойкость и характер абразивного изнашивания композитов TiB_2–ZrB_2–SiC–*h*-BN

М.П. Лукьянец, И.А. Фотин, А.С. Буяков
Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.П. Буякова
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: mpv97@ispms.ru

Fracture toughness and abrasive wear behavior of TiB_2–ZrB_2–SiC–*h*-BN composites

M.P. Lukyanets, I.A. Fotin, A.S. Buyakov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.P. Buyakova
Institute for Physics of Strength and Material Science, Russia, Tomsk, Academic str. 2/4, 63405
E-mail: mpv97@ispms.ru

Abstract. *The study focuses on the investigation of the effect of hexagonal boron nitride h-BN on the fracture toughness and abrasive wear behavior of TiB_2-ZrB_2-SiC composites. By adding of 5 vol. % h-BN to the TiB_2-ZrB_2-SiC matrix, the best fracture toughness was achieved, which decreased with an increase in h-BN content up to 7 vol. %. The abrasive wear process in these composites occurs through the mechanism of dry erosion. The composite without h-BN showed the highest resistance to abrasion wear, with a value of 0.3 % observed. However, the addition of low-modulus h-BN inclusions to the TiB_2-ZrB_2-SiC ceramic matrix affects the intensity of abrasive wear. For samples with 3 %, 5 %, and 7 % volume content of h-BN, volume loss increased by 23 %, 194 %, and 294 %, respectively.*

Key words*: Boride ceramics, fracture toughness, abrasive wear, hexagonal boron nitride*

Введение

Ключевым фактором, влияющим на эксплуатационные характеристики деталей в экстремальных условиях эксплуатации, является оптимальный выбор материалов с требуемым набором свойств. Для условий абразивного изнашивания предпочтительнее использовать керамические материалы ввиду их более высокой твердости, прочности, эрозионной стойкости. Керамика может использоваться в качестве подшипников, уплотнительных колец и защитных клапанов [1].

Известно, что абразивное изнашивание керамик происходит за счет образования микротрещин под ударным воздействием частиц абразива. Развитие этих микротрещин постепенно приводит к откалыванию частиц с изнашиваемой поверхности и их последующему уносу. Вместе с тем, существует механизм Кука-Гордона [2], который реализуется при заметной разнице в прочности керамической матрицы и прочности интерфейса матрицы-включения или разнице в модулях упругости матрицы и включений. Ранее в работе [3] было показано, что введение гексагонального нитрида бора (*h*-BN) в высокомодульную матрицу ZrO_2 приводит к заметному увеличению трещиностойкости композитов. Введение *h*-BN в керамическую матрицу также может повлиять и на трибологические характеристики материалов. Известно, что *h*-BN обладает слоистой атомной структурой и сравнительно слабыми межатомными связями, что позволяет использовать *h*-BN в качестве твердой смазки [4]. Однако, в литературе крайне мало исследований, направленных на изучение влияния *h*-BN на характер абразивного изнашивания керамических материалов.

В данной работе исследуется влияние содержания *h*-BN на трещиностойкость K_{1C} и характер абразивного изнашивания керамических композитов системы TiB_2–ZrB_2–SiC.

Экспериментальная часть

В работе исследовались керамические композиты системы TiB_2–ZrB_2–SiC–*h*-BN, полученные методом горячего прессования порошковых смесей при температуре 1850 °C с изотермической выдержкой в течение 20 минут. Керамическая матрица исследуемых композитов состояла из TiB_2, ZrB_2, SiC, объемное соотношение которых сохранялось для всех композитов как 16:69:15. Содержание вводимых низкомодульных включений *h*-BN в высокомодульную матрицу составило 0, 3, 5 и 7 об. %. Для равномерного распределения компонентов в порошковых смесях использовался планетарный активатор АГО-2.

Трещиностойкость композитов определялась в соответствии со стандартом ASTM C1421, использовались образцы в форме балки с V-надрезом при трехточечном изгибе. Испытание композитов на стойкость к абразивному изнашиванию проводилось в соответствии со стандартом ASTM G65-04. Для испытаний использовали силикатный песок SiO_2 со средним размером 250 ± 50 мкм. Поскольку влажность абразива влияет на интенсивность износа, перед проведением испытания песок подвергался сушке при 100 °C в течение 1 часа. Размеры образцов и масса при абразивном изнашивании измерялась по мере прохождения вращающимся резиновым роликом дистанций, равных 1000, 2000, 3000 и 4309 метров. Величина потери объема рассчитывалась с учетом изменения диаметра резинового ролика.

Результаты

На рис. 1 представлены результаты испытаний по определению трещиностойкости и потери объема при абразивном изнашивании керамических композитов систем TiB_2–ZrB_2–SiC и TiB_2–ZrB_2–SiC–*h*-BN.

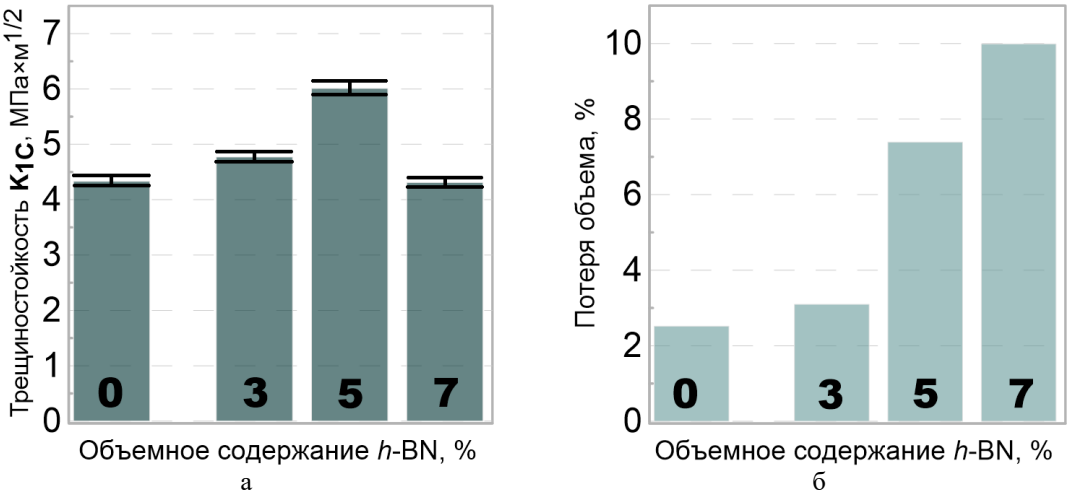


Рис. 1. Влияние содержания h-BN на эксплуатационные свойства исследуемых композитов TiB_2–ZrB_2–SiC: а) трещиностойкость K_{1C} и б) потеря объема

Обнаружено, что трещиностойкость исследуемых композитов повышается при введении до 5 об. % *h*-BN в керамическую матрицу TiB_2–ZrB_2–SiC. Дальнейшее увеличение содержания *h*-BN до 7 об. % приводит к снижению трещиностойкости. В то же время обнаружено, что по мере увеличения содержания низкомодульных включений *h*-BN в высокомодульной матрице TiB_2–ZrB_2–SiC увеличивается интенсивность потери объема при абразивном изнашивании исследуемых композитов, обладающих более высокой трещиностойкостью за счет бифуркации трещин на относительно слабых границах матрица-включения.

Анализ микроструктуры изношенных образцов показал, что изнашивание композитов происходит по типу сухой эрозии. На рис. 2 представлена микроструктура композита системы TiB_2–ZrB_2–SiC–*h*-BN после абразивного изнашивания. Видно, что в процессе изнашивания вблизи *h*-BN образуются огибающие его микротрещины. Очевидно, что увеличение потери

объема при изнашивании композитов TiB_2–ZrB_2–SiC–*h*-BN происходит за счет формирования и развития микротрещин на относительно слабых границах матрица-включения с последующим отрывом *h*-BN.

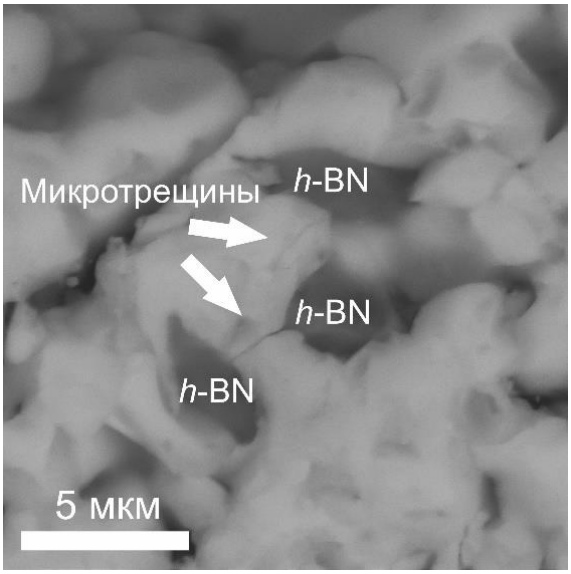


Рис. 2. РЭМ-изображение поперечной поверхности композита с включениями h-BN после абразивного изнашивания

Заключение

Обнаружено, что введение *h*-BN до 5 об. % в керамическую матрицу TiB_2–ZrB_2–SiC приводит к увеличению трещиностойкости K_{1C}. Показано, что по мере увеличения содержания низкомодульных включений *h*-BN в исследуемых композитах снижается стойкость к абразивному изнашиванию на 23, 194 и 294 % для образцов с 3, 5 и 7 об. % *h*-BN соответственно. Таким образом, наличие относительно слабых интерфейсов высокомодульная матрица TiB_2–ZrB_2–SiC – низкомодульные включения *h*-BN в исследуемых композитах TiB_2–ZrB_2–SiC–*h*-BN способствует повышению трещиностойкости K_{1C}, но в то же время влияет на характер изнашивания при абразивном воздействии частиц SiO_2 по сравнению с композитом системы TiB_2–ZrB_2–SiC.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Clark R.A., Goshe A.J., The use of Advanced Ceramic Materials in Oil and Gas Applications // In Advanced and Refractory Ceramics for Energy Conservation and Efficiency. – 2016. – P. 73–81.

2. Cook J., Gordon J.E., Evans C.C., Marsh D.M. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems // Proc. Roy. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. – 1964. – Vol. 282, № 1391. – P. 508–520.

3. Buyakov A.S., Mirovoy Y.A., Smolin A.Y., Buyakova S.P. Increasing fracture toughness of zirconia-based composites as a synergistic effect of the introducing different inclusions // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, № 8. – P. 10582–10589.

4. Перевислов С.Н. Структура, свойства и области применения графитоподобного гексагонального нитрида бора // Новые огнеупоры. – 2019. – № 6. – С. 35–40.

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

Композиционные материалы $Si_3N_4/Eu_xO_y/Fe$ для фотокаталитической деградации фармацевтических загрязнителей

В.М. Макарова, П.Е. Вашуркин
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Скворцова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: valerym.a.c@yandex.ru

$Si_3N_4/Eu_xO_y/Fe$ composite materials for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants

V.M. Makarova, P.E. Vashurkin
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. L.N. Skvortsova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: valerym.a.c@yandex.ru

Abstract. *Iron-containing metal-ceramic composites modified with europium oxide are advanced photocatalysts for oxidative pharmaceutical wastewater treatment. In the present study, photocatalytic activity of metal-ceramic composites during the degradation of pharmaceutical pollutants diclofenac (DCF) and ketoprofen (KTF) was evaluated. Optimal conditions for the degradation of DCF and KTF were found.*
Key words*: metal-ceramic composites, europium oxide, photocatalysis, pharmaceutical pollutants.*

Введение

Загрязнение водных сред фармацевтическими загрязнителями (ФЗ) представляет серьезную экологическую проблему. Передовые окислительные процессы являются перспективным методом для очистки воды и позволяют удалять широкий спектр загрязнителей. Данные процессы основаны на генерации частиц-окислителей ($HO^{\bullet}$, $O_2^{\bullet-}$ и др.), обладающих высокой реакционной способностью и способных неселективно разрушать сложные органические молекулы. Фотокатализ, как один из передовых процессов окисления, является экономичным и экологически безопасным способом удаления ФЗ из водных сред [1]. Редкоземельные элементы привлекают большое внимание в фотокатализе благодаря уникальной электронной структуре и оптическим свойствам, что позволяет использовать их в качестве модификаторов. Ранее установлена [2] высокая фотокаталитическая активность железокерамических композиций на основе Si_3N_4 в процессах деградации органических загрязнителей, обусловленная возможностью совмещения гетерогенного фотокатализа и гомогенной реакции Фентона: $Fe^{2+} + H_2O_2 + h\nu \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^-$.

Цель настоящей работы – окислительная деструкция фармацевтических загрязнителей диклофенака (DCF) и кетопрофена (KTF) в водных растворах с использованием металлокерамических композитов на основе Si_3N_4, модифицированных Eu_2O_3, в условиях УФ облучения в отсутствии и с добавкой H_2O_2.

Экспериментальная часть

Металлокерамические композиты получены методом автоволнового горения ферросилиция в атмосфере азота с различными добавками Eu_2O_3 (1, 3, 5, 7 мас. %). Предварительную механохимическую активацию исходных смесей проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице типа АПФ (ускорение 60g) в течение 5 мин. На стадии механической активации реагентов в результате интенсивной пластической деформации увеличивается площадь контакта, создается высокая концентрация

неравновесных дефектов, а также происходит равномерное перемешивание реагентов и изменение дисперсности структуры композитов.

Фазовый состав композитов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Оптические свойства материалов исследовали методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) на спектрофотометре Evolution 600 UV-Vis (Thermo Scientific, США), в качестве эталона измерения использовали MgO. Значения ширины запрещенной зоны композитов определяли по краю полосы поглощения в координатах $(F(R)\cdot E)^2 = f(h\nu)$, используя метод Тауца. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовали для идентификации валентного состояния европия в полученных композициях.

Сорбционную активность композитов по отношению к ФЗ определяли по методике: 100 мг композита помещали в стакан, заливали 10 мл раствора ФЗ и ставили на магнитную мешалку для перемешивания на 10 минут в отсутствии света. При проведении фотокаталитического эксперимента стакан располагали напротив источника ультрафиолетового излучения – ртутной лампы высокого давления типа ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Эксперимент проводился с учетом темновой стадии для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Для осуществления процесса Фентона в раствор вносили 0,1 мл H_2O_2 ($C_{H_2O_2}$ = 0,1 моль/л) и создавали кислую среду (pH = 3) путем добавления 0,1 М HCl. По истечении времени раствор отделяли от композита центрифугированием, остаточную концентрацию ФЗ определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия). Степень убыли ФЗ (R, %) вычисляли по формуле:

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где C_0 и C – начальная и остаточная концентрации ФЗ в растворе.

Результаты

Основные фазы полученных композитов – β-Si_3N_4 и α-Fe, также обнаружены продукты неполного сгорания ФС – силициды железа (Fe_xSi_y). Отдельно расположенные линии Eu_2O_3 отсутствуют на рентгенограммах. Детальное исследование полученных дифракционных профилей показало, что наблюдается некоторое изменение характеристических рефлексов Si_3N_4. Полученные данные указывают на образование в процессе синтеза между фазами Si_3N_4 и Eu_2O_3 твердого раствора на основе нитрида кремния. Согласно спектрам, полученным методом РФЭС, обнаружено, что европий находится в состоянии Eu^{3+} и Eu^{2+} в виде оксидов Eu_2O_3 и EuO. Образование EuO, вероятно, происходит в процессе синтеза при взаимодействии Eu_2O_3 с Si_3N_4.

На рис. 1, а представлены спектры поглощения полученных композитов, а также расчет ширины запрещенной зоны методом Тауца на примере композита № 3. Рассчитанные значения E_g (табл. 1) образцов составляют 2,56–2,85 эВ, при этом с увеличением добавки Eu_2O_3 от 1 мас. % к 7 мас. % происходит небольшое сужение ширины запрещенной зоны.

Результаты исследования фотокаталитической активности композиций к кетопрофену представлены в виде зависимостей степени деградации KTF (R, %) от времени (рис. 1, б). В отсутствие композита происходит частичное фоторазложение KTF, степень удаления загрязнителя достигает 25 % за 30 мин. В условиях гетерогенного фотокатализа с использованием композитов № 1 и № 4 наблюдается значительное повышение эффективности процесса деградации, при этом наибольшую эффективность показал композит № 4 с добавкой 7 мас. % Eu_2O_3.

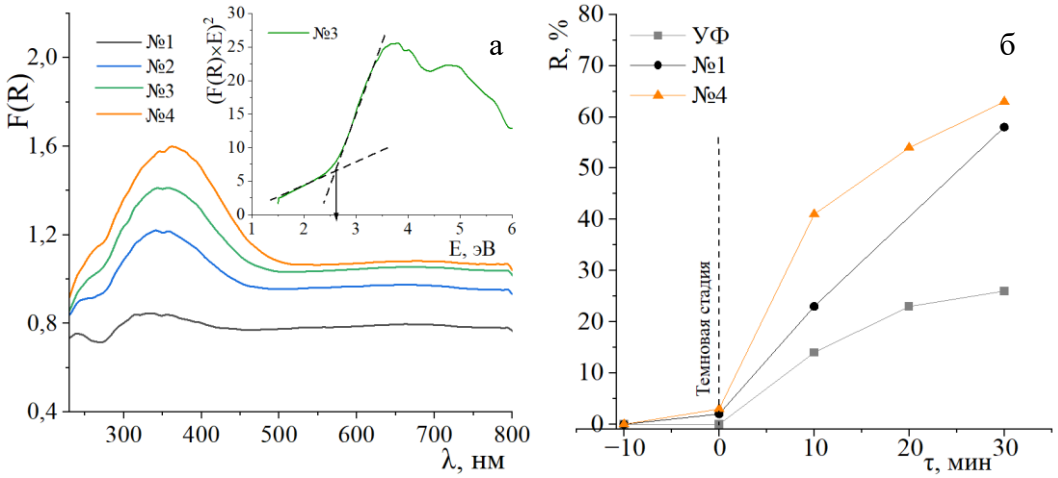


Рис. 1. Спектры поглощения композитов № 1–4 и пример определения ширины запрещенной зоны по методу Тауца для композита № 3 (а) и кинетические зависимости фотодеградации кетопрофена (б)

Результаты исследования адсорбционной и фотокаталитической активности композиций к DCF приведены в табл. 1. Для всех образцов наблюдается достаточно низкая адсорбция (R = 5–7%). В условиях гетерогенного фотокатализа (УФ) R не превышает 25–30 %. Внесение в раствор H_2O_2 и создание оптимального pH 3 для процесса Фентона приводит к образованию $HO^{\bullet}$ и значительному увеличению степени разложения DCF (68 %). Наибольшую эффективность в процессе деградации DCF показал образец № 3, что может быть связано с оптимальной композицией керамической матрицы для совмещения гетерогенного фотокатализа и процесса Фентона.

Таблица 1

Результаты расчета E_g исследуемых композитов *и степень деградаци (R, %) DCF* (C_{DCF} *= 25 мг/л,* V_{DCF}*= 10 мл,* $C_{H_2O_2}$*=1×10⁻³ моль/л,* m_{kt} *= 1×10⁻¹ г,* τ *= 10 мин,* $pH_{фентон}$ *= 3)*

Композит		№1	№2	№3	№4
Eu_2O_3, мас. %		1	3	5	7
E_g, эВ		2,85	2,60	2,60	2,56
R, %	Адсорбция	5	6	7	6
	УФ	25	29	29	30
	УФ/H_2O_2	64	57	68	63

Заключение

Композиционные материалы $Si_3N_4/Eu_xO_y/Fe$ являются перспективными фотокатализаторами для очистки воды от ФЗ (диклофенак, кетопрофен). В условиях гетерогенного фотокатализа достигнута высокая степень деградации KTF (63 %) с использованием композита № 4 (7 мас. % Eu_2O_3) за 30 мин. Установлено, что наибольшая степень окислительной деструкции DCF (68 %) достигается при совмещении процессов гетерогенного фотокатализа и процесса Фентона в присутствии композита № 3 (5 мас. % Eu_2O_3).

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки (FSWM-2025-0013).

Список литературы

1. Koe W.S., Lee J.W., Chong W.C. [et al.]. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane // Environ Sci Pollut Res. – 2020. – Vol. 27. – P. 2522–2565.

2. Skvortsova L.N., Bolgaru K. A, Kazantseva K. I. [et al.]. Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Pollutants Under UV and Visible Light Using Ironcontaining Metal-Ceramic Composites // Russian Physics Journal. – 2023. – Vol. 65, № 11. – P. 1947–1957.

УДК 54(063)+66(063)

Ресайклинг синтетических волокон и тканей химическим методом

Е.Э. Манапова
Научный руководитель: к.х.н. А.А. Троян
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eem20@tpu.ru

Recycling of synthetic fibers and fabrics by chemical method

E.E. Manapova
Scientific Supervisor: Ph.D. A.A. Troyan
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: eem20@tpu.ru

Abstract. *The article presents a method of chemical processing of synthetic fibers and fabrics, followed by the extraction of key products.*
Key words*:chemical processing, synthetic fibers and fabrics, polyester, dacron, PET.*

Введение

В последние годы на международной арене наблюдается возрастающая тревога из-за проблемы утилизации текстильных отходов. Одним из эффективных решений этой проблемы является переработка отходов. Процесс утилизации использованной одежды довольно сложен, так как включает в себя тщательную сортировку, разборку, стирку и дезинфекцию. В основном переработка заключается в передаче обработанных отходов в другие области, где они используются для создания менее дорогих товаров, которые часто не подлежат повторной переработке [1].

Основные методы переработки текстильных материалов включают механическую и химическую переработку.

Механические методы являются ключевыми в сфере вторичных материалов, так как они позволяют сохранить первоначальные характеристики волокон, что особенно важно для хлопка и шерсти. Кроме того, механические процессы, такие как резка и разволокнение, обеспечивают снижение количества отходов и содействуют получению вторичных волокон, применимых в различных областях.

Хотя переработка смешанных текстильных отходов с использованием механических методов имеет свои сложности, она все же возможна, но может оказаться источником нестабильного качества вторичной пряжи. Существенным фактором для достижения высококачественного результата является тщательная сортировка по цвету и составу исходного материала, будь то хлопок, шерсть или синтетика.

Химические способы переработки полимеров, используемых для производства волокон, заключаются в изменении их химического состава через модификацию или разрушение полимерной цепи, часто возвращая материалы к исходным мономерам. Эти процессы могут осуществляться как химическими реакциями, так и с применением биологических методов, например, с использованием ферментов. Полученные в результате переработки мономеры могут быть использованы для повторного синтеза полимеров или для других целей.

Значение переработки текстиля объясняется тем, что многие синтетические ткани, используемые в одежде, содержат микропластик. Ненадлежащая утилизация этих материалов приводит к загрязнению окружающей среды. Кроме того, переработка способствует снижению объема неперерабатываемых отходов на свалках и обеспечивает эффективное использование текстильных волокон в производстве вторичной переработки. Целью работы является исследование химической переработки текстильных волокон и

тканей, содержащих в составе полиэтилентерефталат (полиэстер, лавсан, синтепон, поликоттон).

Экспериментальная часть

В исследовании была использована технология переработки ПЭТ-волокон и тканей химическим методом с предварительной подготовкой механическим методом. В качестве химического метода был выбран щелочной гидролиз, который позволяет получить терефталевую кислоту и этиленгликоль, которые являются ценными сырьевыми компонентами, из которых можно получать другие высокоприбыльные соединения. Процесс щелочного гидролиза осуществляли в стальном автоклаве ARTI-500, снабженном магнитной мешалкой и нагревательным элементом. К образцу ткани, которую предварительно разрезали на кусочки размером 4*4 мм, добавляли 10 %-ный водный раствор гидроксида натрия. Для определения времени 100 %-ной деструкции полиэстера изменяли время процесса от 15 минут до 1,5 часа при постоянной температуре процесса 170 °C, обеспечивающей небольшое избыточное давление в пределах давления насыщенного водяного пара.

В результате гидролиза в случае переработки лавсана образовывались растворимые в воде натрия терефталат и этиленгликоль. По окончании реакции непрореагировавшее волокно отделяли от реакционной смеси фильтрованием, сушили до постоянной массы и определяли степень деструкции полиэстера. С помощью концентрированной соляной кислоты подкисляли раствор после фильтрования для выделения терефталевой кислоты, которую отделяли вакуумным фильтрованием Этиленгликоль выделяется из дистиллята с помощью вакуумной отгонки.

Также в ходе исследования была определена возможность переработки ткани, состоящей из хлопковых и синтетических (полиэстеровых) волокон – поликотонна (рис. 1). В качестве объекта переработки был выбран лабораторный халат, выведенный из эксплуатации. Методика переработки была аналогична методике переработки синтепона и лавсана. После проведения гидролиза выделяли хлопок из реакционной смеси фильтрованием.

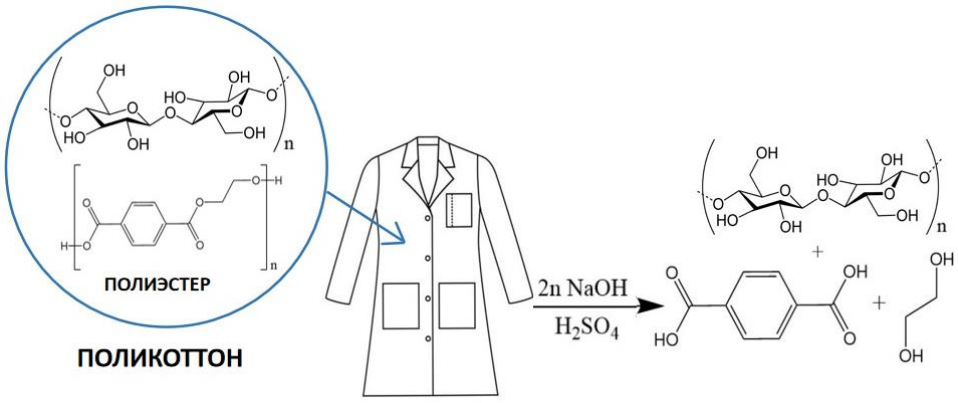


Рис. 1. Схема реакции переработки поликотонна

Результаты

Идентификацию полученной терефталевой кислоты (ТФК) осуществляли с помощью ИК-спектроскопии. В полученном спектре наблюдаются характерные полосы поглощения, соответствующие: валентным колебаниям связи –C = O (1682 $см^{-1}$), колебаниям ароматического кольца (1502–1588 $см^{-1}$), валентным колебаниям связи = C–H (3004 $см^{-1}$).

На основании полученных результатов были построены зависимости степени деструкции ПЭТ-волокна и выхода ТФК (рис. 2) от времени переработки.

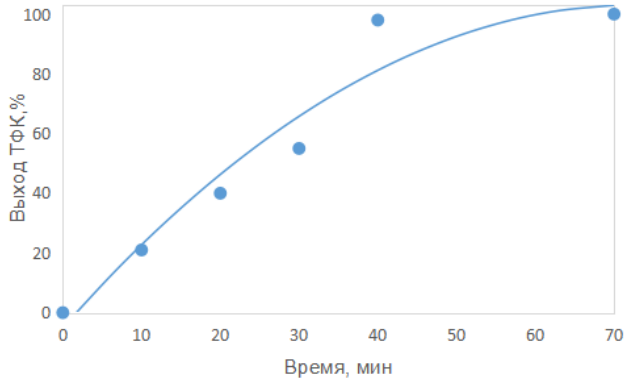


Рис. 2. Зависимость выхода ТФК от времени переработки

В ходе исследования процесса химической переработки волокон из полиэтилентерефталата удалось добиться сокращения времени протекания процесса с 24 часов (при атмосферном давлении) до 40 минут (при давлении примерно 1 МПа), что позволяет минимизировать экономические затраты на процесс химической переработки ПЭТ-волокна. В то время как переработка сырья, предварительно не прошедшего стадию механической переработки, занимает почти в 2 раза больше времени. Кроме того, удалось достичь полной деградации перерабатываемого вещества и соответственно максимального выхода терефталевой кислоты равному 99 % на загруженное сырье. Благодаря полученным зависимостям было определено оптимальное время протекания процесса, которое составляет 40 минут. При переработке смесевой ткани время полной деградации полиэфирных волокон, входящих в состав ткани составило 30 минут, выход ТФК составил 99 % в расчете на массу ПЭТ-волокна, содержащегося в ткани. Масса выделенного хлопка соответствовала заявленной в составе ткани.

Заключение

На основании проведенного исследования можно сделать вывод о высокой эффективности процесса химической переработки волокон из полиэтилентерефталата (ПЭТ) для получения терефталевой кислоты (ТФК). Использование ИК-спектроскопии подтвердило идентификацию ТФК, что подтверждает чистоту полученного продукта. Существенное сокращение времени переработки с 24 часов до 40 минут при повышенном давлении позволяет значительно снизить экономические затраты на переработку, улучшая общую экономическую целесообразность процесса.

Кроме того, полная деградация ПЭТ-волокон и высокий выход ТФК, достигающий 99 %, подчеркивают эффективность предложенной технологии. Оптимальное время переработки, установленное в 40 минут, может служить отправной точкой для дальнейших разработок и улучшений в области химической переработки ПЭТ. Кроме того, положительные результаты переработки смесевой ткани подтверждают универсальность метода, что может быть использовано в промышленных масштабах для эффективного обращения с отходами текстильной продукции. Полученные данные открывают перспективы для дальнейшего изучения и внедрения данной технологии в практическое применение.

Список литературы

1. Клинков А.С., Соколов М.В., Беляев П.С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учебное пособие. – Тамбов : Тамбовский государственный технический университет, 2005. – 80 с.

УДК 666.3-127.7

Механические параметры и биосовместимость композитов Al_2O_3–$BaTiO_3$

И.А. Мартемьянова[1], И.А. Фотин[2], Е.И. Сенькина[2]
Научный руководитель: доцент, А.С. Буяков
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г. Томск, пр-т Академический, д. 2/4, 634055
Email: iag25@tpu.ru

Mechanical properties and biocompatibility of Al_2O_3–$BaTiO_3$ composites

I.A. Martemyanova[1], I.A. Fotin[2], E.I. Senkina[2]
Scientific Supervisor: Assoc. Prof. A.S. Buyakov
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30 Lenin str., 634050
[2]Institute of strength physics and materials science SB RAS, Russia, Tomsk, 2/4 Academichesky pr., 634055,
Email: iag25@tpu.ru

Abstract: *This study investigates the impact of barium titanate ($BaTiO_3$) on the mechanical properties and biocompatibility of alumina (Al_2O_3)-based ceramics intended for bone defect repair. The composite material comprising 97 % Al_2O_3 and 3 % $BaTiO_3$ exhibited optimal performance, demonstrating a 3.6-fold increase in diametral compression strength, a 4.8-fold increase in flexural strength, and a 4.9-fold increase in fracture toughness compared to pure Al_2O_3. Furthermore, the addition of $BaTiO_3$ up to 5 % did not compromise the adhesion and proliferation of 3T3 mouse fibroblasts, thereby supporting the material's potential for applications in osteoprosthetics.*

Key words: *alumina, barium titanate, biocompatibility, mechanical properties, osteoprosthetics.*

Введение

Проблема замещения костных дефектов является актуальной задачей современной реконструктивной медицины. Поиск новых материалов, обладающих биологической, биомеханической и структурной совместимостью, является ключевым направлением в развитии остеопротезирования [1]. Материал для замещения костной ткани должен быть биоинертным, не вызывать воспалительных реакций и отторжения, иметь механические свойства, близкие к костной ткани.

Оксид алюминия (Al_2O_3) обладает надлежащей биологической инертностью и высокой прочностью, однако высокая хрупкость керамик ограничивает применение Al_2O_3 в качестве материала для остеопротезирования [2]. Титанат бария ($BaTiO_3$) — это пьезоэлектрический материал. Переключение доменов под воздействием внешних механических напряжений способно привести к возникновению внутренних микронапряжений, в свою очередь, способных оказать влияние на распространяющуюся в хрупкой матрице трещину [3].

Целью настоящего исследования является изучение влияния $BaTiO_3$ на механические параметры керамического композита на основе Al_2O_3.

Экспериментальная часть

Для проведения исследования были подготовлены смеси Al_2O_3 и $BaTiO_3$ с содержанием последнего 1, 3, 5 и 10 об. %. Образцы керамик были получены методом холодного одноосного прессования смесей керамических порошков и последующего спекания при температуре 1400 °C в воздушной печи.

Осуществлена оценка механических характеристик керамических композитов на основе Al_2O_3, включая определение предела прочности при трехточечном изгибе, измерение трещиностойкости методом трехточечного изгиба с предварительно нанесенным V-образным

надрезом, а также определение предела прочности при радиальном сжатии. Осуществлена оценка влияния состава на жизнеспособность фибробластов в условиях *in vitro*.

Результаты

Анализ гистограммы размера зерен, оксида алюминия и титаната бария, представленный на рис. 1, позволил оценить средний размер частиц в матрице, средний размер включений оксида алюминия равен 2,11 мкм, а титаната бария – 1,19 мкм.

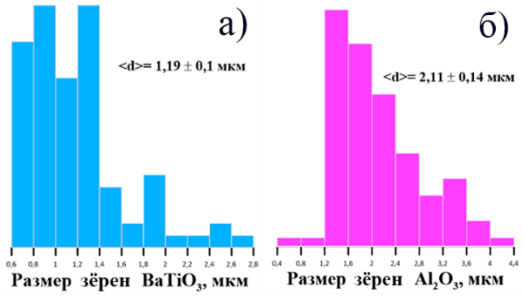


Рис. 1. Гистограммы размеров зерен в композите: размер зёрен титаната бария (а); размер зёрен оксида алюминия (б)

Результаты исследования показали, что добавление $BaTiO_3$ существенно влияет на прочность керамики Al_2O_3. Наилучшие показатели достигнуты при 3% $BaTiO_3$, что увеличило прочность при радиальном сжатии в 3,6 раза, а при трехточечном изгибе — в 4,8 раза по сравнению с чистым Al_2O_3 (рис. 2).

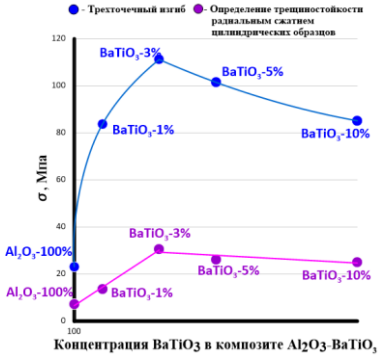


Рис. 2. Зависимость прочности при радиальном сжатии и зависимость прочности при трехточечном изгибе исследуемых керамик от содержания $BaTiO_3$

Результаты определения трещиностойкости, представленные на рис. 3, свидетельствуют о положительном влиянии включения титаната бария на повышение трещиностойкости керамических образцов, изготовленных на основе оксида алюминия. Установлено, что наибольший прирост трещиностойкости достигается при концентрации $BaTiO_3$ 3%.

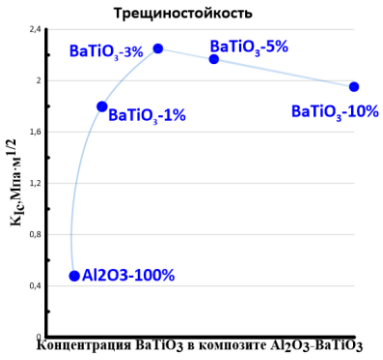


Рис. 3. Зависимость трещиностойкости исследуемых керамик от содержания $BaTiO_3$

МТТ-тест показал (рис. 4), что на первых сутках культивирования жизнеспособность фибробластов на образцах Al_2O_3 с содержанием $BaTiO_3$ до 5 % отличалась от контроля не более чем на 15 %. При содержании $BaTiO_3$ 10 % (Al_2O_3/90) жизнеспособность снижалась на 70 %.

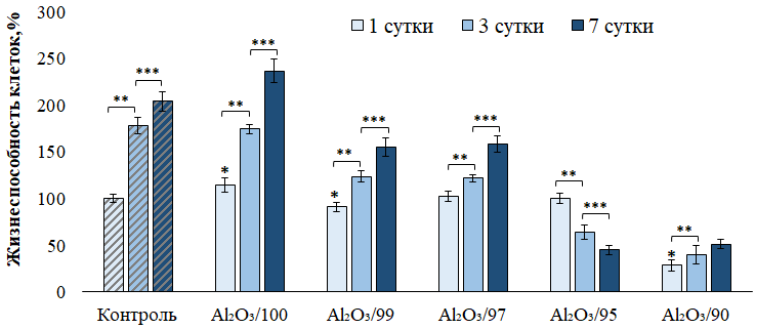


Рис. 4. Жизнеспособность клеток на керамических скаффолдах
** – стат. Значимые различия при p < 0,01 по сравнению с контрольной группой на 1 сутки;*
*** – стат. Значимые различия при p < 0,01 по сравнению с исследуемой группой на 3 сутки;*
**** – стат. Значимые различия при p < 0,01 по сравнению с исследуемой группой на 7 сутки.*
Достоверность разницы оптической плотности клеток в опытных лунках по сравнению с контрольными определяли по U-критерию Манна-Уитни, достоверное различие принято при p < 0,01.

Из результатов исследования биологической совместимости композитов можно сделать вывод о том, что добавление $BaTiO_3$ к Al_2O_3 в пределах до 5 % практически не влияет на адгезивные свойства фибробластов мыши линии 3T3, материалы не обладают токсикологическим действием.

Заключение

Проведенные исследования композиционных материалов Al_2O_3-$BaTiO_3$ выявили, что введение 3 мас. % $BaTiO_3$ в матрицу Al_2O_3 приводит к существенному улучшению механических свойств, включая прочность при радиальном сжатии, предел прочности при трехточечном изгибе и трещиностойкость. Анализ цитотоксичности показал, что концентрации $BaTiO_3$ до 5 мас. % не оказывают значимого негативного воздействия на жизнеспособность фибробластов, что позволяет предположить потенциальную биосовместимость разработанного материала. На основании полученных данных можно заключить, что композит на основе Al_2O_3 с 3 мас. % $BaTiO_3$ является перспективным материалом для применения в области остеопротезирования, благодаря сочетанию улучшенных механических свойств и биосовместимости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Кирпичев И.В., Маслов Л.Б., Коровин Д.И. Актуальные междисциплинарные проблемы применения современных пористых имплантатов для замещения костных дефектов // Современные проблемы науки и образования. – 2016. – Т. 1, № 2.

2. Красницкий С.А., Шейнерман А.Г., Гуткин М.Ю. Высокотемпературное разрушение керамических материалов на основе Al_2O_3 // Актуальные проблемы прочности. Сборник тезисов LXVII Международной конференции. – Екатеринбург. – 2024. – С. 42–44.

3. Кириллов В.И., Марков А.О. Процесс и критерий разрушения пьезокерамических преобразователей // Гидроакустика. – 2015. – № 23. – С. 9–19.

УДК: 621.763

Фазовый состав и структура композиционных СВС-материалов, полученных с использованием отходов пластика, алюминия, а также порошка титана

А.Е. Матвеев, Н.С. Пичугин, В.Р. Бахмат
Томский научный центр СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, д. 10/4, 634055
E-mail: alekey.9595@mail.ru

Phase composition and structure of composite SHS materials obtained using plastic waste, aluminum, and titanium powder

A.E. Matveev, N.S. Pichugin, V.R. Bakhmat
Tomsk Scientific Center of the SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 10/4, 634055
E-mail: alekey.9595@mail.ru

Abstract. *The paper presents the results of a study of the phase composition and structure of composite materials obtained by self-propagating high-temperature synthesis using plastic waste, aluminum, and titanium powder. It is shown that there is a fundamental possibility of obtaining ceramic materials using secondary raw materials. SHS composites consist of an aluminum matrix and the MAX phase Ti_2AlC, inside which ceramic particles of titanium carbide and aluminum oxide are distributed.*

Key words*: Waste, plastic, aluminum, composites, phase composition, structure*

Введение

Широко известно, что накопление пластиковых отходов является мировой проблемой. Согласно отчету 2023 г. их доля в РФ составила 80 % . Для улучшения экологической ситуации Правительством РФ применяются различные меры контроля обращения с отходами, а также меры поддержки развития отраслей по их переработке. Традиционным и широко применяемым методом переработки пластиковых отходов является рециклинг. Однако, стоит отметить, что этот метод обладает рядом существенных недостатков: не все пластиковые отходы перерабатываются, необходимы этапы разделения и сортировки, а также мытье с использованием химических средств. Все эти этапы приводят к более высоким затратам на утилизацию отходов и производство вторичных ресурсов по сравнению с первичными материалами, полученными из продуктов нефтепереработки [1]. Возникает потребность в расширении возможностей переработки вторичного сырья, а также использования полученных продуктов в отраслях отечественной промышленности. С другой стороны, одним из основных экологических требований к транспортной промышленности является сокращение выбросов вредных газов в процессе потребления топлива [2, 3]. Сокращение выбросов можно достичь путем снижения массы конструкции. В этом случае особое внимание ученных направлено на разработку металломатричных композитов, состоящих из металлической/интерметаллической матрицы и керамических частиц [4]. Дисперсионное упрочнение матричного материала керамическими частицами приводит к повышению физико-механических свойств композита: твердость, износостойкость, прочность и др. Использование композиционных материалов позволит снизить массу транспортной конструкции при сохранении требуемых физико механических свойств. На сегодняшний день композиционные металоматричные материалы широко применяются на крупных автомобильных концернах: Toyota, Millennium Materiuals Inc., GMC (подразделение General Motors), Chevrolet, Ford, Lotus Cars, Honds [5, 6]. Вышеизложенное обуславливает цель настоящей работы – исследование фазового состава и структуры композиционных материалов, полученных методом самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза с применением отходов пластика и алюминия, а также порошка титана.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов были использованы: пластиковые отходы типа полиэтилентерефтолат (PET, $C_{10}H_8O_4$), алюминиевые отходы (банки, фольга), а также порошок титана ПТХ-1. Отходы из пластика и алюминия измельчались в дробилке DSNL-400 до стружки 1 мм. Далее пластиковые отходы смешивались с порошком титана в соотношении: 66,7 масс. % PET + 33,3 масс. % Ti. Далее к полученной смеси добавляли 20 масс. % алюминиевой стружки. Полученная смесь помещалась в стальной контейнер вместе со стальными шарами. Соотношение массы стальных шаров к смеси составило 10 к 1. Для исключения процессов окисления алюминиевого компонента из контейнера откачивался воздух и закачивался инертный газ (аргон). Продолжительность перемешивания составила 10 часов. Далее, механически обработанная смесь засыпалась в цилиндрический стакан из целлюлозной бумаги, уплотнялась и размещалась на стойке внутри СВС-реактора. Емкость реактора вакуумировалась и заполнялась аргоном до давления 5 атм. Реакция синтеза осуществлялась путем нагрева верхнего основания молибденовой спиралью. После синтеза из реактора откачивались побочные газы, а полученные продукты измельчались в ступке.

Фазовый состав продуктов синтеза исследовался на дифрактометре Shimadzu XRD-6000, оснащенном Ni-фильтром, с использованием излучения CuKa. Для идентификации фазы использовалась база данных порошковой дифракции (PDF-4) Международного центра дифракционных данных. Структура продуктов синтеза исследовалась при помощи сканирующей электронной микроскопии Tescan MIRA 3 FEG-SEM в сочетании с детектором Ultim Max 40 EDX для проведения микроанализа элементов. Размер частиц структурных элементов определялся на СЭМ-изображениях с использованием секущего метода.

Результаты

В табл. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа СВС-продуктов, полученных из смеси Ti-PET-Al. Установлено, что продукты синтеза содержат керамические фазы карбида титана и оксида алюминия, металлический алюминий, а также MAX-фазу Ti_2AlC.

Таблица 1

Рентгенофазовый анализ СВС-продуктов, полученных из смеси Ti-PET-Al

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %
TiC	62	a = 4,3213
Al_2O_3	10	a = 4,8596 c = 12,7913
Ti_2AlC	12	a = 3,4336 c = 25,0641
Al	16	a = 4,1215

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения структуры СВС-продуктов. Согласно результатам рентгенофазового анализа, а также элементного анализа локальных областей структуры установлено, что СВС-композиты состоят из керамических частиц карбида титана и оксида алюминия. Размер этих частиц не превышает 2 мкм. При этом керамические частицы распределены в матрице, которая состоит из металлического алюминия и областей MAX-фазы Ti_2AlC. Стоит отметить, что уникальные MAX-фазы обладают необычным сочетанием химических, физических, электрических и механических свойств, демонстрируя как металлические, так и керамические характеристики в различных условиях. Предполагается, что области MAX-фазы Ti_2AlC расположены на границе между частицами

карбида титана и алюминиевой матрицы. Таким образом, полученные СВС-материалы представляют относительно новый класс «гибридных композитов» и могут обладать более высокими физико-механическими свойствами относительно их моноармированных аналогов.

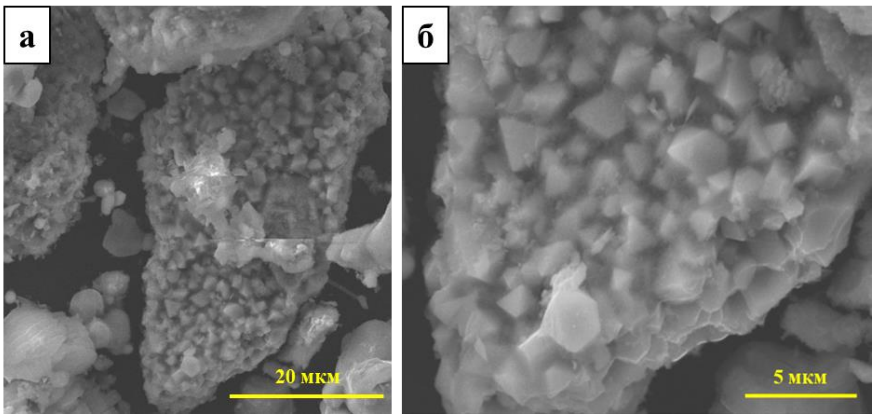


Рис. 1. РЭМ-изображения структуры СВС-продуктов, полученных из смеси Ti-PET-Al, при увеличении: а) ×4000, б) ×14000

Заключение

В работе представлены результаты исследования фазового состава и структуры композиционных материалов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с применением отходов пластика, алюминия, а также порошка титана. Показано, что существует принципиальная возможность получения керамических материалов с использованием вторичного сырья. СВС-композиты состоят из матрицы алюминия и MAX-фазы Ti_2AlC, внутри которой распределены керамические частицы карбида титана и оксида алюминия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00477, https://rscf.ru/project/25-29-00477/

Список литературы

1. Hopewell J., Dvorak R., Kosior E. Plastics recycling: challenges and opportunities // Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences. – 2009. – Vol. 364, № 1526. – P. 211–2126.

2. Designs Liquid Rocket Engine Injector with 3D Systems // 3D SYSTEMS: сайт. – 2025. – URL: https: // www.3dsystems.com.

3. Joost W.J. Reducing vehicle weight and improving US energy efficiency using integrated computational materials engineering // Jom. – 2012. – Vol. 64. – P. 1032–1038.

4. Cho S. et. al. Enhancing high-temperature properties of stainless steel composite with titanium carbide reinforcement: a study on coefficient of thermal expansion, thermal conductivity, and strength // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 25. – P. 7241–7253.

5. Takashi S. The automotive application of discontinuously reinforced TiB-Ti composites // Jom. – 2004. – Vol. 56. – P. 33-36.

6. Chang I., Zhao Y. Advances in powder metallurgy: properties, processing and applications. – Cambridge : Woodhead Publishing at Elsevier, 2013. – 624 p.

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

Окислительная деградация органических загрязнителей с применением полупроводниковых фотокатализаторов на керамической основе

М.Е. Матвеева, Т.В. Татаринова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Скворцова
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
Email: mariamatveeva526@gmail.com

Oxidative degradation of organic pollutants using ceramic-based semiconductor photocatalysts

M.E. Matveeva, T.V. Tatarinova
Scientific Supervisor: Assoc, Prof., Ph.D., L.N. Skvortsova
Tomsk State University, Russia, Lenin str., 36, 634050
Email: mariamatveeva526@gmail.com

Abstract. *In this work oxidative degradation of organic pollutants were conducted using advanced oxidation processes (AOPs). For degradation were used metal-ceramic composites. Optimal conditions for the degradation of phenol and acetone were found.*
Key words: *advanced oxidation processes (AOPs), phenol, acetone, metal-ceramic composites.*

Введение

Вследствие роста химической промышленности и широкого применения лекарственных препаратов огромное количество органических загрязнителей (ОЗ) попадает в окружающую среду. В качестве решения этой проблемы могут быть применены передовые окислительные процессы (AOPs). В этой связи большое внимание уделяется процессам гетерогенного и гомогенного фотокатализа, озонирования, а также их комбинированного действия.

Большой интерес в фотокатализе представляют Fe-содержащие материалы как экономически и экологически более привлекательные, особенно в совмещенном гомогенно-гетерогенном процессе. Установлена [1] высокая фотокаталитическая активность железокерамических композитов на основе нитрида кремния в процессах деградации ОЗ.

Нитрид кремния (Si_3N_4) является керамическим широкозонным полупроводником (Eg 4–5 эВ) и в последнее время применяется в качестве носителя для получения полупроводниковых фотокатализаторов [2]. Для повышения фотокаталитической активности композитов на основе Si_3N_4 керамическую матрицу модифицируют путём введения в её состав полупроводниковых соединений с меньшей шириной запрещённой зоны.

Цель работы – окислительная деструкция фенола и ацетона в водных растворах с применением Fe-содержащих композитов на основе Si_3N_4, модифицированных полупроводниковыми соединениями при облучении УФ/видимым светом и озонировании.

Экспериментальная часть

Fe-содержащие металлокерамические композиты получены в режиме автоволнового горения в азоте смеси, состоящей из ферросиликоалюминия (ФСА) (образцы № 1–4) и ферросилиция (ФС) (образцы №5–8) с различными добавками: металлического тантала (образцы № 2–4), шунгита (№ 7, 8), мочевины (№ 6, 8). Фазовый состав образцов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD6000 (Япония, Shimadzu).

Оптические свойства материалов исследовали методом СДО. Регистрировали спектры диффузного отражения, которые преобразовывали в электронные спектры поглощения, используя функцию Кубелки-Мунка.

Методика адсорбционного и фотокаталитического эксперимента: 100 мг композита помещали в стеклянный/кварцевый стакан, заливали 10 мл раствора фенола или ацетона ($C_ф = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{ац} = 1{,}6$ г/л) и ставили на магнитную мешалку на 10 минут. Адсорбцию изучали в темновых условиях. Фотокаталитический эксперимент осуществляли в вытяжном шкафу, источник излучения располагали на расстоянии 20 см от мешалки. Для протекания реакции Фентона в раствор добавляли 0,05 мл 2 М HCl (pH 3) и 0.1 мл 0.1 М H_2O_2. Озонирование раствора осуществляли с помощью озонирующего устройства, поставляющего озон в раствор со скоростью 0.8 мг/мин. По истечении времени раствор отделяли от композита центрифугированием, концентрацию ОЗ определяли спектрофотометрическим методом на приборе СФ-56 (Россия). Степень убыли ОЗ вычисляли по формуле:

$$R = \frac{c_{нач} - c_{ост}}{c_{нач}} \times 100\ \%, \quad (1)$$

где $c_{нач}$ и $c_{ост}$ – начальная и остаточная концентрации ОЗ в растворе.

Результаты

Фазовый состав композитов и ширина запрещённой зоны полупроводников керамической матрицы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав и ширина запрещенной зоны полупроводниковых композитов

Композит	Фазовый состав	Модификатор	E_g, эВ
№1	β-Si_3N_4, α-Fe, AlN, Fe_xSi_y	-	3,25
№2	β-Si_3N_4, α-Fe, AlN, Fe_xSi_y,TaON, TaN, TaO, Ta_2O_5	5% Ta	3,22
№3	β-Si_3N_4, α-Fe, AlN, Fe_xSi_y,TaON, TaN, TaO, Ta_2O_5	10% Ta	3,15
№4	β-Si_3N_4, α-Fe, AlN, Fe_xSi_y,TaON, TaN, TaO, Ta_2O_5	15% Ta	3,14
№5	β-Si_3N_4, α-Fe	-	4,00
№6	β-Si_3N_4, α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 α-Fe (C_3N_4)	Мочевина	2,0
№7	β-Si_3N_4, SiC, Si_2N_2O, α-Fe	Шунгит	2,5
№8	β-Si_3N_4, SiC, Si_2N_2O, α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3, α-Fe (C_3N_4)	Мочевина, шунгит	1,9; 2,3

Невысокая фотокаталитическая активность композитов в процессах деградации фенола (2–5 %) и ацетона (12–30 %) при УФ облучении обусловлена низкой адсорбцией субстратов на поверхности катализаторов (2–13 %). Для активации процесса Фентона и повышения степени окислительной деструкции фенола в раствор добавляли пероксид водорода. С целью оптимизации условий процесса Фентона исследовали влияние времени облучения и добавки H_2O_2 (табл. 2).

Таблица 2

Степень фотокаталитической деградации фенола в условиях УФ и видимого облучения (ВО) с добавкой H_2O_2 ($C_{ф\ =\ 4 \cdot 10^{-5}}$ М, m_{kt} = 100 мг, $V_{р\text{-}ра}$ = 10 мл, C_{H2O2} = 0,1М)

Композит	УФ	ВО			
	100 мкл H_2O_2	100 мкл H_2O_2		300 мкл H_2O_2	
	10 мин	10 мин	20 мин	10 мин	20 мин
№1	64	28	38	57	57
№2	70	26	41	57	64
№3	73	24	45	55	69
№4	68	28	46	60	66
№5	50	27	35	62	61
№6	40	36	35	**88**	**86**
№7	49	39	41	**91**	**91**
№8	33	29	33	81	81

Видно, что наиболее активными являются композиты № 6 и № 7 на основе β-Si_3N_4, модифицированные мочевиной и шунгитом.

Изучена стабильность композитов в повторных циклах на примере композита № 7 в условиях процесса Фентона при облучении видимым светом ($C_{H_2O_2}$ = 0,003 М). Установлено, что эффективность фотокатализатора не снижается в 8 циклах.

В табл. 3 представлены результаты исследования возможностей передовых окислительных процессов (УФ, ВО и озонирования), в том числе с добавкой пероксида водорода, для окислительной деградации ацетона.

Таблица 3

Степень окислительной деструкции ацетона под воздействием озонирования и УФО/ВО с добавкой H_2O_2

Облучение/ O_3	$C(H_2O_2)$, М	t, мин	R, %
УФ	0,003	10	21
		20	23
	0,005	10	32
	0,01	10	41
O_3	0,001	10	89
		20	**100**
		30	**100**
	0,003	10	84
	0,005	10	90
УФ + O_3	0,001	10	**100**
	0,003	10	**100**
УФ + O_3	-	10	95
ВО + O_3		10	90
		20	**100**
O_3		10	82
		20	98

Методом газовой хроматографии установлена глубокая деградация ацетона (до CO_2 и H_2O) в условиях совмещения озонирования и облучения видимым светом.

Заключение

Показана возможность применения железосодержащих керамических композитов для окислительной деструкции фенола в воде. Установлено, что наибольшая степень деструкции фенола (~ 90 %) достигается при добавке H_2O_2 в условиях процесса Фентона и облучении видимым светом. Для деградации ацетона эффективно (R = 100 %) озонирование с добавкой H_2O_2 и совмещение УФ/O_3 и ВО/O_3.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки (FSWM-2025-0013).

Список литературы

1. Sherstoboeva M.V., Bavykina A.V., Bolgaru K.A. et al. Metal-ceramic composites for photocatalitical oxidation of diclofenac in aqueous solution // ChemistrySelect. – 2020. –Vol. 5, № 6. – P. 1912–1918.

2. Jin Q., Lu B., Pan Y. et al. Novel porous ceramic sheet supported metal reactors for continuous-flow catalysis // Catalysis today. – 2020. – Vol. 358. – P. 324–332.

УДК 543.42.062

Определение содержания антиоксидантов с использованием реакции восстановления Au (III) в полиметакрилатной матрице

П.Д. Матвеюк
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Н.А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: platonmatveuk@gmail.com

Determination of antioxidants content using Au (III) reduction reaction into polymethacrylate matrix

P.D. Matveyuk
Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.A. Gavrilenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: platonmatveuk@gmail.com

Abstract. *In this work we have reported the determination of antioxidants content using reaction of Au(III) to Au(0) nanoparticles reduction into polymethacrylate matrix (PMM). We observed the advantages of this way of solid-faze analysis and established some patterns in analytical signal (surface plasmon resonance) dependence of antioxidant nature, solution concentration, temperature and medium.*
Key words*: antioxidants, gold, nanoparticles, poiymethacrylate matrix, medium.*

Введение

Одним из перспективных направлений в аналитической химии является использование наночастиц (НЧ) благородных металлов благодаря их уникальным оптическим свойствам, которые проявляются в виде поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Среди наноструктур благородных металлов наибольшее внимание привлекают наночастицы золота (НЧ Au) размером 1–100 нм. Интенсивность и положение полосы ППР связана с размером, формой, агрегатным состоянием наноструктур и с изменениями химического окружения. При изменении одного из параметров, ППР будет меняться в зависимости от модификации химического состава поверхности частиц, что повлияет на длину волны поглощения и цвет раствора [1]. В частности, реакция восстановления Au(III) до наночастиц Au(0) используются для определения активности антиоксидантов (АО) благодаря уникальным оптическим и электронным свойствам этих наночастиц. Сами АО сильно актуальны для изучения и использования благодаря своим биохимическим качествам: они положительно сказываются на состоянии здоровья: стабилизируют повреждения, вызванные наличием свободных радикалов в организме, предотвращают нежелательные окислительные процессы, замедляют старение, предотвращают развитие рака, диабета, сердечно-сосудистых заболеваний.

Основной проблемой при работе с коллоидным раствором НЧ Au является многоэтапность и трудоемкость их синтеза, короткий период стабильности, для повышения которой используются поверхностно-активные веществ и стабилизирующие агенты, которые впоследствии снижают реакционную способность НЧ Au [2]. Преодолеть такие ограничения возможно путем иммобилизации золота в твердую фазу, преимуществами которой является как долговременная стабильность образующихся в результате восстановления наночастиц, так и простота использования. В данной работе используется полиметакрилатная матрица (ПММ) в качестве твердофазного носителя Au(III) для получения НЧ Au.

Цель работы – исследовать возможность определения суммарного содержания антиоксидантов с использованием реакции восстановления Au(III) до Au(0) в полиметакрилатной матрице.

Экспериментальная часть

Синтез полиметакрилатных матриц. ПММ получали радикальной блочной полимеризацией с использованием метилметакрилата с добавлением полиэтиленгликоля. Для работы из исходного образца были получены пластинки размером 4 × 4 мм и толщиной 0.5 ÷ 0.6 мм.

Иммобилизацию Au(III) проводили путем твердофазной экстракции из раствора золотохлористоводородной кислоты концентрации 10 мг/л в течение 5 минут с использованием синтезированных ранее ПММ (рис. 1).

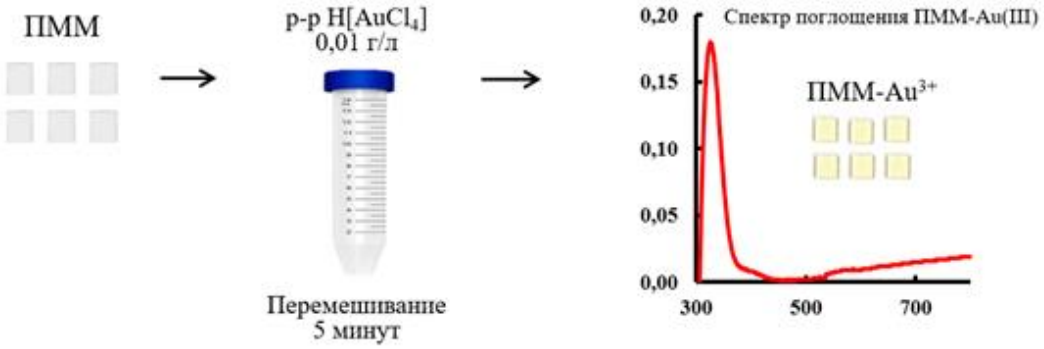


Рис. 1. Схема иммобилизации Au(III) в ПММ и спектр поглощения ПММ-Au(III)

Для определения содержания АО ПММ-Au(III) опускали в раствор АО объемом 3 мл, содержащий антиоксидант разной концентрации, и перемешивали в течение 20–30 минут с нагреванием до 50 °C и без нагревания с использованием термошейкера MIULAB MTH-100 (рис. 2). Для изучения влияния кислотности раствора АО на восстановление Au(III) в ПММ использовали 1 М растворы HCl и NaOH.

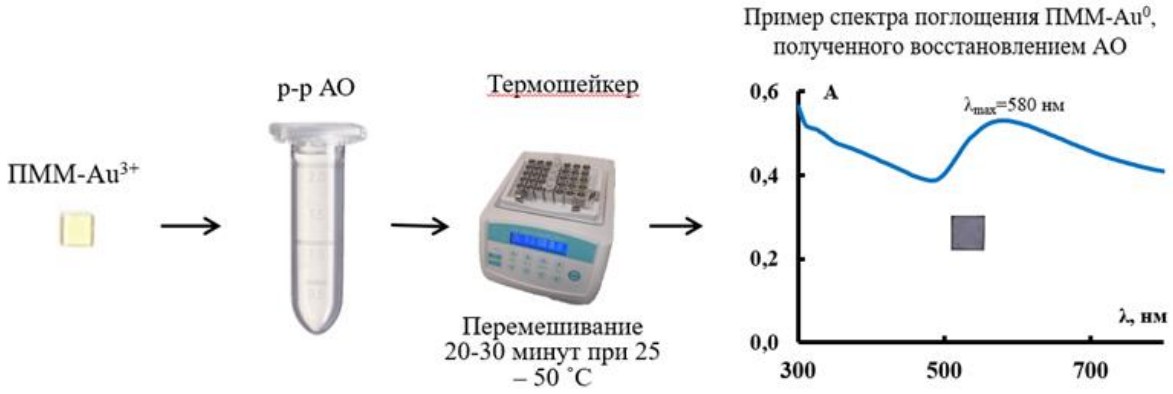


Рис. 2. Схема восстановления антиоксидантами Au (III) до Au (0) в ПММ

Результаты

Было проведено исследование влияния pH раствора АО на примере аскорбиновой кислоты (АК). На рис. 3, представлены спектры поглощения ПММ-Au(0) после контакта с растворами АК различной кислотности и температуры. Наиболее полное восстановление Au(III) до наночастиц наблюдается в щелочной среде (в присутствии NaOH) (рис. 3, а) или при повышении температуры (рис. 3, б).

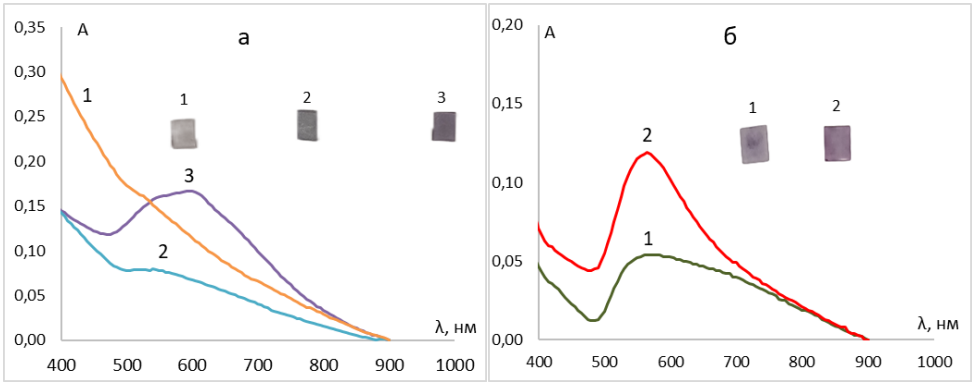


Рис. 3. Спектры поглощения ПММ-Au(0) после контакта с раствором АК: а) различной кислотности: 1 – кислая среда, 2 – нейтральная среда, 3 – щелочная среда; б) различной температуры: 1 – 25 ℃, 2 – 50 ℃

Далее рассмотрено влияние концентрации АК на величину аналитического сигнала. Как видно из спектров, интенсивность полосы ППР при повышении концентрации АК возрастает: восстановление Au(III) до Au(0) проходит более эффективно (рис. 4). Аналогичные зависимости получены и для других АО.

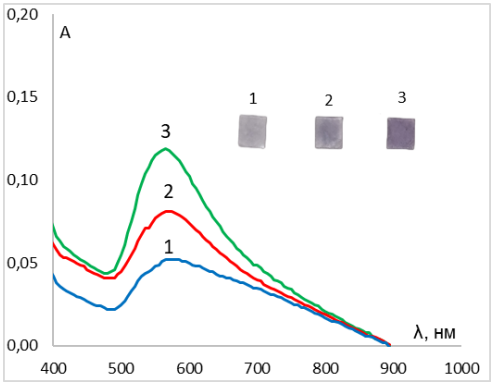


Рис. 4. Спектры поглощения ПММ-Au(0) при контакте с растворами АК концентрации: 1 – 0,0001 г/л, 2 – 0,001 г/л, 3 – 0,01 г/л при 50 ℃

Заключение

Таким образом, реакцию восстановления Au(III) до Au(0) в полиметакрилатной матрице можно использовать для определения содержания антиоксидантов. Положительное влияние на величину аналитического сигнала в данном методе оказывают смещение pH раствора антиоксиданта в щелочную область, увеличение температуры и концентрации антиоксиданта в растворе: восстановление Au происходит более полно, становится проще сделать выводы о содержании антиоксидантов в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-23-20058.

Список литературы

1. Zhang Z., Wang H., Chen Z., Wang X., Choo J. and Chen L. Plasmonic colorimetric sensors based on etching and growth of noble metal nanoparticles: Strategies and applications // Biosensors and Bioelectronics – 2018. – Vol. 114. – P. 52–65.

2. Scroccarello A., Della Pelle F., Del Carlo M. and Compagnone D. Optical plasmonic sensing based on nanomaterials integrated in solid supports. A critical review // Analytica Chimica Acta. – 2023. – Vol. 1237. – P. 340–594.

УДК 665.63:665.64.097.3

Сравнительная характеристика физико-химических свойств продуктов крекинга озонированного и неозонированного вакуумного газойля

М.И. Мержигот[1], Е.Б. Кривцов[1,2]
Научный руководитель: к.х.н. Е.Б. Кривцов[1,2]
[1]Институт химии нефти СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: merzhigot@mail.com

Comparative characteristics of physical and chemical properties of cracking products of ozonized and non-ozonized vacuum gas oil

M.I. Merzhigot[1], E.B. Krivtsov[1,2]
Scientific Supervisor: Ph.D. E.B. Krivtsov[1,2]
[1]Institute of petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 4, 634055
[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: merzhigot@mail.com

Abstract. *The work shows the effect of oxidation with various oxidants and subsequent heat treatment on the composition of high-sulfur vacuum gas oil. The patterns of ongoing processes have been established. It has been shown that pre-oxidation reduces the thermal stability of gas oil components, which makes it possible to reduce the sulfur content in products.*
Key words*: thermal cracking, ozone, hydrogen peroxide, sulfur, oxidation.*

Введение

В условиях уменьшения мировых запасов легкой и средней нефти наблюдается растущая необходимость в глубокой переработке тяжелых нефтяных остатков, таких как вакуумные дистилляты [1]. Процесс окисления способствует снижению термической стабильности компонентов высокосернистого вакуумного газойля (ВГ), включая смолы и асфальтены. Одним из наиболее эффективных методов окисления является озонирование исходного сырья [2]. Тем не менее, в научной литературе до сих пор представлено недостаточно исследований, посвященных сравнению термической стабильности компонентов вакуумных дистиллятов и их окисленных форм. Учитывая постепенное увеличение доли высокосернистых нефтей, поступающих на переработку, актуальность подобных исследований растет.

Одним из ключевых аспектов окислительных процессов является выбор подходящего окислителя, а также подбор оптимальных соотношений, которые обеспечивают максимальную эффективность переработки и минимизацию негативного воздействия на окружающую среду (образование сернистого ангидрида при сжигании топлива с большим содержанием сернистых соединений). Исследования показывают [3], что скорость озоновоздушного потока, влияние температуры, изменение соотношения окислителя к серосодержащим соединениям (СС), влияние времени окисления может значительно повлиять на выход углеводородов и их состав.

Также стоит отметить, что разные виды окислителей имеют различные характеристики и требуют индивидуального подхода к использованию. Жидкофазные окислители, такие как смеси пероксида водорода и низших карбоновых кислот, проявляют высокую селективность к сернистым соединениям, однако процесс окисления протекает достаточно медленно. Применение газофазных окислителей, например озона, позволяет значительно увеличить скорость окисления, но значительным недостатком является высокая коррозионая активность, что приводит к ряду эксплуатационных проблем. Исследование влияния этих факторов на

состав и выход продуктов крекинга является важной задачей для разработки эффективных технологий обессеривания тяжелого углеводородного сырья.

Целью работы является установление закономерностей влияния предварительного окисления озоном и последующей термической обработки на изменение физико-химических свойств высокосернистого вакуумного газойля. А также будут проанализированы основные параметры процесса: сравнение двух видов окислителей: жидкофазного – пероксида водорода, и газофазного-озона.

Экспериментальная часть

Объектом исследования является высокосернистый вакуумный газойль Новокуйбышевского НПЗ. Окисление пероксидом водорода проводилось с соотношением H_2O_2: HCOOH составляло 3:4, а отношение серосодержащих соединений к оксиданту – 1:5. Оптимальные параметры окисления были установлены в предыдущих исследованиях. Окисление озоном проводилось озоно-кислородной смесью в реакторе барботажного типа (температура процесса 65 °C) с расходом 50 г озона на кг образца. Термический крекинг вакуумного газойля проводился в реакторах объемом 12 $см^3$ при температуре 500 °C, продолжительностью 30 минут. Вещественный состав вакуумного газойля и продуктов крекинга устанавливали по стандартной схеме (рис. 1).

Результаты

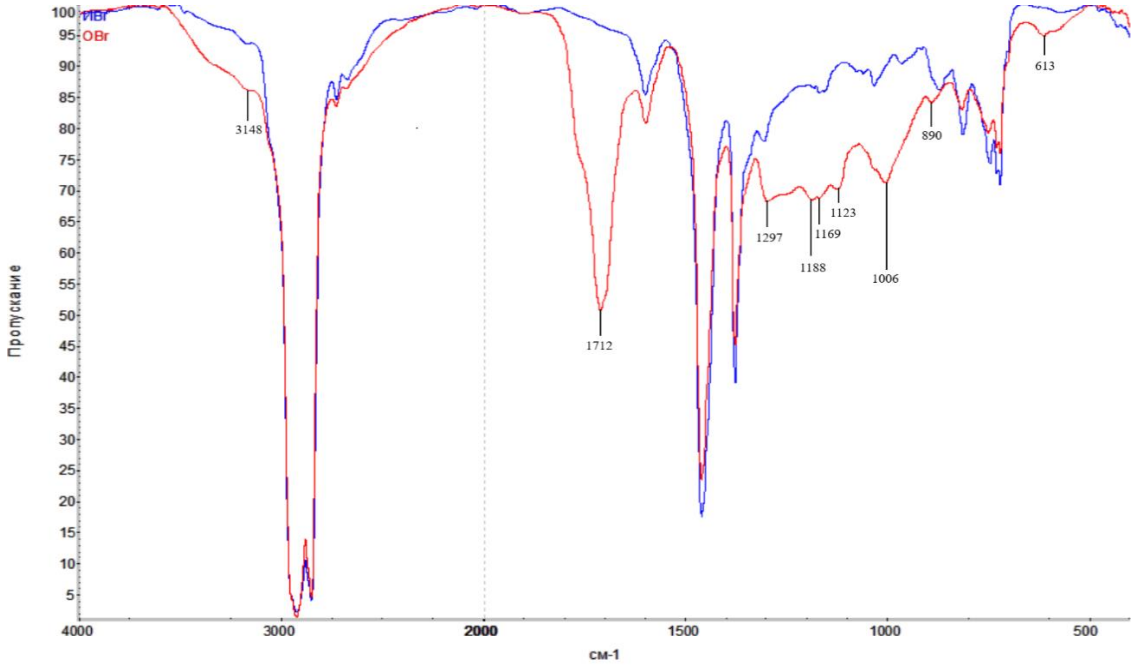


Рис. 1. Спектры поглощения исходного и окисленного озоном вакуумного газойля (синий – исходный вакуумный газойль, красный – продукты окисления вакуумного газойля)

Сравнительный анализ данных инфракрасной (ИК) спектроскопии исходного вакуумного газойля (рис. 1) и его окисленной формы, полученной после обработки озоном, демонстрирует что на спектре поглощения ОВГ появляются характеристические полосы поглощения сульфонов, соответствующие валентным асимметричным (1297 $см^{-1}$) и симметричным (1188 $см^{-1}$) колебаниям связи S–O, а также деформационным (613 $см^{-1}$) SO2. Ярко выраженный синглет на 1006 $см^{-1}$ указывает на наличие валентных колебаний связи S = O. Дополнительно фиксируются полосы, соответствующие валентным колебаниям карбонильных и гидроксильных групп, образующихся кислот, на длинах волн 3148 $см^{-1}$ и 1712 $см^{-1}$ соответственно. Что касается полосы на 1123 $см^{-1}$, ее однозначная интерпретация представляет определенные трудности, поскольку в данной

области могут проявляться колебания функциональных групп как сульфоксидов, так и карбонильных соединений. Следует отметить, что интенсивность последних, как правило, оказывается значительно выше, что может указывать на их преобладание в окисленном продукте.

В табл. 1 представлен состав исходного и окисленного вакуумного газойля, а также продуктов крекинга в различных условиях. При окислении H_2O_2 наблюдается снижение количества масел на 16,6 % мас. и увеличение содержания смол на 16,2 % мас., что обусловлено повышением полярности продуктов окисления смол и СС. Термическая обработка окисленного ВГ приводит к увеличению содержания масел. Материальный баланс крекинга ВГ и продуктов окисления его озоном достаточно близок. Основное различие заключается в остаточном содержании серы – предварительная обработка озоном снижает термическую стабильность СС. Продукты крекинга окисленного пероксидом водорода ВГ содержат наименьшее остаточное количество серы вероятно, за счет большей селективности процесса.

Таблица 1

Состав продуктов крекинга ИВГ и ОВГ, % мас.

Образец	Г[1]	Ж[2]	К[3]	М[4]	С[5]	А[6]	S_o[7]
ИВГ	–	100,0	–	91,3	8,6	0,1	2,02
ОВГ (S_o:H_2O_2=1:5, 90 мин.)	–	100,0	–	74,7	24,8	0,5	2,02
ОВГ (50г O_3/1 кг)	–	100,0	–			4,2	1,47
Крекинг 500°С, 30 мин							
ИВГ	4,2	95,7	0,1	91,4	4,1	0,2	1,93
ОВГ (S_o:H_2O_2=1:5, 90 мин.)	9,4	90,1	0,5	80,8	8,0	1,3	0,67
ОВГ (50г O_3/1 кг)	4,4	95,0	0,6			0,9	1,11

1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены, 7 – содержание серы в жидких продуктах

Заключение

В работе продемонстрировано изменение состава продуктов термического крекинга обработанного и необработанного озоном высокосернистого вакуумного газойля, проведено сравнение полученных результатов с окислением того же объекта пероксидом водорода. Установлено, что глубина обессеривания озоном без термической обработки составила 27 %. Сочетая окисление с термическим крекингом, удалось удалить серу на 66,8 % пероксидом водорода и на 45 % озоном относительно исходного значения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

Список литературы

1. Hossain M.N., Park H.Ch., Choi H.S. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil // Catalysts. – 2019. – № 9. – P. 229.

2. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивирилов П.П. Озонолиз нефтяного сырья – Томск: МГП «Раско», 1997. − 271с.

3. Abdulla N.M., Hussein H.Q., Jalil R.R. Oxidative Desulfurization of Model Fuel by Non-Thermal Plasma Technology // Iraqi Journal of Science. – 2024. – Vol. 65, № 6. – P. 2976–2983.

УДК 547-327

Фотокаталитическое арилирование изоцианидов иодониевыми солями с получением бензамидов

Н.М. Метальникова, Н.С. Антонкин
Научный руководитель: д.х.н. П.С. Постников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nmm12@tpu.ru

Photocatalytic arylation of isocyanides with iodonium salts toward benzamides

N.M. Metalnikova, N.S. Antonkin
Scientific Supervisor: Dr. P.S. Postnikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nmm12@tpu.ru

Abstract. *This study presents a novel method of photocatalytic arylation of isocyanides with iodonium salts. The main factors affecting the yield of N-substituted benzamide and the pattern of aryl group transfer have been identified. In particular, the selectivity of the reaction with asymmetric iodonium salts has been investigated.*
Key words*: diaryliodonium salts, photoredox catalysis, benzamide's synthesis.*

Введение

Важными задачами органической и медицинской химии являются создание новых биологически активных молекул и разработка подходов к синтезу известных классов соединений. В связи с тем, что амидная группа часто встречается в больших и малых природных молекулах и лекарственных средствах, поиск новых подходов к её образованию остаётся актуален.

Традиционной задачей органической химии является проведение реакций образования C-C связей. Однако *N*-замещённые амиды в основном получают за счёт образования C-N связи в реакции аминов с производными карбоновых кислот. Среди альтернативных подходов около 10 лет назад группой Jiang был представлен метод [1] получения амидного фрагмента за счёт образования C-C связи между изоцианидом и арилирующим агентом. В дальнейшем данное направление получило широкое распространение, были проведены исследования применения различных арилирующих агентов [2, 3]. Однако разработанные методы подразумевали проведение реакции при повышенных температурах и с использованием металлических катализаторов.

С распространением фотохимического метода активации реакции, что обусловлено появлением дешевых, но энергоэффективных LED-источников, появились методы синтеза амидов арилированием изоцианидов при облучении видимым светом [4, 5]. Тем не менее данные фотохимические методы имеют недостатки: либо используется большой избыток изоцианида, либо выход не превышает 50 %. При этом диарилиодониевые соли, находящие применение в органическом синтезе как удобные и высокоактивные арилирующие агенты, в реакциях с изоцианидами изучены весьма фрагментарно [6].

Базируясь на потенциале применения иодониевых солей в фотокаталитических превращениях, мы поставили целью провести исследование их реакционной способности в реакции с изоцианидами в условиях фоторедокс катализа.

Экспериментальная часть

В работе были использованы реактивы, приобретённые в компаниях abcr, Sigma Aldrich. Дополнительной очистке реактивы не подвергались. Ацетонитрил был перегнан над CaH_2.

Диарилиодониевые соли были получены реакцией окисления соответствующих иодаренов *m*CPBA. Реакция проводилась в охлаждаемом водой реакторе, источник света – LED-лента (длина волны 365 н, 20 Вт). Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

Результаты

В ходе предварительных экспериментов установлено, что при разложении иодониевой соли под действием светового излучения выделяется кислота Брендстеда, которая катализирует гидролиз изоцианида до формамида (рис. 1, а). При проведении контрольного эксперимента с формамидом мы наблюдали образование лишь следового количества *N*-замещённого амида (рис. 1, б). Таким образом, установлена необходимость добавления основания к реакционной массе для нейтрализации выделяющейся кислоты.

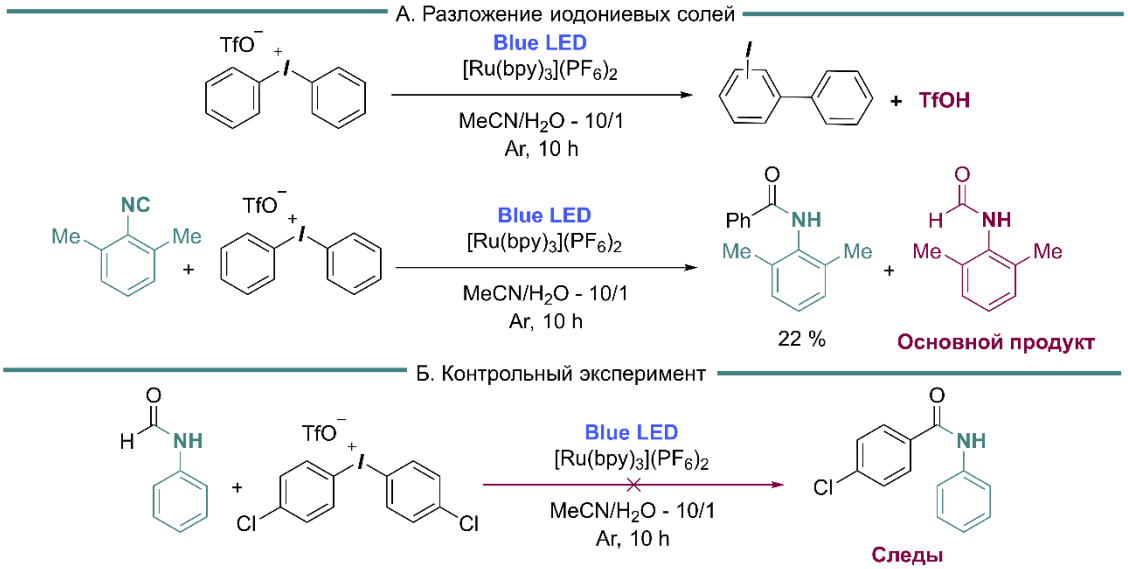


Рис. 1. Схема контрольных экспериментов: а – Схема реакции разложения иодониевой соли и контрольного эксперимента без основания; б – Схема реакции арилирования N-фенилформамида

При проведении реакции с различными основаниями установили, что наибольший выход *N*-замещенного амида наблюдается при использовании Na_2CO_3. При использовании более слабых оснований (Na_2HPO_4, NaH_2PO_4) происходит образование следовых количеств формамида. Использование более сильных оснований (Cs_2CO_3, KOH) снижало выход реакции.

В ранее разработанном методе [5] использовали большой избыток изоцианида, поэтому в рамках нашей работы мы также исследовали влияние соотношения субстратов: изоцианида к иодониевой соли. Установлено, что наибольший выход наблюдается при использовании эквимолярного соотношения субстратов. При использовании избытка изоцианида мы наблюдали продукты полимеризации изоцианида. Также установили, что при увеличении концентрации субстратов выход продуктов полимеризации увеличивается, при этом выход целевого амида снижается. Уменьшение концентрации негативно влияет на выход реакции.

Далее был проведен скрининг различных фотокатализаторов, в ходе которого было установлено, что на выход реакции не влияет их природа. Важной частью работы стало проведение контрольного эксперимента без фотокатализатора, так как реакция проводится при длине волны, при которой наблюдается самопроизвольный распад соли. В отсутствие фотокатализатора мы наблюдали лишь следовые количества N-замещённого бензамида.

После определения оптимальных условий реакции мы провели апробацию метода на широком ряде как симметричных иодониевых солей, так и изоцианидов (рис. 2, а). Кроме того,

нами была определена селективность переноса арильного фрагмента при использовании несимметричных диарилиодониевых солей (рис. 2, б).

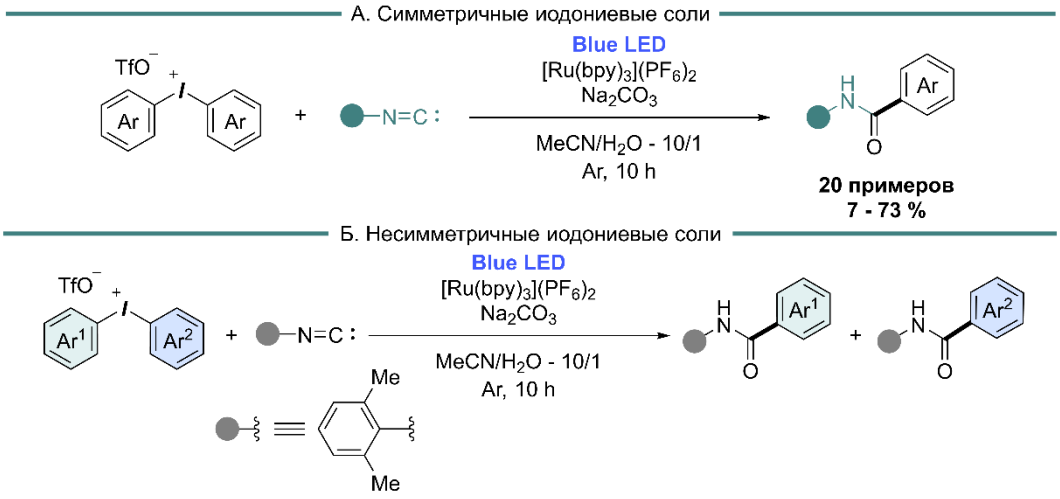


Рис. 2. Схемы реакций апробирования разработанного метода: а – Схема реакции с симметричными иодониевыми солями; б – Схема реакции с несимметричными иодониевыми солями

Заключение

В ходе данного исследования продемонстрирована новая фотокатализируемая реакция иодониевых солей с изонитрилами, приводящая к *N*-замещённым бензамидам. Нами установлены закономерности арилирования изоцианидов симметричными и несимметричными иодониевыми солями, изучен механизм данного превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10091).

Список литературы

1. Jiang H., Liu B., Li Y., Wang A., Huang H. Synthesis of amides via palladium-catalyzed amidation of aryl halides // Organic letters. – 2011. – Vol. 13, № 5. – P. 1028–1031.

2. Li Y. Cao J., Zhu Q., Zhang X., Shi G. The copper-catalyzed cross-coupling reactions of aryl diazonium salts and isocyanides // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – V. 86. – P. 668–671.

3. Li Q. Cai Y., Jin H., Liu Y., Zhou B. Nickel-catalyzed aminocarbonylation of Aryl/Alkenyl/Allyl (pseudo) halides with isocyanides and H2O // Tetrahedron Letters. – 2020. – V. 61, № 51. – P. 152605.

4. Cannalire R. Amato J., Summa V., Novellino Et., Tron G.C., Giustiniano M. Visible-Light Photocatalytic Functionalization of Isocyanides for the Synthesis of Secondary Amides and Ketene Aminals // The Journal of Organic Chemistry. – 2020. – V. 85, № 21. – P. 14077–14086.

5. Malacarne M., Protti S., Fagnoni M. A Visible-Light-Driven, Metal-free Route to Aromatic Amides via Radical Arylation of Isonitriles // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2017. – V. 359, № 21. – P. 3826–3830.

6. Chen J.Y. Wu H.Y., Song H.Y., Li H.X., Jiang J., Yang T.B., He W.M. Visible-light-induced annulation of iodonium Ylides and 2-isocyanobiaryls to access 6-arylated phenanthridines // The Journal of Organic Chemistry. – 2023. – V. 88, № 13. – P. 8360–8368.

УДК 547-326

Синтез сложных эфиров на основе нестероидных противовоспалительных препаратов

Ф.Л. Михайлов, А.Е. Мудрикова
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: feo.moltg@gmail.com

Synthesis of esters based on non-steroidal anti-inflammatory drugs

F.L. Mikhailov, A.E. Mudrikova
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina Ave., 36, 634050
E-mail: feo.moltg@gmail.com

Abstract. *The work is devoted to the synthesis of esters based on non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and saturated alcohols. The aim of the study was to investigate methods for the synthesis of esters using ketoprofen as a model compound and three different alcohols: methanol, octanol-1, and tetradecanol-1. The reaction was carried out in the presence of p-toluenesulfonic acid as a catalyst. The obtained products were analyzed by HPLC. The chromatographic purity of methylketoprofen was 98 %, octylketoprofen – 98 %, tetradecylketoprofen – 78 %, respectively. The results indicate the possibility of obtaining esters with high purity, which can be used in pharmaceuticals and other industries.*

Key words: *ketoprofen, alcohols, esters, NSAIDs, HPLC.*

Введение

Получение сложных эфиров на основе нестероидных противовоспалительных соединений (далее – НПВС) представляет собой актуальную научную задачу в области фармацевтической химии. НПВС широко применяются для лечения воспалительных заболеваний, однако их пероральное использование часто сопровождается побочными эффектами, такими как повреждения желудочно-кишечного тракта [1–3]. Синтез сложных эфиров может стать эффективным способом модификации молекул НПВС, позволяющим улучшить их фармакологические свойства и снизить негативное воздействие на организм. В данной работе изучали метод синтеза сложных эфиров кетопрофена и трех различных спиртов: метанола, октанола-1 и тетрадеканола-1. Реакцию проводили в присутствии п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Хроматографическую чистоту полученных продуктов оценивали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Экспериментальная часть

Оборудование, реактивы и материалы: субстанция кетопрофена, метанол, октанол-1, тетрадеканол-1, п-толуолсульфоновая кислота (pTSA), сульфат натрия безводный, водный раствор аммиака, дистиллированная вода, химические стаканы объёмом 100 мл, часовые стёкла, центрифужные пробирки объёмом 50 мл, флаконы из тёмного стекла с крышками, одноканальный дозатор переменного объема (100–1000 мкл), ротационный испаритель, магнитная мешалка с нагревом, центрифуга лабораторная, жидкостный хроматограф Agilent 1260 с диодно-матричным детектором.

Синтез сложных эфиров кетопрофена проводили методом этерификации в избытке спирта в присутствии катализатора. Реакционную смесь нагревали при температуре от 85 до 95 °C в течение 2,5–6 часов в зависимости от молекулярной массы спирта. После завершения реакции проводили очистку продукта, включающую отгонку непрореагировавшего спирта на ротационном испарителе, удаление непрореагировавшего

кетопрофена и катализатора при обработке реакционной массы раствором аммиака, а также осушку безводным сульфатом натрия.

Результаты

Хроматограммы исследуемых образцов, полученные методом ВЭЖХ-УФ, представлены на рис. 1–3.

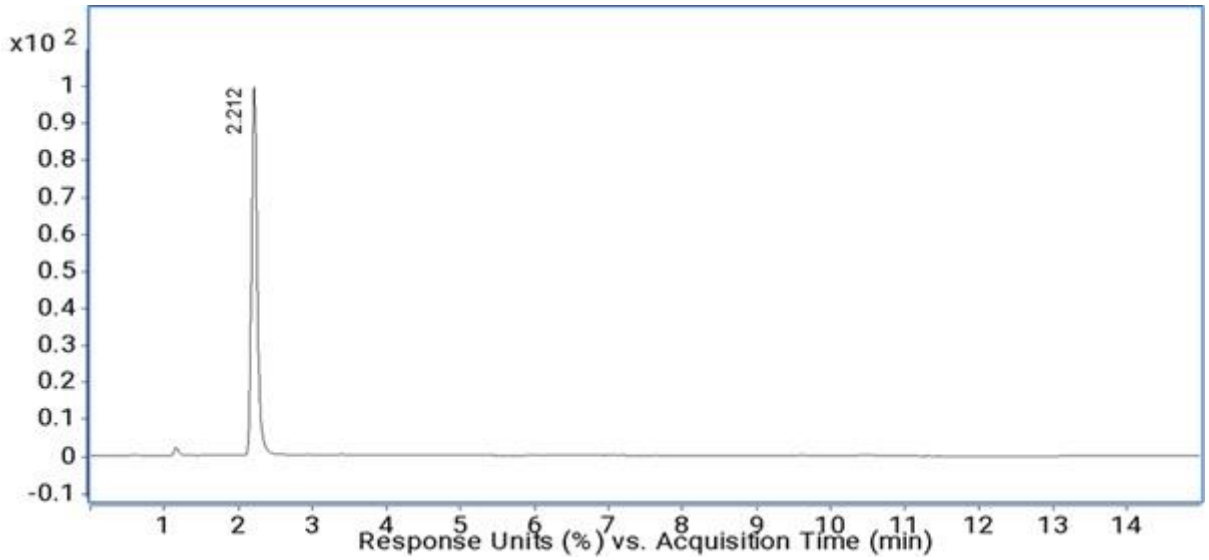


Рис. 1. Хроматограмма образца метилкетопрофена

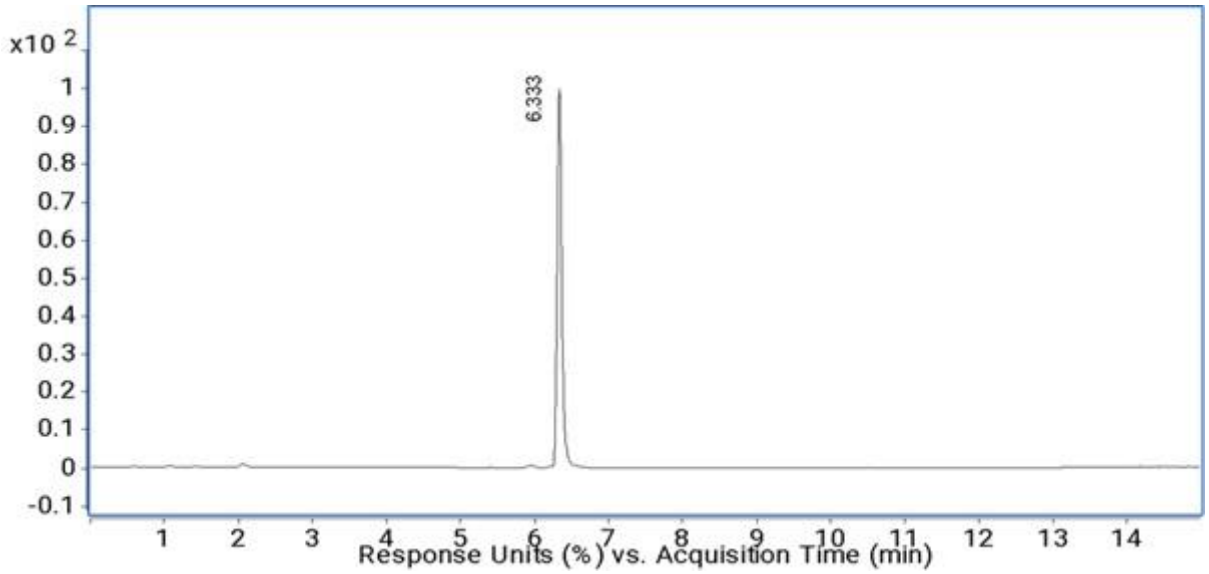


Рис. 2. Хроматограмма образца октилкетопрофена

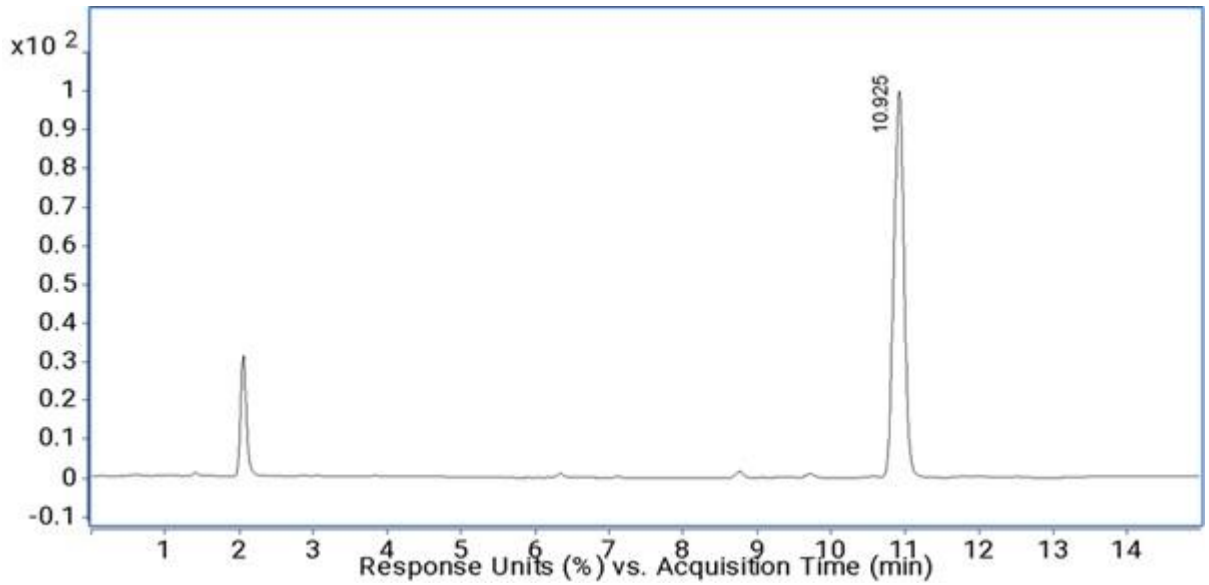


Рис. 3. Хроматограмма образца тетрадецилкетопрофена

Согласно полученным результатам, хроматографическая чистота метилкетопрофена составила 98 %, октилкетопрофена – 98 % и тетрадецилкетопрофена – 78 % соответственно. В случае эфира кетопрофена с тетрадеканолом-1 необходим более детальный подбор условий этерификации, поскольку реакция протекает не до конца, о чём свидетельствует наличие остаточного кетопрофена в реакционной массе после всех этапов очистки. Причём, удаление кетопрофена при обработке раствором аммиака затруднено образованием устойчивой эмульсии.

Заключение

В ходе исследования проведён синтез сложных эфиров кетопрофена с различными спиртами (метанола, октанола-1 и тетрадеканола-1). Полученные сложные эфиры (метил-, октилпроизводные) характеризуются высокой степенью хроматографической чистоты и могут быть использованы в качестве пролекарств или компонентов лекарственных форм. Разработанный подход открывает новые возможности для создания НПВС с улучшенными фармакологическими свойствами. Полученные результаты свидетельствуют о возможности получения сложных эфиров высокой чистоты, которые могут быть использованы в фармацевтике.

Список литературы

1. Richard O.D., Garry G.G. The vascular effects of COX-2 selective inhibitors // Aust Prescr. – 2004. – № 27. – С. 142–145.

2. Bleumink G.S., Feenstra J., Sturkenboom M.C., Stricker B.H.C. Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs and Heart Failure // Drugs. – 2003. – № 63. – С. 525–534.

3. Lanas A.A. Review of the gastrointestinal safety data – a gastroenterologist's perspective // Rheumatology. – 2010. – № 49. – С. 3–10.

УДК 54.056

Влияние концентрации глутарового альдегида на свойства хитозановых частиц

В.В. Михайлова, Э.Е. Черникова
Научные руководители: к.т.н. О.А. Лапуть
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634045
E-mail: mihailowaler4@yande.ru

Effect of glutaric aldehyde concentration on the chitosan particles properties

V.V. Mikhailova, E.E. Chernikova
Scientific Supervisors: Ph.D. O.A. Laput
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin av., 36, 634045
E-mail: mihailowaler4@yande.ru

Abstract. *In this work, chitosan particles are synthesized by soft crosslinking and the different amounts of glutaric aldehyde (1,13*10^{2}mol, 2,26*10^{2}mol, 3,39*10^{2}mol), effect on the physicochemical properties of the particles is studied. IR spectroscopy showed that raising of the glutaric aldehyde content leads to an increase in the intensity of -C=C and -C-H bonds and in the crosslinking chain.*
Key words: *chitosan, nanoparticles, glutaric aldehyde, soft cross-linking, IR spectroscopy, zeta potential.*

Введение

Стремительный прогресс в области нанотехнологий позволил включить множество терапевтических, сенсорных и таргетных агентов в наночастицы с размером в диапазоне 1–1000 нм. Наномедицина в области терапии рака имеет преимущества перед традиционной медициной, поскольку она способна обеспечить преимущественную доставку лекарств в опухоли благодаря эффекту повышенной проницаемости и удержанию (EPR), а также доставку более одного терапевтического агента для комбинированной терапии. Среди других преимуществ наномедицины - специфическое связывание лекарств с мишенями в раковых клетках или микроокружении опухоли, одновременное мечение опухолей с помощью инновационных методов визуализации, увеличение времени циркуляции лекарств, контролируемая кинетика высвобождения лекарств, а также возможность контролирования концентрации лекарственного препарата для улучшения соблюдения пациентом режима лечения [1].

Полимерные наночастицы (PNP) представляют собой коллоидные макромолекулы с размером 10–1000 нм. PNP выступают в качестве лекарственных носителей и переносят препарат с пролонгированием времени высвобождения в целевые раковые очаги. Лекарства инкапсулируются или прикрепляются к поверхности наночастиц, образуя нанокапсулу или наносферу. Материалом для PNP служат биополимеры, поскольку обладают такими свойствами как биосовместимость и биоразлагаемость. Один из представителей природных полимеров является хитозан, поликатион, обладающий к тому же антибактериальными и биоадгезивными свойствами [2].

Целью данной исследовательской работы являлось получение наночастиц на основе хитозана методом ионотропного гелеобразования, оценка влияния концентрации вносимого глутарового альдегида (1,13*10^2 моль, 2,26*10^2 моль, 3,39*10^2 моль) на физико-химические свойства частиц.

Экспериментальная часть

В ходе синтеза были использованы: хитозан низкомолекулярный ($[C_{12}H_{22}O_8N_2]n$), кальций хлористый ($CaCl_2$), натрия гидрофосфат двенадцативодный ($Na_2HPO_4*12H_2O$), натрия гидроксид (NaOH), глутаровый альдегид ($C_5H_8O_2$), дистиллированная вода.

Первой стадией синтеза являлось приготовление 10 % раствора $Na_2HPO_4*12H_2O$ и 0,5 % раствора низкомолекулярного хитозана в 0,5 % водном растворе уксусной кислоты. Далее раствор через делительную воронку вводили в раствор $Na_2HPO_4*12H_2O$ медленно по каплям при постоянном перемешивании. После смешения готовый раствор доводили до pH = 10 водным раствором NaOH и размешивали 20 минут на магнитной мешалке [3].

Активацию и сшивание межмолекулярных участков хитозана проводили методом альдольной конденсации с помощью глутарового альдегида. Так, готовили водный раствор глутарового альдегида с соответствующей концентрацией ($1{,}13*10^2$mol, $2{,}26*10^2$mol, подщелоченный раствор хитозана, и полученный раствор перемешивали в течение 1 часа. Коллоидный раствор промывали 4 раза дистиллированной водой и фильтровали на вакуумной установке. Общая схема синтеза представлена на рис. 1.

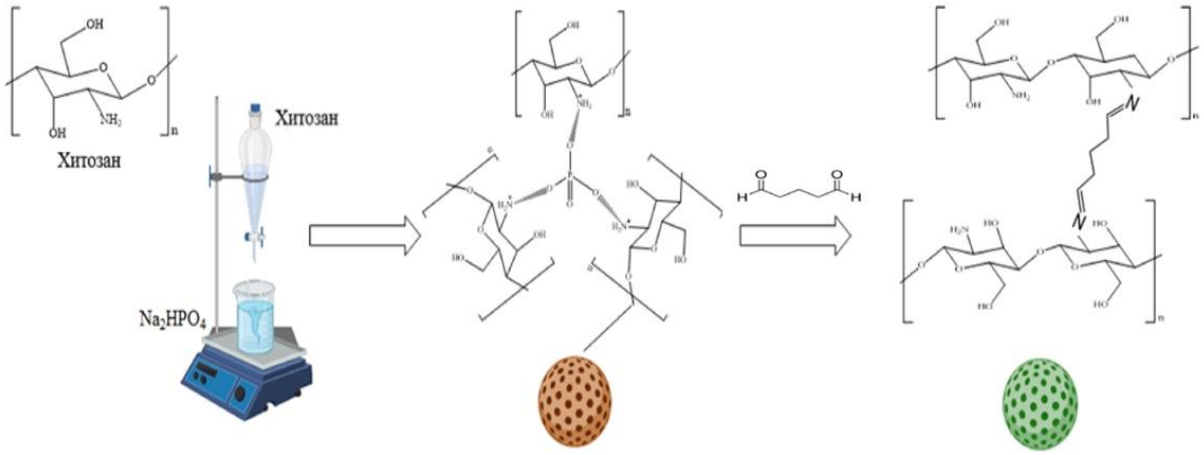


Рис. 1. Схема получения частиц хитозана

Результаты

На рис. 2 представлены ИК-спектры хитозановых частиц. Следует отметить, что полоса при 1655 $см^{-1}$ может быть отнесена к иминовой связи (N=C), а полоса при 1562 $см^{-1}$ связана с этиленовой связью (C=C). С другой стороны, нет никаких свидетельств наличия характерной полосы, связанной со свободной альдегидной группой вблизи 1720 $см^{-1}$, что свидетельствует о полноте проведения альдольной конденсации. Увеличение содержания глутарового альдегида в последовательности этих модифицированных хитозанов привело к закономерному увеличению интенсивности полосы этиленовых связей при 1562 $см^{-1}$. Такой же паттерн наблюдался для колебаний C-H-группировки при 2936 $см^{-1}$.

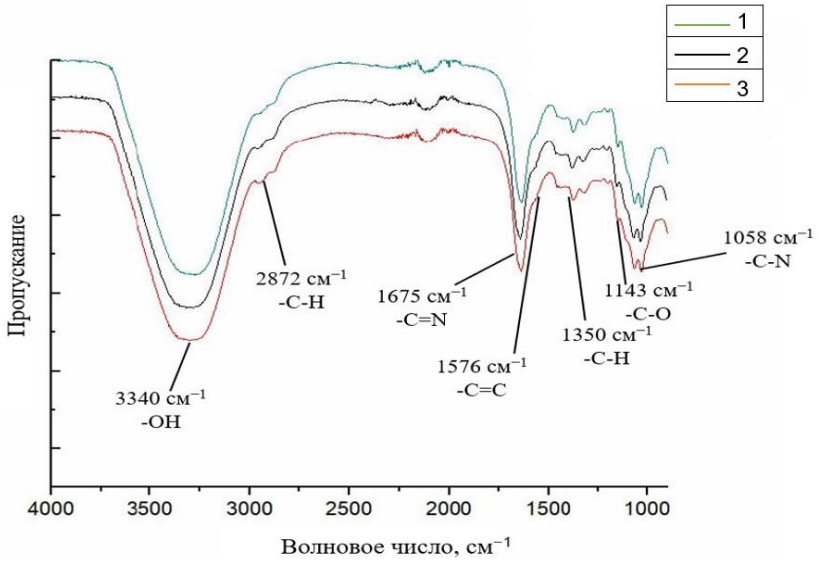


*Рис. 2. ИК-спектры частиц: 1 – частицы с количеством глутарового альдегида 1,13*10² моль, 2 – частицы с количеством глутарового альдегида 2,26*10² моль, 3 – частицы с количеством глутарового альдегида 3,39*102 моль*

Для оценки стабильности системы был определен ζ-потенциал полученных коллоидов. Так, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оценка значения ζ-потенциала в зависимости от количества внесенного сшивающего агента

Количество глутарового альдегида, 102 моль	ζ-потенциал, мВ
1,13	23,31±0,62
2,26	27,10±0,71
3,39	32,54±0,79

Заключение

В ходе исследования были получены наночастицы на основе хитозана, отличие которых состояло в концентрации глутарового альдегида. На основе ИК-спектров можно сказать о полноте проведения альдольной конденсации. Также при сравнении ИК-спектров частиц увеличение содержания глутарового альдегида обуславливало увеличение интенсивности полос – C = C и -C-H групп, а также увеличению стабильности частиц за счет большей степени сшивки межмолекулярных сегментов хитозана.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (проект FSWM-2025-0013).

Список литературы

1. Cheng Z., Li M., Dey R., Chen Y. Nanomaterials for cancer therapy: current progress and perspectives // Journal of Hematology & Oncology. – 2021. – V. 14. – P. 1–27.

2. Ramasamy T., Tran T.H., Cho H.J., Hwan Kim J. Chitosan-Based Polyelectrolyte Complexes as Potential Nanoparticulate Carriers: Physicochemical and Biological Characterization // Pharmaceutical Research. – 2014. – V. 31. – P. 1302–1314.

3. Черникова Э.Е., Загвозкин М.Д., Курзина И.А., Брусевич А. Получение и исследование pH-чувствительных систем доставки инкапсулированных белковых молекул на основе хитозана // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2024. – № 36. – С. 126–138.

УДК 54-185

Получение глубоких эвтектических растворителей на основе оксикарбоновых кислот

Э.Е. Моллагалиева, Г.Е. Дубиненко, А.Д. Бадараев
Научный руководитель: к.т.н. А.А. Волохова
Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: elnura.m-k@mail.ru

Development of deep eutectic solvents based on oxycarboxylic acids

E.E. Mollagalieva, G.E. Dubinenko, A.D. Badaraev
Scientific Supervisor: Ph.D. A.A. Volokhova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: elnura.m-k@mail.ru

Abstract. *Human life and healthcare are of the highest value, and injuries of varying degrees are one of the main causes of disability. The development and improvement of implantable devices for the treatment of injuries will improve the quality of life of the injured, accelerate their rehabilitation process, and reduce the likelihood of complications. However, the high incidence of various complications associated with implants, including the formation of pathogenic microflora, requires further research to reduce risks and improve treatment efficacy. Deep eutectic solvents can help solve problems related to implant integration, as they possess antibacterial properties and can suppress pathogenic microflora. These solvents may form a shell that normalizes the microflora of the system. This shell is formed from a eutectic mixture containing various neutral and ionic compounds. This article describes deep eutectic solvents, their properties, and synthesis based on tetraethylammonium and choline chloride with oxycarboxylic acids.*

Key words*: Deep eutectic solvents, eutectogel, choline chloride, tetraethylammonium chloride*

Введение

Повреждения кожи и органов опорно-двигательной системы играют значительную роль в патогенезе травм, поэтому учёные разрабатывают различные методы восстановления структурной и функциональной целостности этих тканей. Однако при протезировании и имплантации бактериальные инфекции являются серьезными осложнениями. Среди перспективных соединений, обладающих антибактериальными свойствами, можно отметить относительно новый класс ионных жидкостей – глубокие эвтектические растворители (ГЭР) [1]. Глубокие эвтектические растворители − представляют собой многокомпонентные системы, включающие два или более компонента, которые образуют эвтектическую смесь с точкой плавления значительно ниже температуры плавления отдельного компонента. Эти смеси формируются при определенной температуре, называемой эвтектической точкой. Например, сочетание хлорида холина и молочной кислоты образует глубокие эвтектические растворители с температурой плавления ниже 20 °C, но температура плавления чистой молочной кислоты составляет 122°C, а хлорида холина – 302 °C [2].

Экспериментальная часть

Образцы получены синтезом ГЭР основаным на смешивании оксикарбоновых кислот – молочной кислоты (МК), винной кислоты (ВК), гликолевой кислоты (ГК) и четвертичных аммонивых солей – хлорида холина (ХХ) и хлорида тетраэтиламмония (ХТЭА) при постоянном перемешивании и нагреве до 80 °C. Исследован химический состав ГЭР методом инфракрасной-спектроскопии с Фурье-преобразованием Tensor 27 (Bruker Optik GmbH, Германия). Для определения кислотности растворов ГЭР, измеряли их водородный показатель (pH) с помощью потенциометрического pH-метра ТАН-1 (НПП Томьаналит, Россия) с

электродом для измерения микрообразцов STMICRO8 (Ohaus, Китай). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH GmbH, Германия) были исследованы термические свойства ГЭР, исследования проводились в диапазоне температур от – 20°C до + 100°C в атмосфере аргона. Динамическую вязкость и плотность ГЭР оценивали с использованием вискозиметра Штабингера SVM3000 (Anton Paar, Австрия) с диапазоном температуры от 0°C до 80°C с шагом 5°C. Методом кольца дю Нуи исследовали поверхностное натяжение полученных ГЭР. Так же проведены исследования микробиологических свойств ГЭР, такие как оценка цитотоксического действия исследуемых веществ. Определена МПК и МБК методом микроразведения бульона Мюллера-Хинтона с начальной концентрацией 100 мкл·мл-1, использовались следующие штаммы бактерий: Escherichia coli ATCC 25922 (E. coli), Staphylococcus aureus ATCC 6538-P (S. aureus), Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853 (P. Aeruginosa), метициллин-резистентный Staphylococcus aureus ATCC 43300 (MRSA), (SPL Life Sciences Co., Южная Корея). Для оценки цитотоксичности полученных ГЭР методом МТТ-теста определяли их концентрацию полумаксимального ингибирования (IC50) с использованием клеток фибробластов эмбриона мыши (линия 3T3-L1).

Результаты

В результате проведенных исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии было выбрано соотношение 2:1 донора:акцептора водородной связи для дальнейших исследований было выбрано как самое близкое к эквимолярному и показывающее термическое поведение эвтектической смеси. При данном соотношении оксикарбоновых кислот и четвртичных аммониевых солей был проведен синтез всех групп ГЭР в последующих экспериментах. Методом Инфракрасной-спектроскопии была исследована химическая структура ГЭР. На рис. 1 показаны нормированные спектры ГЭР и их составляющих.

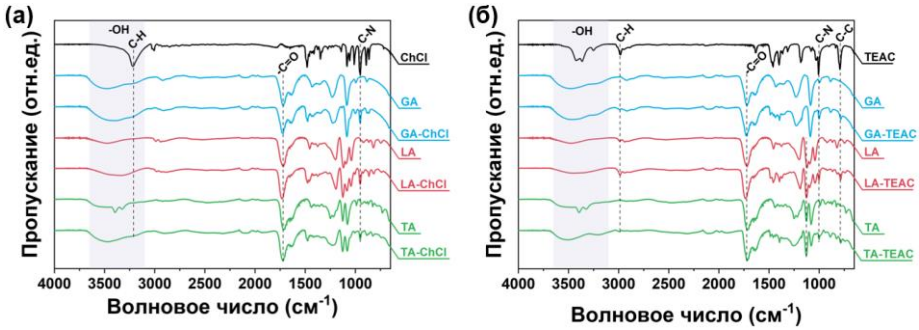


Рис. 1. ИК спектры полученных ГЭР и их исходных компонентов, где а ГЭР с ХХ, а б с ХТЭА

Поскольку для синтеза ГЭР применялись водные растворы кислот, точно определить интенсивность формирования водородных связей между компонентами ГЭР сложно из-за наложения полос, соответствующих водородным связям гидроксильных групп и полосам молекулы воды в диапазоне 3600–3000 $см^{-1}$. В процессе изучения динамической вязкости полученных ГЭР было установлено, что существует прямая связь между содержанием воды в ГЭР и изменениями его вязкости. Наиболее высокой вязкостью в интервале температур от 0 °C до комнатной обладали ГЭР на основе МК, тогда как наименьшую вязкость демонстрировали ГЭР на основе гликолевой кислоты. В целом, вязкость всех ГЭР уменьшалась с повышением температуры, достигая значений от 17,78 до 115,66 мПа·с при температуре 37 °C. Изучение поверхностного натяжения полученных ГЭР с использованием хлорида холина в качестве донора водородной связи показало, что для ГЭР на основе гликолевой кислоты и молочной кислоты наблюдается уменьшение поверхностного натяжения при увеличении содержания воды (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства ГЭР

№	ГЭР	Донор водородной связяи (D)	Акцептор водородной связи (A)	nD, моль	nA, моль
1	ГК-ХХ	Гликолевая кислота	Хлорид холина	2	1
	ГК-ХТЭА	Гликолевая кислота	Хлорид тетраэтиламмония		
	МК-ХХ	Молочная кислота	Хлорид холина		
	МК-ХТЭА	Молочная кислота	Хлорид тетраэтиламмония		
	ВК-ХХ	Винная кислота	Хлорид холина		
	ВК-ХТЭА	Винная кислота	Хлорид тетраэтиламмония		

Тем не менее, самое высокое значение этого параметра было зафиксировано у третьего ГЭР, что также указывает на пониженную способность винной кислоты образовывать водородные связи. Для оценки токсического воздействия полученных ГЭР на клетки соединительных тканей оценивали жизнеспособность клеток и концентрацию полумаксимального ингибирования IC50 в эксперименте с использованием фибробластов линии 3T3-L1. Данные клеточных исследований in vitro демонстрируют, что ГЭР, основанные на водных растворах оксикарбоновых кислот и четвертичных аммониевых солей в повышенных концентрациях, характеризуются лучшей биосовместимостью по сравнению с их индивидуальными компонентами. Этот аспект играет ключевую роль в создании антибактериальных препаратов на основе ГЭР, безопасных для широкого спектра медицинских приложений, предполагающих непосредственный контакт с тканями человеческого организма. Анализ результатов определения МПК и МБК показывает, что все составы ГЭР проявляли заметный ингибирующий и бактерицидный эффект против всех четырёх исследованных бактериальных штаммов. Стоит подчеркнуть, что значения МПК почти во всех случаях были ниже значений IC50.

Заключение

В результате проведенных исследований были синтезированы шесть образцов глубоких эвтектических растворителей, было определено образование эвтектических смесей в результате образования водородных связей между компонентами. Исследования физико-химических характеристик, полученных образцов, позволили выявить, что хлорид тетраэтиламмония в роли акцептора водородной связи и молочная кислота в роли донора водородной связи обладают наименьшими способностями к формированию водородных связей среди изученных компонентов. Было обнаружено, что создание глубоких эвтектических растворителей с применением водных растворов оксикарбоновых кислот, содержащих до 30 % воды по массе. Полученные таким образом глубокие эвтектические растворители образуют устойчивые эвтектические смеси, предположительно трехкомпонентные, где вода выступает третьим компонентом. Исследование антибактериальных и токсикологических свойств и их отдельных компонентов продемонстрировало лучшую биосовместимость глубоких эвтектических растворителей по сравнению с оксикарбоновыми кислотами, а также их высокую эффективность в подавлении роста как свободных бактерий, так и биопленок, а также в уничтожении бактерий и разрушении уже сформировавшихся биопленок.

Исследования поддержаны Российским научным фондом, проект № 24-23-00471.

Список литературы

1. Swebocki T. et al. Deep eutectic solvents comprising organic acids and their application in (Bio) Medicine // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, № 10. – P. 8492.

2. Zain M.S.C., Yeoh J.X., Lee S.Y., Shaari K. Physicochemical Properties of Choline Chloride-Based Natural Deep Eutectic Solvents (Nades) and Their Applicability for Extracting Oil Palm Flavonoids // Sustainability. – Switzerland. – 2021. – Vol. 13. – P. 12981.

УДК 543.544

Хроматографические методы контроля стабильности β-пропиолактона

А.Е. Мудрикова, Е.В. Упыренко, Д.А. Кургачев
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

Chromatographic methods for stability control of β-propiolactone

A.E. Mudrikova, E.V. Upyrenko, D.A. Kurgachev
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050
E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

Abstract. *In this work, the polymerization of β-propiolactone at a temperature of plus 35 °C was studied using two samples as an example. As models for the study, a foreign sample from SERVA Electrophoresis GmbH and a domestic sample produced by ECT-center were used. The stability of the samples was assessed using gas chromatography and gel permeation chromatography. As stability markers, it is proposed to use the concentration of acrylic acid, the content of which is assessed by gas chromatography, as well as the mass fraction of the resulting polymers and their mass-average molecular weight, determined by gel permeation chromatography.*
Key words: *β-propiolactone, stability, gas chromatography, gel permeation chromatography.*

Введение

β-Пропиолактон характеризуется крайне высокой реакционной способностью, в частности, вступает в реакции полимеризации с различными органическими и неорганическими соединениями. Данные реакции β-пропиолактона детально изучены Грэшемом и сотрудниками [1–3]. Однако, β-пропиолактон также способен самостоятельно образовывать полимеры различной молекулярной массы, свойства которых описаны Евстроповым и коллегами [4]. Образование полимеров негативно сказывается на свойствах β-пропиолактона как инактивирующего агента, используемого при создании противовирусных вакцин. Изучение стабильности β-пропиолактона при работе в обычных условиях является важной аналитической задачей. В данной работе на примере двух образцов изучена полимеризация β-пропиолактона при температуре плюс 35 °С. В качестве моделей для исследования использованы зарубежный образец фирмы SERVA Electrophoresis GmbH и отечественный образец производства ООО «ИХТЦ». Оценку стабильности образцов проводили методами газовой хроматографии и гель-проникающей хроматографии.

Экспериментальная часть

Оборудование, реактивы и материалы: колонка капиллярная 30 м × 0,25 мм на основе полиэтиленгликоля DB-WAX с толщиной слоя 0,25 мкм; колонка для гель-проникающей хроматографии PLgel MIXED-E с молекулярно-массовым диапазоном до 25 000 г/моль (300×7,5мм); газовый хроматограф «Хроматэк Кристалл 5000.2» (ЗАО «СКБ Хроматэк», РФ); хроматограф жидкостной Agilent 1260 Infinity LC с рефрактометрическим детектором («Agilent Technologies», Германия); одноканальный дозатор переменного объема, 100-1000 мкл, (LLG «Labware», Китай); ацетонитрил химически чистый; хлороформ химически чистый; виалы N9 с крышками.

Эксперимент по стабильности β-пропиолактона проведен в течение 14 суток на двух образцах, зарубежном и отечественном – для сравнения полученных результатов. Отобранные фракции образцов помещали в термостат с температурой плюс 35 ± 2 °С и отбирали согласно

схеме эксперимента. Для определения содержания нормируемых примесей в образцах использовали метод газовой хроматографии; для изучения молекулярно-массового распределения (ММР) образующихся полимеров и изучения протекания процесса полимеризации β-пропиолактона в условиях эксперимента использовали метод гель-проникающей хроматографии.

Результаты

В ходе исследования содержания нормируемых примесей методом газовой хроматографии обнаружен рост концентрации акриловой кислоты одновременно с увеличением времени термостатирования образцов. Полученные результаты представлены на рис. 1.

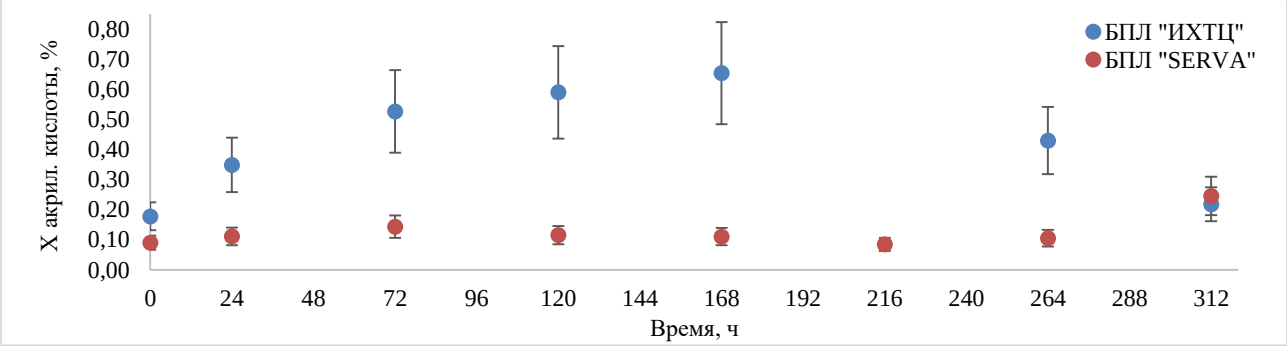


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации акриловой кислоты от времени термостатирования

Таким образом, установлено, что акриловая кислота может выступать маркёром стабильности β-пропиолактона, поскольку она образуется в результате раскрытия лактонного цикла, что является побочной реакцией полимеризации β-пропиолактона.

По результатам исследования методом гель-проникающей хроматографии установлено, что происходит возрастание содержания полимеров с увеличением времени термостатирования. Результаты представлены на рис. 2. По истечении 14 суток массовая доля полимеров в β-пропиолактоне Serva составила более 80 %; для отечественного аналога – два раза меньше. Учитывая рост концентрации акриловой кислоты для отечественного аналога, можно сделать предположение, что в отечественном β-пропиолактоне протекают побочные реакции, в результате которых образуются вещества с низкой молекулярной массой, и которые нельзя оценить методом гель-проникающей хроматографии в условиях исследования.

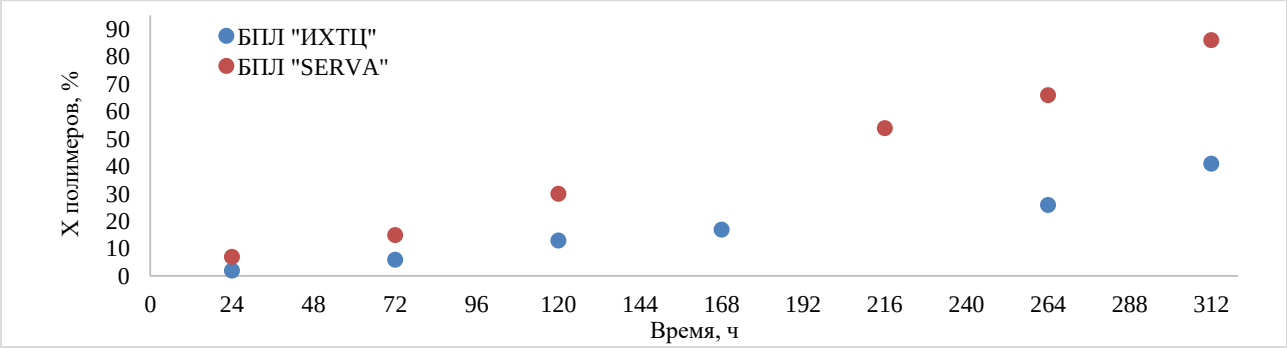


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации полимеров от времени термостатирования

Данное предположение подтверждается результатами исследования среднемассовой молекулярной массы. Данные приведены на рис. 3.

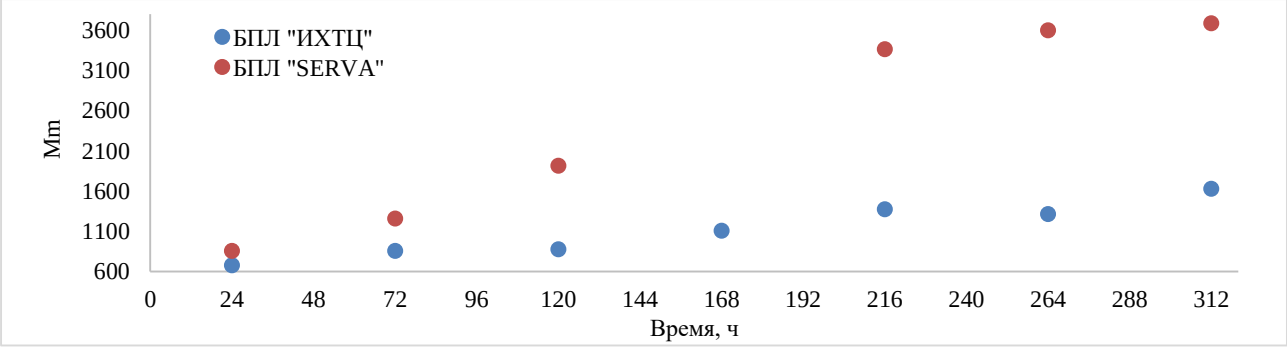


Рис. 3. Зависимость среднемассовой молекулярной массы полимеров от времени термостатирования

Как видно из рис. 3, наблюдается увеличение среднемассовой молекулярной массы образующихся полимеров. В случае зарубежного аналога, величина молекулярной массы растет значительно быстрее, что может быть связано с разными процессами очистки сырья и, следовательно, разным составом примесей β-пропиолактона.

Заключение

По результатам исследования проведена оценка стабильности двух образцов β-пропиолактона при температуре плюс 35 °C. В качестве методов оценки предложены методы газовой хроматографии и гель-проникающей хроматографии. В качестве маркеров стабильности предложено использовать концентрацию акриловой кислоты, содержание которой оценивается методом газовой хроматографии, а также массовую долю образующихся полимеров, и их среднемассовую молекулярную массу, определяемые методом гель-проникающей хроматографии.

Работа выполнена совместно с Лабораторией Органического Синтеза Химического факультета НИ ТГУ в рамках Постановления Правительства РФ от 18 февраля 2022 г. № 208 «О предоставлении субсидии из федерального бюджета автономной некоммерческой организации "Агентство по технологическому развитию" на поддержку проектов, предусматривающих разработку конструкторской документации на комплектующие изделия, необходимые для отраслей промышленности».

Список литературы

1. Greshman T.L., Jansen J.E., Shaver F.W. et al. β-Propiolactone. II. Reactions with Salts of Inorganic Acids // Journal of the American Chemical Society. – 1948. – Vol. 70, № 3. – P. 999–1001.

2. Gresham T.L., Jansen J.E., Shaver F.W. et al. β-Propiolactone. V. Reaction with Alcohols // Journal of the American Chemical Society. – 1948. – Vol. 70, № 3. – P. 1004–1006.

3. Gresham T.L., Jansen J.E., Shaver F.W. et al. β-Propiolactone. VI. Reactions with Phenols, Thiophenols and their Salts // Journal of the American Chemical Society. – 1949. – Vol. 71, № 2. – P. 661–663.

4. Евстропов А.А., Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г. и др. Термодинамические параметры β-пропиолактона, поли-β-пропиолактона и процесса полимеризации β-пропиолактона в области 0–400° К // Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т.21, № 9. – С. 2038–2044.

УДК 581:53

Влияние сверхвысокочастотное излучение на прорастания и всхожесть кукурузы при лабораторных условиях

Ф.М. Назиров
Научный руководитель: д.ф.-м.н. Т.А. Ходжазода
Физический факультет Таджикский национальный университет,
Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки 17, 734025
E-mail: Firdavs044@gmail.com

Effect of ultra-high frequency radiation on germination and germination of maize under laboratory conditions

F.M. Nazirov
Scientific Supervisor: Dr. T.A. Khojazoda
Faculty of Physics Tajik National University, Tajikistan, Dushanbe, Rudaki Ave. 17, 734025.
E-mail: Firdavs044@gmail.com

Abstract. *To improve the germination and growth of corn seeds, this study investigated the effects of treating them with a high-frequency electromagnetic field (microwave radiation, MW). The treatment was conducted at three power levels—low (87.5 W), medium (385 W), and high (525 W)—for durations of 5, 10, 15, and 20 seconds. The results showed that MW energy positively influenced germination and root development. The medium power level (385 W) yielded the best results, while the high-power level had a negative effect on growth.*
Key words*: microwave radiation, seed germination, morphological characteristics of seedlings, plant cultivation, laboratory conditions, acceleration of growth processes.*

Введение

Электромагнитное поле сверхвысокой частоты (СВЧ) с частотой 2450 МГц и мощностью 2680 Вт применялось для предпосевной обработки семян с использованием установки «Импульс-ЗУ». В лабораторных исследованиях семена обрабатывались от 10 до 160 секунд, после чего оценивали их всхожесть, энергию прорастания, длину и массу проростков. Практическое применение СВЧ-обработки показало увеличение урожайности: в Пензенской области урожай свеклы вырос на 23 % (9 т/га), а сбор зеленой массы кукурузы – на 22 % (3,3 т/га). Выход кормовых единиц увеличился на 39%, а содержание пере варимого протеина – на 70 % [1].

Электромагнитное поле сверхвысокой частоты (СВЧ) влияет на прорастание семян, развитие растений и качество зерна, включая содержание белка и клейковины, важных для хлебопекарной отрасли. Исследовались 6 сортов мягкой яровой пшеницы Казахстана, обработанных СВЧ (2,45 ГГц, 1,2 кВт) на 5 и 10 секунд. Обработка в 5 секунд улучшила содержание белка на 4,1–18,6 % и клейковины на 7,2–13,3 % по сравнению с контролем. При 10-секундной экспозиции показатели снизились: белок на 2,5–13,8 %, клейковина на 3,7–21,7 %. Вариабельность содержания белка выше, чем у клейковины. Исследования проводились на урожае 2010–2012 годов [2].

Рассматриваемые в обзоре СВЧ-установки рассчитаны на большой объем обрабатываемого семенного материала и не могут удовлетворять требованиям для проведения предпосевной обработки семян зеленных культур. Технология посева зеленных культур в рамках одного хозяйства не предполагает использование больших объемов посевного материала, поэтому необходимо разработать СВЧ-установку с соответствующими параметрами, а также исследовать режимы электрофизического воздействия ЭМП СВЧ на семена зеленных культур для дальнейшей разработки производственной СВЧ-установки, наиболее полно удовлетворяющей потребности сельхозпроизводителей [3].

Важное значение имеет оценка эффективности предпосевного воздействия ЭМП СВЧ в зависимости от биологических особенностей культуры. В настоящее время установлено, что в одинаковых условиях эффект стимуляции может различаться в зависимости от сорта. Из данных, полученных в лабораторных и полевых опытах, видно, что лабораторная и полевая всхожесть изменяется под воздействием предпосевной обработки ЭМП СВЧ. Для семян сорта «Полесский 103» и «Дарья» с влажностью 15 % максимальный стимулирующий эффект оказывает предпосевное воздействие ЭМП СВЧ режимом 2 на лабораторную и полевую всхожесть. В то же время семена кукурузы сорта «Дарья» с влажностью 10 % реагируют только на воздействие ЭМП СВЧ режимом 1, а все остальные варианты обработки оказывают отрицательное влияние на всхожесть как в лабораторных, так и в полевых опытах. Такая реакция может быть связана с тем, что в семенах недостаточно химически связанной воды, которая в первую очередь поглощает электромагнитные волны СВЧ диапазона. Показано, что наилучшее время от момента обработки до посева семян составляет 10 дней, именно через этот промежуток времени полевая всхожесть достигает максимального эффекта у семян кукурузы сорта «Дарья». Кроме того, отмечено, что наибольшая разница между всхожестью обработанных и необработанных семян наблюдается при низкой исходной всхожести посевного материала. Поэтому исследования в данном направлении должны быть продолжены для подбора оптимальных параметров обработки семян ЭМП СВЧ для достижения максимального стимулирующего эффекта [4].

В настоящее время важная роль отводится изучению альтернативных химическому методу приёмов защиты сельскохозяйственных культур. По мнению некоторых специалистов, перспективной является предпосевная обработка семян физическими факторами, одним из которых является современная, экологически безопасная технология предпосевной обработки семян электромагнитным полем сверхвысокочастотного диапазона (ЭМП СВЧ), разработанная в «Институте ядерных проблем» БГУ. Предпосевная обработка семян ЭМП СВЧ может использоваться для ускорения роста, повышения урожайности и улучшения качества получаемой продукции. В основе разработанного метода лежит резонансное воздействие микроволновой энергии низкого уровня мощности на биологические объекты. При воздействии электромагнитным полем с частотой, близкой или равной резонансной частоте обрабатываемых семян, происходит преобразование внешнего излучения в собственные колебания белковых молекул, что ускоряет биохимические реакции и влияет на ферментативную активность семян [5].

Экспериментальная часть

Одним из перспективных методов использования СВЧ-энергии в сельском хозяйстве является обработка семян, что повышает их всхожесть, уничтожает микроорганизмы, снижает потребность в химических препаратах и делает процесс экологичным.

В исследовании использовалась микроволновая печь «ЗАРГЕТ» с тремя режимами мощности (87,5 Вт, 385 Вт, 525 Вт). Семена кукурузы сорта «ДИЛШОД» обрабатывались в течение 5, 10, 15 и 20 секунд. Процесс проводился в лаборатории Сибирского НИИСХ, в соответствии с ГОСТ 12038-84.

Для эксперимента 25 семян раскладывались на фильтровальной бумаге (20 × 50 см), смачивались водой и помещались в лабораторные стаканы. Эксперименты проводились в двух повторениях. Стаканчики хранились в термостате при 25 °C, с ежедневным увлажнением. На третий день наблюдался первый поклёв, на седьмой — общий прирост.

СВЧ-обработка активирует биохимические процессы в семенах, улучшая их прорастание. Электромагнитное поле вызывает внутренний нагрев, перемещая влагу и активируя ферменты, что способствует росту зародыша.

После обработки семена высаживали в лабораторных условиях. Ростки выращивались в рулонах при светопериоде 11/13 часов день/ночь, температуре 23–25 °C и влажности 85–90 %.

Освещенность (120 μмоль/м²·с) обеспечивала фотосинтез. Контрольные семена без обработки использовались для сравнения эффективности метода.

Результаты

При исследовании воздействия СВЧ-облучения на прорастание семян кукурузы при разной мощности и длительности обработки было установлено, что выбор оптимального режима имеет большое значение. При низкой мощности (87,5 Вт) и обработке в течение 15 секунд были получены лучшие результаты: 95 % семян проросли на третий день, а общая всхожесть составила 100 %. В этом случае длина корня достигла 31,2 см, а длина побегов – 20,3 см.

Использование средней мощности (385 Вт) также дало хорошие результаты: всхожесть составила 90 %, а длина корня – 30,9 см, что свидетельствует о благоприятном влиянии этого режима на развитие растений. Однако обработка высокой мощностью (525 Вт) привела к уменьшению длины корня и снижению всхожести до 85 %.

Исследование показало, что применение СВЧ-энергии может улучшить прорастание семян кукурузы, но выбор правильного режима обработки крайне важен. Низкая и средняя мощности дают лучшие результаты, тогда как высокая мощность может оказывать отрицательное влияние на рост растений. Для определения оптимальных условий необходимы дальнейшие исследования.

Заключение

Проведенные эксперименты по обработке семян кукурузы с использованием сверхвысокочастотного излучения (СВЧ) показали значительное влияние этого метода на всхожесть и рост семян. Наилучшие результаты достигнуты при малой мощности (87,5 Вт) в течение 15–20 секунд, где наблюдалась максимальная всхожесть и улучшение роста семян. Средняя мощность (385 Вт) также показала хорошие результаты, но уступала малой мощности в эффективности. Высокая мощность (525 Вт) обеспечила высокую всхожесть, но отрицательно сказалась на длине корней и проростков.

Применение СВЧ-энергии доказало свою эффективность в повышении всхожести и улучшении роста семян кукурузы. Однако выбор оптимальных параметров мощности и времени обработки является критически важным для достижения наилучших результатов. В будущем рекомендуется проводить дополнительные исследования для оптимизации режимов обработки и изучения их воздействия на другие культуры.

Список литературы

1. Чирков А.И., Богун В.П. Использование СВЧ-энергии для предпосевной обработки семян // Нива Поволжья: научно-теоретический и практический журнал для ученых и специалистов. – 2010. – № 2 (15). – С. 34–39.

2. Кондратенко Е.П., Соболева О.М., Егорова И.В., Вербицкая Н.В. Изменение качества зерна пшеницы под воздействием электромагнитного поля сверхвысокой частоты // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2015. – № 5 (127). – С. 29–33.

3. Бастрон А.В., Заплетина А.В., Логачёв А.В. Обзор СВЧ-установок для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2015. – № 5. – С 63–68.

4. Пушкина Н.В., Шиманский Л.П., Курченко В.П. Влияние различных режимов предпосевной обработки электромагнитным полем сверхвысокочастотного диапазона на всхожесть кукурузы // Труды БГУ. – 2014. – Т. 9, Ч. 2. – С. 203–208.

5. Пушкина Н.В., Курченко В.П. Влияние предпосевной электромагнитной обработки на всхожесть семян кукурузы // Труды БГУ. – 2014. – Т. 9, Ч. 2. – С. 198–202.

УДК 544.478

Влияние метода введения церия в структуру OMS-2 на физико-химические и каталитические свойства Cu-Ce-OMS-2 катализаторов для процесса SCR-CO

П.Н. Никитина, Е.Д. Блинов
Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.В. Водянкина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mai: polusha2903@gmail.com

Effect of the method of introducing cerium into the OMS-2 structure on the physicochemical and catalytic properties of Cu-Ce-OMS-2 catalysts for the SCR-CO process

P.N. Nikitina, E.D. Blinov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Vodyankina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: polusha2903@gmail.com

Abstract. *Copper-containing catalysts based on cerium-modified OMS-2 were synthesized using hydrothermal treatment (HT) and precipitation-precipitation (DP). The introduction of cerium with HT prevents the formation of the cryptomelane structure, while DP preserves it. Modification with copper increases oxygen mobility on the surface, which leads to high activity in the selective catalytic reduction of NO using CO (SCR-CO) at low temperature. Both catalysts provide complete conversion of NO and CO (100 %) at a temperature of 200 °C with a selectivity of 83–86 % and stability in wet conditions (loss of activity of less than 10 %). This report examines the potential of these materials for low-temperature emission control technologies.*

Key words*: OMS-2 catalysts, Selective Catalytic Reduction (SCR-CO), hydrothermal treatment, deposition-precipitation.*

Введение

В условиях интенсивного развития промышленности и транспорта остро стоит проблема загрязнения атмосферы оксидами азота (NO_x), которые представляют серьёзную угрозу для экосистемы и здоровья человека. Одним из эффективных методов нейтрализации NO_x является селективное каталитическое восстановление (SCR), где в качестве восстановителя может выступать монооксид углерода (CO). Преимущество метода SCR-CO заключается в одновременном удалении двух опасных компонентов выхлопных газов – оксиды азота (II, IV) и монооксид углерода, который окисляется до менее токсичного углекислого газа [1, 2]. Перспективными катализаторами для процесса SCR-CO являются материалы на основе оксида марганца с криптомелановой структурой (OMS-2). Их уникальная морфология обеспечивает высокую активность за счёт смешанной валентности марганца и термической стабильности. Однако, недостатком OMS-2 является снижение каталитической эффективности в условиях высокой влажности. Решить эту проблему, а также увеличить каталитическую активность, возможно с помощью модификации структуры переходными металлами, такими как церий (Ce) и медь (Cu) [1, 3]. Церий, благодаря своим уникальным окислительно-восстановительным свойствам, усиливает кислородную подвижность, а медь может значительно увеличить каталитическую активность без внесения благородных металлов [4, 5]. Свойства катализаторов, включая их текстуру, доступность активных центров и эффективность в реакциях, существенно зависят от способа получения материала. Гидротермальная обработка (ГТО) позволяет формировать кристаллические структуры с высокой степенью упорядоченности, тогда как метод контролируемого осаждения на носитель (deposition-precipitation) обеспечивает равномерное распределение металлов на поверхности, что может влиять на доступность активных центров [3]. Однако,

в литературных данных нет достаточной информации по зависимости свойств катализаторов на основе OMS-2, модифицированных Cu и Ce, от способа нанесения активных компонентов.

Целью данной работы является сравнительный анализ текстурных характеристик, физико-химических свойств и каталитической активности медьсодержащих катализаторов на основе Ce-модифицированного OMS-2 (Cu/Ce-OMS-2, Cu/Ce/OMS-2), синтезированного методами ГТО и контролируемого осаждения на носитель.

Экспериментальная часть

В исследовании использовались катализаторы Cu/Ce-OMS-2 и Cu/Ce/OMS-2, а также OMS-2 в качестве образца сравнения. Немодифицированный OMS-2 был получен методом соосаждения из растворов $KMnO_4$ и $Mn(NO_3)_2$ с последующей гидротермальной обработкой (120 °C, 12 ч). Введение церия в структуру OMS-2 осуществляли на этапе соосаждения добавкой нитрата церия в исходную реакционную смесь. Для получения Ce/OMS-2 церий наносили на готовый OMS-2 методом контролируемого осаждения из раствора нитрата церия с использованием концентрированного водного раствора аммиака (NH_3) в качестве осадителя. В обоих случаях теоретическое содержание церия составляло 5 % масс. Далее на образцы Ce-OMS-2 и Ce/OMS-2 наносили медь методом пропитки по влагоёмкости из раствора ее нитрата (теоретическое содержание составляло 4 % масс).

Изучение физико-химических свойств катализаторов проводилось комплексом методов: низкотемпературной адсорбцией азота, рентгенофлуоресцентным анализом (РФлА), рентгенофазовым анализом (РФА), спектроскопией комбинационного рассеяния (КР), термопрограммируемым восстановлением в среде CO (ТПВ-CO) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). Эффективность катализаторов в реакции SCR-CO оценивали в проточном реакторе с фиксированным слоем катализатора в температурном диапазоне от 100 до 350 °C с объемной скоростью потока 12000 $ч^{-1}$ (0,16 % NO, 0,16 % CO в He). Стабильность катализаторов в реакции SCR-CO исследовали в присутствии паров воды (1,5 %) в течение 8 часов.

Результаты

Катализаторы Cu/Ce-OMS-2 и Cu/Ce/OMS-2 демонстрируют значительно более высокую низкотемпературную активность по сравнению с немодифицированным OMS-2. При повышении температуры до 200 °C Cu/Ce-OMS-2 показывает полную конверсию NO и CO (100 %) с селективностью N_2 85,7 %, а Cu/Ce/OMS-2 – конверсию NO и CO равную 100 % и 90 % соответственно, а также 83,6 % селективности по азоту. В то же время OMS-2 при 200 °C достигает лишь 29,4 % конверсии NO и 31 % конверсии CO, при этом селективность по N_2 равно 0 %. В высокотемпературном диапазоне (300–350 °C) все катализаторы демонстрируют максимальные значения конверсии (100 % для CO и NO) и селективности N_2 (67–100 %). При добавлении в смесь газов паров воды оба катализатора проявляют устойчивость и сохраняют каталитическую активность (уменьшение конверсии NO и селективности по N_2 на 9,1 % и 13 % соответственно). Ключевое преимущество модифицированных образцов проявляется при 150–250 °C: их активность в 2-4 раза выше, чем у OMS-2, что делает их перспективными для низкотемпературной очистки газовых выбросов.

Из данных таблицы 1 можно сделать вывод, что метод введения церия оказывает значительное влияние на конечную структуру образца. Введение церия на стадии соосаждения приводит к кратному увеличению удельной поверхности и общего объема пор. Тогда как приготовление образца методом контролируемого осаждения на носитель не приводит к значительным изменениям текстурных характеристик.

Таблица 1

Элементный анализ и текстурные характеристики изучаемых катализаторов

Образец	Элементный анализ			Текстурные характеристики	
	K/Mn, мол.	Mn/Ce, мол.	Cu,% масс.	S(БЭТ), $м^2/г$	V(пор), $см^3/г$
OMS-2	0,117	-	-	28	0,084
Cu/Ce/OMS-2	0,117	36	5,7	30	0,120
Cu/Ce-OMS-2	0,091	20	5,3	50	0,205

Такие текстурные изменения для Cu/Ce-OMS-2 могут свидетельствовать о формировании отличной от OMS-2 структуры. Полученные спектры КР-спектроскопии и рентгенограммы РФА подтверждают, что Cu/Ce-OMS-2 лишь частично соответствует структуре типа OMS-2. На основании этого можно предположить, что на стадии ГТО присутствие церия не позволяет формироваться туннелеобразной структуре OMS-2, при этом происходит образование фазы пиролюзита. Для образца Cu/Ce/OMS-2 подтверждается сохранение изначальной 2×2 туннельной структуры. В ходе исследования было также определено что медь в модифицированных образцах находится на поверхности в высокодисперсном состоянии и не обнаруживается с помощью КР, РФА и ПЭМ. При этом наличие меди в образце фиксируется с помощью методов ТПВ-СО и РФлА. На основании полученных снимков ПЭМ можно сделать вывод, что в Cu/Ce/OMS-2 церий равномерно покрывает стержни фазы OMS-2.

Заключение

В ходе исследований установлено, что метод синтеза существенно влияет на структуру и физико-химические свойства катализаторов на основе OMS-2. Введение церия методом соосаждения (Cu/Ce-OMS-2) препятствует образованию криптомелановой структуры и способствует формированию фазы пиролюзита, что увеличивает удельную поверхность (до 50 $м^2/г$) и пористость (0,205 $см^3/г$). В то же время метод контролируемого осаждения церия (Cu/Ce/OMS-2) сохраняет исходную структуру OMS-2, обеспечивая умеренный рост пористости (0,120 $см^3/г$) без влияния на удельную поверхность. Оба катализатора демонстрируют высокую каталитическую активность и устойчивость к парам воды. Подробности зависимости каталитической активности от структуры будут обсуждены в докладе.

Список литературы

1. Cai C. et al. Study on CO-SCR performance of Ce modified OMS-2 catalysts // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11, № 6. – P. 111589.

2. Gholami Z. et al. Recent advances in selective catalytic reduction of NOx by carbon monoxide for flue gas cleaning process: a review // Catalysis Reviews. – 2021. – Vol. 63, № 1. – P. 68–119.

3. Blinov E.D. et al. Unravelling the Cu and Ce Effects in MnO2-Based Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation // Nanomaterials. – 2025. – Vol. 15, № 3. – P. 166.

4. Wang H. et al. Research progress of Cu-based and Ce-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO with CO // Surfaces and Interfaces. – 2024. – P. 104310.

5. Sun R. et al. Reducing N2O formation over CO-SCR systems with CuCe mixed metal oxides // ChemCatChem. – 2021. – Vol. 13, № 11. – P. 2709–2718.

УДК 543.94

Новые электрохимические сенсоры для вольтамперометрического определения интерферонов

А.А. Нурмаметова
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Г.Б. Слепченко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aan57@tpu.ru

New electrochemical sensors for voltammetric determination of interferons

A.A. Nurmametova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.B. Slepchenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aan57@tpu.ru

Abstract. *In this paper, we consider the possibility of using the voltammetric method to determine alpha- and gamma-interferon using an analytical complex that includes a polarizable working electrode, an auxiliary electrode, and a non-polarizable reference electrode. Traditional carbon electrodes used to determine organic compounds do not have sufficient sensitivity to analyze interferons in biological environments, which necessitated modifying the surface of the working glass carbon electrode. The auxiliary and reference electrodes were made on the basis of silver chloride. To increase the sensitivity of interferon determination, a carbon electrode with a modified surface is proposed. Gold and aryldiazonium salts with a carboxyl group were used as modifiers. The use of such an organo-modified electrode provided clear signals of alpha- and gamma-interferons in a background phosphate buffer solution with pH 9.18. The analysis results showed a linear dependence of the peak height on the concentration of interferons. It was also found that the maximum peak height is observed at the accumulation potential of –0.6 V. Optimization of the analysis conditions, such as the electrode material, accumulation potential, accumulation time and composition of the Electrolyte backgrounds, was successfully carried out. The use of gold for electrode modification is presented as one of the ways to increase the sensitivity of the method.*

Key words*: interferon, stripping voltammetry, glassy carbon electrode, modifier.*

Введение

Клеточный иммунный ответ является важным защитным механизмом организма от внутриклеточных патогенов, таких как вирусы, некоторые бактерии и паразиты. Он представляет собой реакцию клеток иммунной системы на определенные раздражители, так называемые антигены. Интерфероны – это группа белков, которые являются важными регуляторами экстренной защиты организма от вирусных инфекций. Важным аспектом в клинической практике является определение интерферонового статуса, который отражает наличие эндогенного интерферона и способность клеток его продуцировать. Это особенно важно при оценке устойчивости организма к вирусным инфекциям, а также при лечении интерфероном и иммуностимуляторами на основе интерферона.

Существует несколько методов определения уровня интерферона, в том числе иммуноферментный анализ, иммуноферментный анализ и методы, основанные на задержке цитопатического действия тестового вируса. Эти биологические методы активно используются в медицинской практике для определения уровня интерферона. Кроме того, существуют физико-химические методы определения интерферона. К ним относятся: хроматография на диэтиламиноэтил-сефарозе (ДЭАЭ-сефарозе) и сульфопропил-сефарозе (SP-сефарозе), обращенно-фазовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, пептидное

картирование и масс-спектрометрия высокого разрешения. Эти методы позволяют получить точные данные о содержании интерферонов и других биомолекул.

Несмотря на высокую эффективность используемых методов, в последние годы возрос интерес к электрохимическим методам анализа. Причиной этого являются высокая чувствительность при анализе органических веществ, которые были получены ранее для определения других лекарственных препаратов, таких как кардиостимуляторов, антибиотиков и других. Также немаловажна стоимость используемого оборудования и реактивов. Создание новых электрохимических сенсоров открывает возможность электрохимических методов к обнаружению широкого спектра органических соединений в малых содержаниях. Это делает их особенно актуальными для современного медицинского анализа, где требуются высокая точность и чувствительность.

Цель исследования – разработать новый электрохимический сенсор для вольтамперометрического определения интерферонов α и γ в биологических средах.

Экспериментальная часть

В работе использовался аналитический комплекс СТА, включающий в себя набор электродов для вольтамперометрического анализа, состоящий из поляризуемого рабочего и вспомогательного электродов, а так же неполяризуемого электрода сравнения, относительно которого измеряется потенциал рабочего электрода.

Традиционно, для вольтамперометрического определения большинства органических соединений, используют углеродсодержащие электроды. Для модификации поверхности стеклоуглеродного электрода нами были подобраны как металлические модификаторы, такой как золото и органический модификатор – арендиазоний. Применяется арендиазоний с различными заместителями, нами разработан способ и выбор модификатора. Было обнаружено, что при использовании O_2N- HOOC- и H_2N-заместителей, наиболее высокий аналитический сигнал наблюдается для HOOC-группы. Поэтому было принято решение остановиться на данном модификаторе поверхности электрода для определения органических соединений.

Таким образом, нами предложен способ получения нового электрохимического сенсора с использованием арендиазония с карбокси-группой (C = 0,0001 моль; t = 3 с) и выбор металлического модификатора – золота.

В качестве вспомогательного и электрода сравнения были использованы хлоридсеребряные электроды, заполненные раствором хлорида калия (C = 0,1 моль).

Результаты

Для повышения чувствительности определения данных органических соединений нами в качестве индикаторного электрода предложен углеродсодержащий с модифицированной поверхностью. В качестве модификаторов применили золото и соли арендиазония с карбоксильным заместителем. Использование такого органо-модифицированного электрода позволило получить четкие сигналы альфа и гамма интерферонов на фоне фосфатного буфера (pH 9,18). Нами показана возможность определения интерферонов в условиях, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые условия вольтамперометрического определения α-интерферона и γ-интерферона

Рабочие условия	α-интерферон	γ-интерферон
Рабочий электрод	ЗГЭ, СУЭ	ЗСУЭ
pH фосфатного буфера	pH = 9,18	pH = 9,18
Потенциал пика	0,60 В	0,70 В
Потенциал накопления	–0,6 В	–0,6 В
Время накопления	10 с	10 с

Данные из табл. 1 также представили в графическом варианте на рис. 1 и 2.

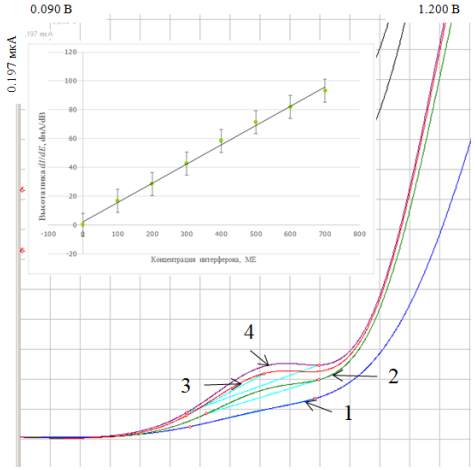


Рис. 1. Градуировочная зависимость и вольтамперограмма интерферона-γ

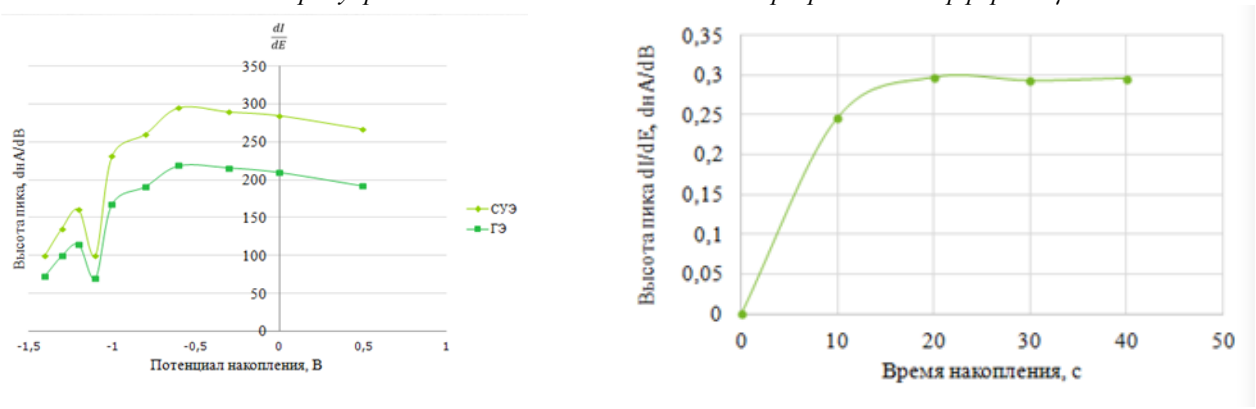


Рис. 2. Зависимость высоты аналитического сигнала интерферона-γ от потенциала накопления и от времени накопления. Фон – фосфатный буфер (pH = 9,18), СУЭ

Из результатов анализа видно, что с увеличением концентрации интерферона, линейно повышается высота пика. Максимальное значение аналитического сигнала гамма-интерферона наблюдается при потенциале – 0,6 В. Время накопления показывает, что основное влияние на аналитический сигнал оказывают не Фарадеевские процессы, а адсорбционная составляющая, поскольку от времени накопления практически не возрастает сигнал после 20 секунд.

Заключение

Таким образом, были подобраны некоторые рабочие условия определения интерферонов методом инверсионной вольтамперометрии: материал электрода, потенциал накопления, время накопления, фоновый электролит. Предложен один из рабочих способов модификации электродов золотом.

УДК 54.057, 544.421.032.76

мезо-Фторированные кобаламины: близкие структурные аналоги витамина B_{12} с повышенной окислительно-восстановительной активностью

В.С. Осокин, С.В. Макаров
Научный руководитель: профессор, д.х.н. С.А. Макаров
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, 153000
E-mail: osokin.vladimir33@gmail.com

meso-Fluorinated Cobalamins: Close Structural Analogues of Vitamin B_{12} with Enhanced Redox Reactivity

V.S. Osokin, S.V. Makarov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.V. Makarov
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky str., 7, 153000
E-mail: osokin.vladimir33@gmail.com

Abstract. *Here we report results of the synthesis of fluorinated at C10 position of corrin ring cyano- (F-CNCbl) and aqua (F-H_2OCbl) cobalamins and characterizing their redox properties. Experiments with bovine primary lung cells showed no cytotoxicity of F-CNCbl and F-H_2OCbl. Reductive decyanation of F-CNCbl by glutathione and reduction of F-H_2OCbl to Co(II)-form by glutathione proceed more efficiently than these reactions involving unmodified complexes, which may facilitate intracellular deligation of fluorinated Cbls especially in the case of patients with impaired metabolism of CblC-protein. We observed no C-F bond cleavage in fluorinated Cbls upon their reduction to Co(I)-form, whereas Br and Cl atoms in Cbl species can be eliminated during this process.*

Key words*: cobalamins, redox.*

Введение

Кобаламины (Cbls; витамин B_{12}) являются необходимыми питательными веществами для человека. Основными формами Cbls в природе являются метил-, аденозил-, аква-, глутатионил- и сульфито-Cbls, в то время как цианокобаламин (CNCbl) является лекарственной формой витамина B_{12}. Ключевым белком, участвующим в процессинге Cbls, является CblC-белок, который катализирует их расщепление с образованием Co(II)-формы (Cbl(II)). Мутации могут ухудшать каталитическую активность CblC-белка; таким образом, поиск видов Cbl, трансформирующихся под действием дефектного CblC-белка или внутриклеточных восстановителей (например, глутатиона) в Cbl(II), представляет собой важную задачу. Тиолато-Cbl являются перспективными кандидатами на эту роль. Однако этот эффект может быть достигнут и путем модификации структуры Cbl.

Несколько исследований показывают, что модификация C10- (мезо-) положения корринового кольца представляет собой эффективный способ изменения реакционной способности кобаламинов, т.е. окислительно-восстановительных свойств и поведения в процессах обмена лигандами [1]. Эта особенность может быть важна для разработки новых видов витамина B_{12}, перерабатываемых в коферментные формы внутри клеток пациентов с генетическими нарушениями, приводящими к неспособности белка CblC устранять верхний аксиальный лиганд в поглощенных видах Cbl.

Хотя мезохлорированные и бромированные Cbl известны уже давно [2], мезофторированные Cbl еще не были получены. Из-за малого ковалентного радиуса атома фтора, по сравнению с другими галогенами, мезофторированные Cbl могут иметь близкое структурное сходство с немодифицированными Cbl и могут распознаваться Cbl-зависимыми белками, в то время как разница в химической реактивности между мезофторированными и

немодифицированными Cbl может быть значительной. В этой работе мы впервые получили мезофторированные циано- (F-CNCbl) и аквакобаламины (F-H2OCbl) и сравнили их окислительно-восстановительную активность по сравнению с немодифицированными видами.

Экспериментальная часть

В качестве фторирующего агента при синтезе F-CNCbl и F-H_2OCbl был использован Selectfluor. F-CNCbl выделялся из реакционной смеси с помощью полупрепаративной ВЭЖХ. Включение атома фтора в структуру CNCbl было подтверждено масс-спектрометрическими методами MALDI и ESI и ^{19}F ЯМР спектром. Положение фтора в структуре продукта было определено с помощью ^{1}H ЯМР. Основные сигналы других протонов в структуре F-CNCbl были определены с использованием ^{1}H-^{13}C HSQC.

F-CNCbl может быть децианирован добавлением избытка сульфита в кислой среде в потоке аргона и дальнейшим окислением связанного сульфита до сульфата периодатом. Полученный F-H_2OCbl был очищен с помощью ВЭЖХ, и отсутствие цианида в его структуре было подтверждено с помощью ESI MS. F-H_2OCbl также был охарактеризован с помощью ^{1}H ЯМР и ^{1}H-^{13}C HSQC.

УФ-спектры регистрировали с помощью термостатированного (± 0,1 °C) спектрофотометра Shimadzu UV-1800 в кварцевых ячейках в анаэробных условиях.

Для определения цитотоксичности соединений в отношении первичных клеток легких крупного рогатого скота (LEK), клетки культивировали в DMEM в присутствии кобаламинов в течение 48 часов, а остаточную метаболическую активность оценивали с помощью МТТ-анализа.

Результаты

Включение атома фтора в корриновое кольцо приводит к изменению цвета с красного на фиолетовый и значительному красному смещению α-диапазона в УФ-спектре (583 нм), что намного сильнее относительно других галогенов: так у мезо-хлорированных и мезо-бромированных CNCbls полоса расположена на длине волны 574–576 нм (рис. 1).

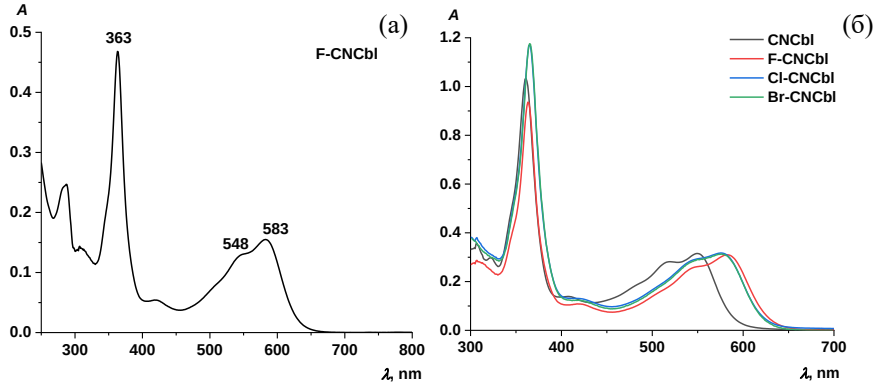


Рис. 1. УФ-спектр мезогалогенированного и немодифицированного цианокобаламина при pH 7,4. [Cbl] = 2,0·10^{-5} (а) и 4,0·10^{-5} (б) М

Была охарактеризована реакционная способность F-CNCbl по отношению к глутатиону (GSH) в сравнении с не модифицированным CNCbl. Реакция протекает очень медленно при 25,0 °C (pH 7,4), поэтому ее кинетику исследовали при 37,0 °C. Добавление GSH к F-CNCbl приводит к образованию частиц, поглощающих в ультрафиолетовом и видимом спектрах при 315 и 499 нм, которые могут быть отнесены к Co(II)-форме (рис. 2). При тех же условиях, реакция между CNCbl и GSH протекает значительно медленнее. Типичная кинетическая кривая восстановления F-CNCbl избытком GSH описывается экспоненциальным уравнением, указывающим первый порядок по отношению к F-CNCbl. Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации GSH демонстрирует кривизну насыщения, что может

быть объяснено быстрым образованием комплекса внешней сферы между реагентами и дальнейшим медленным связыванием GSH с ионом Co(III)- посредством замещения ДМБИ.

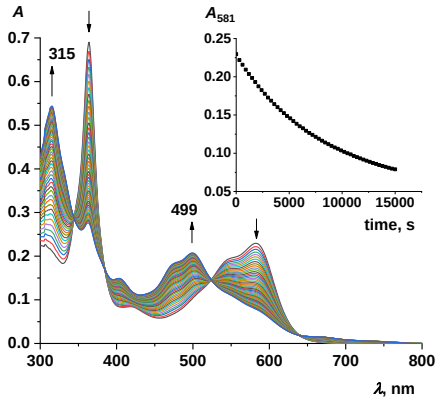


Рис. 2. УФ-спектры, полученные для смеси F-CNCbl ($2{,}9\cdot10^{-5}$ М) и GSH ($2{,}0\cdot10^{-2}$ М) при pH 7,4, 37,0 °C. Вставка: временная кривая реакции

Цитотоксичность проведена на первичных клетках легких крупного рогатого скота. Были получены данные по остаточной жизнеспособности, из которых оказалось, что фторированные производные сопоставимы по своим свойствам с нативным кобаламином (рис. 3).

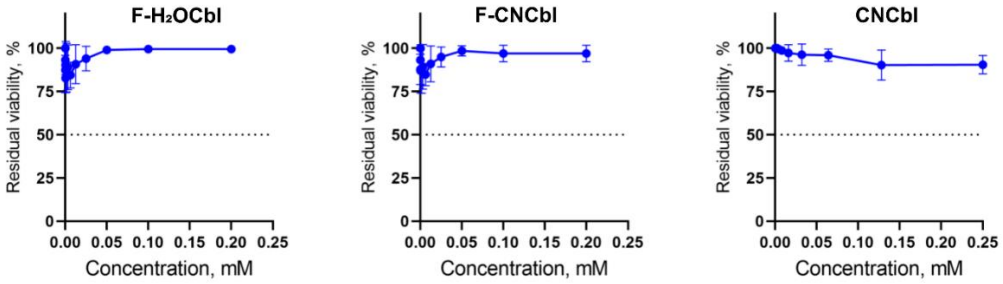


Рис. 3. Цитотоксичность соединений в отношении первичных клеток легких крупного рогатого скота (LEK)

Заключение

В результате проведенных исследований, впервые были синтезированы фторированные аналоги витамина B_{12}, доказана его структура и охарактеризованы некоторые из его свойств. Таким образом, фторированный кобаламин может быть предложен в качестве перспективного лекарственного средства для людей с патологиями CblC белка, ввиду минимальных структурных различий, но значительных в окислительно-восстановительной сфере. Так же было подтверждено, что F-Cbls не обладают цитотоксичностью на клетках LEK.

Список литературы

1. Wingert V. et al. Thiolatocobalamins repair the activity of pathogenic variants of the human cobalamin processing enzyme CblC // Biochimie. – 2021. – Vol. 183. – P. 108–125.

2. Osokin V.S. et al. c-Lactone ring increases the reactivity of cyanocobalamins toward glutathione // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2024. – Vol. 28. – P. 639–646.

УДК 544.47, 542.943

Глубокое окисление толуола на Pt катализаторах, нанесенных на смешанные CeO_2–Fe_2O_3 носители

Д.А. Понизовная, А.С. Савельева, Г.В. Мамонтов
Научный руководитель: к.х.н. А.С. Савельева
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: dianakirmas@gmail.com

Deep oxidation of toluene on Pt catalysts deposited on mixed CeO_2–Fe_2O_3 supports

D.A. Ponizovnaya, A.S. Savel'eva, G.V. Mamontov
Scientific Supervisor: Ph.D. A.S. Savel'eva
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: dianakirmas@gmail.com

Abstract. *In the present study, we performed a study of CeO_2–Fe_2O_3 mixed oxide catalysts modified with Pt in the deep oxidation reaction of toluene. It is shown that platinum is in a highly dispersed state on the surface of the supports. The TPR-H_2 method confirms an increase in reducing properties due to a shift in absorption temperatures. At the same time, the catalysts exhibit lower temperatures of 50 % and 100 % toluene conversion compared to oxide supports, which makes them promising for air purification from volatile organic compounds.*
Key words*: catalytic oxidation, CeO_2–Fe_2O_3, VOCs removal, Pt catalysts.*

Введение

Нейтрализация газовых выбросов промышленных предприятий и автомобильного транспорта является актуальной задачей для решения проблемы экологической безопасности и здоровья человека. Среди загрязнителей атмосферы большую долю занимают летучие органические соединения (ЛОС) и, в частности, толуол, который является распространенным промышленным загрязнителем и выделяется в атмосферу при производстве нефтехимической продукции.

Одним из эффективных способов удаления ЛОС является каталитическое окисление. В настоящее время широко применяются катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh), обладающие высокой активностью. Однако их высокая стоимость и ограниченные запасы металлов требуют разработки более доступных и экономически выгодных каталитических систем [1]. Перспективным направлением является разработка нанесенных активных металлов на оксидные носители. Оксиды переходных металлов, такие как MnO_x, CoO_x, CeO_2, Fe_2O_3 обладают собственной каталитической активностью в широком температурном диапазоне. В частности, смешанные оксидные системы, такие как CeO_2–Fe_2O_3, обладают повышенной кислородной подвижностью и возможностью создания кислородных вакансий [2]. Нанесение Pt на смешанные оксиды позволяет снизить ее загрузку, одновременно усиливая каталитическую активность за счет взаимодействия с поверхностью носителя.

Таким образом, целью данной работы является исследование каталитических свойств Pt-содержащих индивидуальных и смешанных оксидов церия и железа в реакции окисления толуола.

Экспериментальная часть

Серия образцов носителей на основе Ce-Fe оксидных систем получены цитратным методом. Для этого смешивали растворы $Fe(NO_3)_3 * 9H_2O$ и/или $Ce(NO_3)_3 * 6H_2O$ с двукратным избытком лимонной кислоты. Растворы перемешивали и нагревали до 90 °C до

образования геля. Далее образцы высушивали и прокаливали при температуре 450 °C. Таким образом, были получены два индивидуальных (Fe_2O_3, CeO_2) и два смешанных (1Ce6Fe, 3Ce2Fe) образца, где индексы обозначают молярное содержание металлов.

Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости. Для этого наносили 2 масс. % платины из раствора $(Me_4N)_2[Pt_2(OH)_2(NO_3)_8]$ с последующей сушкой и прокаливанием при 400 °C.

Носители и катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная сорбция азота, рентгенофазовый анализ (РФА), ТПВ-H_2. Каталитические свойства образцов исследовалась в реакции глубокого окисления толуола в проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора. Подаваемая смесь газов ($20\%O_2/N_2$) содержала концентрацию толуола, равную 1000 ppm. Конверсию толуола в CO_2 контролировали по с помощью проточного газоанализатора в режиме онлайн.

Результаты

Фазовый состав индивидуального CeO_2 показывает набор рефлексов, соответствующий структуре флюорита. В случае Fe_2O_3 наблюдается набор рефлексов, соответствующий наличию α- и γ-фазы Fe_2O_3, что связано с температурой обработки образца. В смешанных образцах не зафиксировано образование твердых растворов, что подтверждается сохранением отдельных фазовых рефлексов. При этом в образце 1Ce6Fe значительно преобладает именно γ-фаза Fe_2O_3. Смешанные системы характеризуются уменьшением размеров кристаллитов, что подтверждается уширением рефлексов. На рентгенограммах Pt катализаторов отсутствуют рефлексы металлической платины, что может быть связано с ее высокодисперсным состоянием на поверхности носителя. Смешанные образцы характеризуются более высокими значениями $S_{уд}$ по сравнению с индивидуальными оксидами (табл. 1). При этом после нанесения платины значения площади удельной поверхности изменяются незначительно, что связано с небольшим ее количеством и равномерным распределением по поверхности.

Таблица 1

Структурные и текстурные свойства носителей и катализаторов

Образец	Фазы	a, Å	ОКР, нм	$S_{уд}$, $м^2/г$	$d_{пор}$, нм	$V_{пор}$, $см^3/г$
CeO_2	CeO_2	5,4052	14	19	12,7	0,049
3Ce2Fe	CeO_2	5,4122	9	42	4,3	0,048
1Ce6Fe	CeO_2	5,4246	9	96	8,8	0,252
	γ-Fe_2O_3	8,3550	16			
Fe_2O_3	α-Fe_2O_3	8,3910	19	32	26,9	0,261
	γ-Fe_2O_3	5,0476	27			
Pt/CeO_2				19	11,9	0,049
Pt/3Ce2Fe				48	4,1	0,056
Pt/1Ce6Fe				97	8,6	0,240
Pt/Fe2O3				31	26,9	0,220

ТПВ-H_2 профиль индивидуального образца CeO_2 характеризуется классической двухпиковой картиной поглощения: область 300–650 °C соответствует восстановлению поверхности, а пик выше 750 °C связан с восстановлением объемной фазы CeO_2 до Ce_2O_3. Профиль ТПВ-H_2 образца Fe_2O_3 характеризуется двумя максимумами, соответствующими восстановлению $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$. Для смешанных оксидных носителей характерно более сложное многоступенчатое восстановление, что связано с взаимным влиянием CeO_2 и Fe_2O_3 на способность к восстановлению поверхности в режиме ТПВ-H_2.

На ТПВ-H_2 профиле Pt/Fe_2O_3, Pt/1Ce6Fe, Pt/3Ce2Fe катализаторов наблюдается низкотемпературная область восстановления с максимумами в области 110–120 °C [2], который относится к восстановлению PtO_x частиц на поверхности носителя (рис. 1).

Для образца Pt/CeO_2 восстановление окисленных форм платины происходит при более низкой температуре с максимумом в области 87 °C, что говорит об их плотном взаимодействии с поверхностью CeO_2 и, вероятно, более дисперсном состоянии.

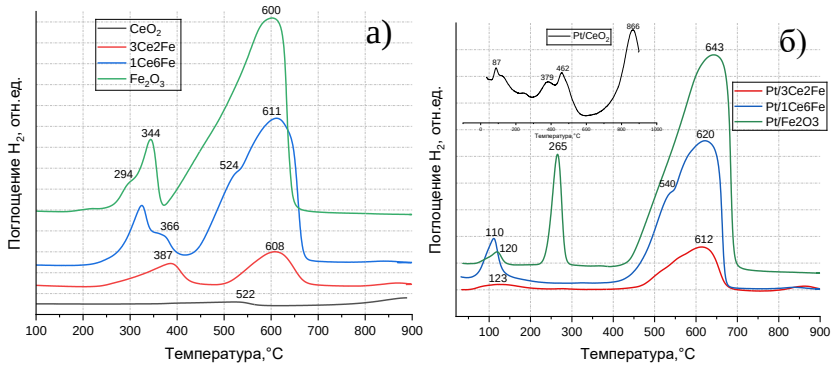


Рис. 1. Профили ТПВ-H_2 носителей (а) и катализаторов (б)

Исследование оксидных носителей в реакции глубокого окисления толуола показывает, что смешанные оксиды CeO_2–Fe_2O_3 обладают собственной каталитической активностью в температурном диапазоне 180–250 °C.

Для Pt катализаторов окисление толуола начинается при температуре 90–100 °C, при этом температура 50 % конверсии толуола лежит в области 150–160 °C для образцов Pt/CeO_2 и Pt/3Ce2Fe. Для образцов Pt/Fe_2O_3 и Pt/1Ce6Fe температура 50 % окисления толуола более высокая (180–200 °C). Нанесение платины дополнительно снижает температуру 50 % (T_{50}) и 100 % (T_{100}) конверсии толуола, что связано с повышенной окислительной способностью системы и улучшенным переносом кислорода к активным центрам.

Заключение

Таким образом, в работе синтезированы оксиды Ce, Fe и смешанные образцы 3Ce2Fe и 1Ce6Fe. Показано, что смешанные оксиды церия и железа характеризуются высокой дисперсностью и удельной поверхностью по сравнению с индивидуальными оксидами. Установлено, что Fe-содержащих образцах оксид железа присутствует как в γ-, так и α-модификациях. Нанесение платины оказывает значительное влияние на свойства каталитических систем, ввиду высокодисперсного ее состояния на поверхности носителя. Исследование реакционной способности поверхности Pt-катализаторов методом ТПВ-H_2 показывает снижение температуры поглощения водорода, что подтверждает усиление реакционной способности поверхности Pt катализаторов по сравнению со смешанными CeO_2–Fe_2O_3 носителями. Установлено, что каталитическое окисление толуола на Pt катализаторах протекает в низкотемпературной области, что делает их перспективными для очистки воздуха от летучих органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10152.

Список литературы

1. Kamal M.S. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review // Atmospheric Environment. – 2016. – Vol. 140. – P. 117–134.

2. Zhou Y., He J., Chen D., Li X. Flower-like Pt/Fe_2O_3–CeO_2 Catalysts for Highly Efficient Low- Temperature Catalytic Oxidation of Toluene // Ind. Eng. Chem. Res. – 2021. – Vol. 60, № 15. – P. 5471–5481.

3. Bugrova T.A. Insights into formation of Pt species in Pt/CeO2 catalysts: Effect of treatment conditions and metal-support interaction // Catalysis Today. – 2021. – Vol. 375. – P. 36–47.

УДК: 542.06

Исследование реакции N-метилгликолурилов с глиоксалевой кислотой

А.Д. Пунтус, А.Н. Гусляков
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: Vuriis00@mail.ru

Investigation of the reaction of N-methylglycolurils with glyoxalic acid

A.D. Puntus, A.N. Guslyakov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: Vuriis00@mail.ru

Abstract. *In the present study, we investigated the reaction of 2,4-dimethylglycoluril and 2,4,6-trimethylglycoluril with glyoxalic acid. The obtained substances studied by ^{1}H NMR spectroscopy.*
Key words: *2,4,6-trimethylglycoluril, 2,4-dimethylglycoluril, glyoxalic acid, NMR spectroscopy.*

Введение

История химии гликолурилов своими корнями уходит во вторую половину XIX века, когда ряду исследователей удалось синтезировать гликолурил [1]. Химия гликолурилов бурно развивается, что находит отражение в создании на их основе ценных веществ в различных отраслях промышленности и медицины. Алкилгликолурилы привлекают внимание своими биологически активными свойствами [2], а также возможностью использования производных гликолурила в качестве прекурсоров для получения макроциклических соединений – кукурбитурилов и бамбусурилов [3]. Кроме того, нитропроизводные и алкилфосфонатпроизводные гликолурила используются в промышленности для изготовления взрывчатых и огнеупорных материалов.

Развитие и совершенствование известных методов функционализации азотсодержащих гетероциклов в значительной степени стимулируется их участием в жизнедеятельности человека. Одновременное сочетание в молекуле фрагментов мочевины и карбоксильных групп позволяет придать целевому веществу специфические физико-химические свойства, которые в дальнейшем позволят ещё больше модифицировать молекулу.

Целью данной работы является синтез производных 2,4-диметилгликолурила и 2,4,6-триметилгликолулира на основе глиоксалевой кислоты и их идентификация.

Экспериментальная часть

Синтез 2-N-(гидроксикарбоксиметил)-4,6,8-триметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3,3,0]октан-3,7-диона (I). Для синтеза I брали 2,4,6-триметилгликолурил (1 г, 5.4 ммоль) и моногидрат глиоксалевой кислоты (0.4968 г, 5.4 ммоль), и кипятили в среде ацетонитрила (10 мл) в течении 1 часа. В качестве катализатора использовали метансульфоновую кислоту (MSA) 10 мол. % от суммы моль реагирующих веществ. В ходе реакции выпал белый осадок. Осадок отфильтровали и высушили на воздухе. Выход составил 53 % по данным ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Схема синтеза соединения I приведена на рис. 1.

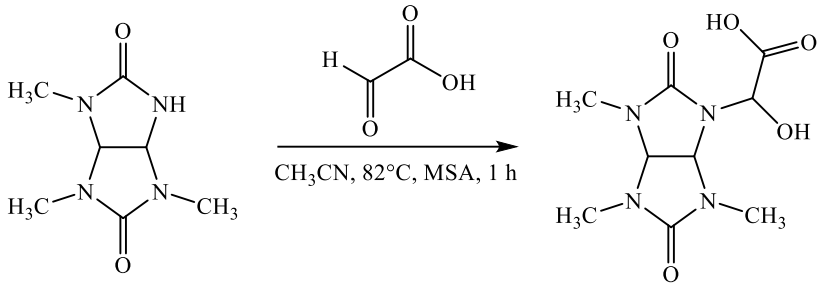


Рис. 1. Схема синтеза
2-N-(гидроксикарбоксиметил)-4,6,8-триметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3,3,0]октан-3,7-диона

В спектре ^{1}H ЯМР найдены следующие сигналы: ^{1}H (400 МГц, DMSO-d_6, δ, м.д.): 13.25 (s, 1H, COOH) 8.86 (d, J = 8 Гц, 2H, CH-OH) 5.71 (d, J = 8 Гц, 2H, CH-OH), 5.26 (d, J = 8.4 Гц, 2H, CH), 5.13 (d, J = 8.4 Гц, 2H, CH) 2.84 (s, 3H, CH_3), 2.83 (s, 3H, CH_3), 2.78 (s, 3H, CH_3).

Синтез 2,4-N-(гидроксикарбоксиметил)-6,8-диметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-диона (II). Для синтеза II брали 2,4-диметилгликолурил (1 г, 5.9 ммоль) и моногидрат гликосалевой кислоты (1.0856 г, 11.8 ммоль), и кипятили в среде ацетонитрила и воды 10:1 (10 мл) в течении 4 часов. В качестве катализатора использовали метансульфоновую кислоту (MSA) 10 мол. % от суммы моль реагирующих веществ. В ходе реакции выпал белый осадок. Осадок отфильтровали и высушили на воздухе. Выход составил 38 %. Схема синтеза соединения II приведена на рис. 2.

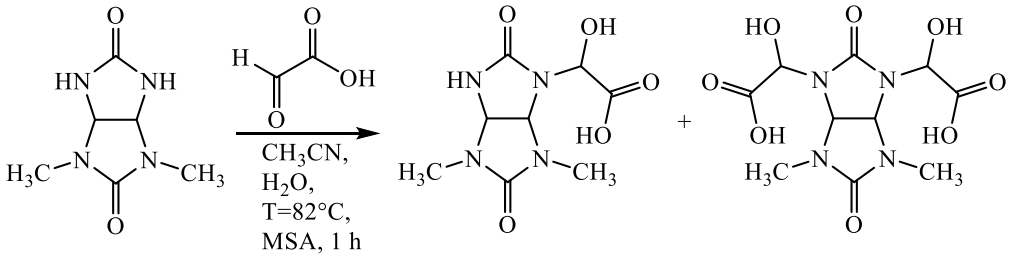


Рис. 2. Схема синтеза
2,4-N-(гидроксикарбоксиметил)-6,8-диметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-диона

В спектре 1H ЯМР найдены следующие сигналы: ^{1}H (400 МГц, DMSO-d_6, δ, м.д.): 12.96 (s, 1H, COOH), 8.03 (s, 1H, NH), 6.4 (s, 1H, OH), 5.34 (s, 1H, CH-OH), 5.30 (d, J 8 Гц, 1H, CH), 5.15 (d, J 8 Гц, 1H, CH), 2.69 (s, 3H, CH_3), 2.66 (s, 3H, CH_3).

Результаты

В результате синтеза I получена смесь стереоизомеров 2-N-(гидроксикарбоксиметил)-4,6,8-диметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-диона и установлена их структура с помощью ^{1}H ЯМР-спектроскопии.

По результатам ^{1}H ЯМР спектроскопии полученного осадка соединения I видно, что в результате синтеза образуется смесь стереоизомеров 2-N-(гидроксикарбоксиметил)-4,6,8-диметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-диона в соотношении 1:1 (рис. 3).

Для идентификации индивидуальных стереоизомеров в дальнейшем будет проведено их разделение на препаративной ВЭЖХ.

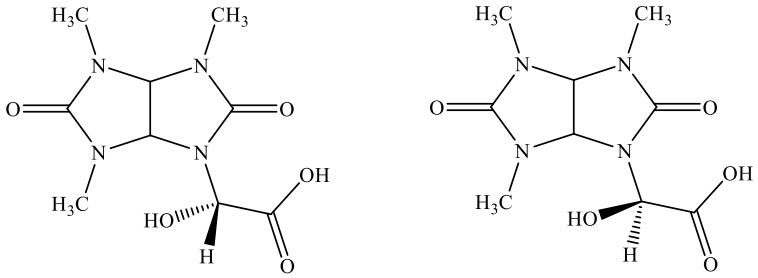


Рис. 3. Структуры стереоизомеров 2-N-(гидроксикарбоксиметил)-4,6,8-триметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3,3,0]октан-3,7-диона

В результате синтеза II получен один стереоизомер 2-N-(гидроксикарбоксиметил)-4,6-диметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-диона и охарактеризован методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии.

По результатам ^{1}H ЯМР спектроскопии соединения II было установлено, что выделенный продукт является монозамещённым 2,4-димтеилгликолурилом а именно 2-N-(гидроксикарбоксиметил)-4,6-диметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-дионом (рис. 4). На данный момент не установлено какой из стереоизомеров получен.

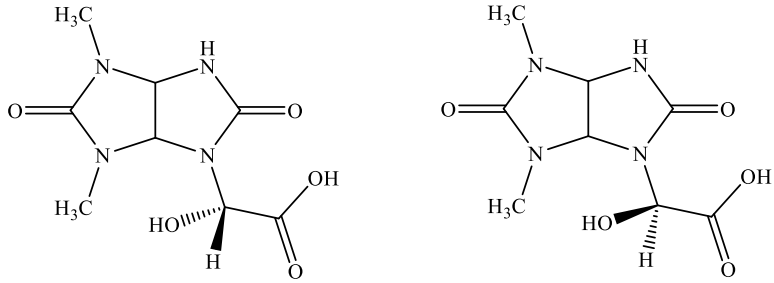


Рис. 4. Структуры стереоизомеров 2-N-(гидроксикарбоксиметил)-4,6-диметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-диона

Заключение

В результате работы получены новые производные 2,4-диметилгликолурила и 2,4,6-триметилгликолурила на основе глиоксалевой кислоты и охарактеризованы методом 1H ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

1. Schiff H. Ueber Acetylenharnstoff // Justus Liebigs Annalen der Chemie banner. – 1877. – Vol. 189, № 1–2. – P. 157–161.

2. Anikina L.V., Gazieva G.A., Kravchenko A.N. Nootropic activity of N-(2-acetylaminoethyl) glycolurils // Russ. Chem. Bull. – 2020. – Vol. 69. – P. 563–566.

3. Ma D., Hettiarachchi G., Nguyen D., Zhang B., Wittenberg J.B., Zavalij P.Y., Briken V., Isaacs L. Acyclic cucurbit[n]uril molecular containers enhance the solubility and bioactivity of poorly soluble // Nature Chemistry. – 2012. – Vol. 4. – P. 503–510.

УДК 632.934.1

Изучение биобезопасности потенциального гербицидного препарата БДК-1 на культурах *Daphnia magna Straus* и *Chlorella vulgaris Beijer*

Ю.Д. Разгуляева
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: yuliya-razgulyaeva@rambler.ru

Study of biosafety of a potential herbicidal drug BDK-1 on cultures of *Daphnia magna Straus* and *Chlorella vulgaris Beijer*

Y.D. Razgulyaeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: yuliya-razgulyaeva@rambler.ru

Abstract. *The paper presents the results of a study of the biosafety of the drug BDK-1 at the Daphnia magna Straus and Chlorella vulgaris Beijer test facilities, which are widely used in biotesting due to their high sensitivity and key role in aquatic ecosystems. The data obtained will allow us to assess the environmental risks of using the drug and contribute to the development of safe technologies.*
Key words*: environmental parameters, herbicide, toxicity*

Введение

Сорные растения представляют собой серьезную проблему для сельского хозяйства. Они конкурируют с культурными растениями за ресурсы, такие как свет, вода и питательные вещества в почве, что может значительно снизить урожайность. Кроме того, некоторые сорные растения могут быть хозяевами для вредителей и болезней, которые также угрожают сельскохозяйственным культурам [1].

Для борьбы с сорняками в сельском хозяйстве используют разнообразные синтетические химические препараты, гербициды, которые угнетают рост сорных растений и способствуют развитию культурных. Однако применение таких средств требует точного контроля, чтобы минимизировать экологические риски. [2, 3].

Современные вызовы в области экологии требуют разработки безопасных препаратов, именно поэтому внедрение новых химических соединений в практику невозможно без тщательного изучения их потенциального воздействия на окружающую среду и живые организмы. Одним из ключевых аспектов такой оценки является исследование биобезопасности, которое позволяет определить степень токсичности препарата и его влияние на экосистемы. В данной работе представлены результаты изучения острого токсического действия потенциального гербицидного препарата БДК-1 на тест-культурах *Daphnia magna Straus* (дафния) и *Chlorella vulgaris Beijer* (хлорелла).

Целью настоящей работы является изучение биобезопасности потенциального гербицидного препарата БДК-1 на тест-культурах *Daphnia magna Straus* и *Chlorella vulgaris Beijer* для оценки его острого токсического действия и определения степени безопасности применения в сельском хозяйстве.

Экспериментальная часть

В качестве тестируемого объекта использовали сложный эфир на основе бетулина и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (БДК-1).

Методика 1. Для определения острого токсического действия проводилось биотестирование исходной исследуемой пробы и нескольких ее разбавлений. Определение

токсичности каждой пробы без разбавления и каждого разбавления проводилось в трех параллельных сериях. В качестве контроля использовались три параллельные серии с культивационной водой [4].

Методика основана на определении смертности дафний (*Daphnia magna Straus*) при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой пробе.

Острое токсическое действие исследуемой пробы на дафний устанавливалось по их смертности (летальности) за определенный период экспозиции. Критерием острой токсичности служила гибель 50 % и более дафний за 48 часов в исследуемой пробе при условии, что в контрольном эксперименте все рачки сохраняли свою жизнеспособность [4].

Методика 2. Методика основана на регистрации различий в величине оптической плотности тест-культуры водоросли хлорелла, выращенной на среде, не содержащей токсических веществ (контроль) и в тестируемых пробах, в которых эти вещества могут присутствовать. Измерение оптической плотности суспензии водоросли позволило оперативно контролировать изменение численности клеток в контрольном и опытном вариантах токсикологического эксперимента, проводимого в специализированном многокюветном культиваторе. Критерием токсичности являлось снижение на 20 % и более (подавление роста) или увеличение на 30 % и более (стимуляция роста) величины оптической плотности культуры водоросли, выращиваемой в течение 22 часов на тестируемом образце по сравнению с ее ростом на контрольной среде [5].

Результаты

В ходе исследования биобезопасности потенциального гербицидного препарата БДК-1 были получены следующие результаты (табл. 1 и 2).

Препарат БДК-1 оказывает острое токсическое действие на тест-организмы (Chlorella vulgaris Beijer и Daphnia magna Straus) только в высоких концентрациях (степень разбавления 1:1). При разбавлении 1:10 и выше токсическое действие не наблюдается. Для минимизации экологических рисков рекомендуется использовать препарат в разбавленных концентрациях, что позволит снизить его негативное воздействие экосистему.

Таблица 1

Результаты биотестирования при pH = 3,8 тестируемой пробы

Условия испытаний	Все показатели находятся в пределах оптимальных значений, установленных в методиках испытаний (измерений) и руководствах по эксплуатации применяемого оборудования			
НД на методы испытаний	Тест-объект	Продолжительность исследования	Определение численности тест-объекта от контроля, %	Оценка тестируемой пробы pH = 3,8 (ед. pH) (до коррекции pH)
ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 /Т 16.1:2:2.2:2.3:3.9-06 (Издание 2021 года). ФР.1.39.2021.40207 [4]	*Daphnia magna Straus* (Культура дафнии)	48 часов	*77,0	Оказывает острое токсическое действие $ЛКР_{50-48}$ = 2,4 раз $БКР_{10-48}$ = 9,1 раз
ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04/ Т 16.1:2:2.2:2.3:3.7-04 (Издание 2021 года). ФР.1.39.2021.40209 [5]	*Chlorella vulgaris Beijer* (Культура зеленой одноклеточной водоросли)	22 часа	**63,4	Оказывает острое токсическое действие $ТКР_{20-22}$ = 6,0 раз

Таблица 2

Результаты биотестирования при pH = 7,3 тестируемой пробы

Условия испытаний	Все показатели находятся в пределах оптимальных значений, установленных в методиках испытаний (измерений) и руководствах по эксплуатации применяемого оборудования			
НД на методы испытаний	Тест-объект	Продолжительность исследования	Определение численности тест-объекта от контроля, %	Оценка тестируемой пробы pH = 7,3 (ед. pH) (после коррекции pH)
ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 /Т 16.1:2:2.2:2.3:3.9-06 (Издание 2021 года). ФР.1.39.2021.40207 [4]	*Daphnia magna Straus* (Культура дафнии)	48 часов	*40,0	Оказывает острое токсическое действие $БКР_{10-48}$ = 5,6 раз
ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04/ Т 16.1:2:2.2:2.3:3.7-04 (Издание 2021 года). ФР.1.39.2021.40209 [5]	*Chlorella vulgaris Beijer* (Культура зеленой одноклеточной водоросли)	22 часа	**44,3	Оказывает острое токсическое действие $ТКР_{20-22}$ = 3,8 раз

*За результат испытаний (измерений) принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений.
**За результат испытаний (измерений) принимают среднее арифметическое значение четырех параллельных определений.

Заключение

Полученные данные позволят оценить потенциальные риски применения препарата БДК-1 и внести вклад в разработку безопасных для окружающей среды технологий. На основании результатов биотестирования исследуемую пробу можно отнести к 4 классу опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду (Приказ Минприроды России от 4 декабря 2014 года № 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду»).

Работа выполнена в рамках программы «УМНИК» № 19103ГУ/2023 в «Центре лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу» по договору № 15/25-ЭМ.

Список литературы

1. Бешанов А.В.; Шилов Г.Е.; Выдрина О.С. Борьба с сорняками на полях Нечерноземья. – Л.; 1983. – 256 с.
2. Куликова Н.А., Лебедева Г.Ф. Гербициды и экологические аспекты их применения: учебное пособие. – М.: ЛИБРОКОМ, 2010. – 152 с.
3. Крафтс А., Роббинс У. Химическая борьба с сорняками / Пер. с англ. Ю.А. Баскакова. – М.: Колос, 1964. – 456 с.
4. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06. Токсикологические методы контроля. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris Beijer*) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления, 2021.
5. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04. Методика измерений количества *Daphnia magna Straus* для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета, 2021.

УДК 542.06

Разработка метода синтеза монозамещённой мочевины, содержащей циклопропильный фрагмент

И.В. Родионов, К.Ю. Новолоков
Научный руководитель: к.х.н. В.С. Мальков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ilja.rodionoff2016@yandex.ru

The creation of a procedure for producing monosubstituted glycoluryls with a cyclopropyl group

I.V. Rodionov, K.Y. Novolokov,
Scientific Supervisor: Ph.D. V.S.Malkov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ilja.rodionoff2016@yandex.ru

Abstract. *In this research, we have created a successful approach to altering both substituted and unsubstituted glycolurils by incorporating a cyclopropyl ring, thereby generating novel compounds and exploring their characteristics. The structure of the resulting compound has been validated through nuclear magnetic resonance spectroscopy. These findings may be of interest to researchers in the realm of organic chemistry, who are seeking to develop novel compounds with potential biological activity, as well as to professionals in the fields of pharmacy and medicine, who are in search of novel substances for the development of pharmaceuticals.*
Key words*: Urea, cyclopropyl, 1-phenyl cyclopropylamine*

Введение

Мочевина и её производные представляют собой важные химические вещества. Данные соединения используется в биологических процессах и в различных областях промышленности, что делает изучение и синтез новых субстратов на основе этого класса одним из перспективным направлением в органической химии.

Вещества, содержащие циклопропильную функциональную группу, не редко являются ценными соединениями. За счет строения циклопропильный фрагмент обладает высокой химической и биологической активностью, что открывает возможность для их применения в различных реакциях. Создание веществ, содержащие данную функциональную группу является одной из основных задач органической химии.

Существует множество способов введения в молекулу циклопропильной группы, такие как реакция Симмонса – Смита, взаимодействие алкилгалогенида с циклопропил магний бромидом и так далее. Большой интерес вызывает реакция Кулинковича, в которой при взаимодействие сложных эфиров с органическими соединениями на основе титана, генерируемых из реактива Гриньяра или алкоксидов титана получается циклопропановый радикал [1], что позволяет получать вещества содержащие циклопропильный фрагмент с высоким выходом.

Целью данной работы является разработать эффективные методы синтеза замещённой мочевины с помощью циклопропильного кольца для создания новых соединений, а также изучить их свойства.

Экспериментальная часть

В колбу внесли металлический магний, диэтиловый эфир и дозировали этилбромид в течение 30 минут. Далее реактив Гриньяра дозировали в смесь бензонитрила и изопропоксида

титана при отрицательных температурах. В ходе реакции реактива Гриньяра и бензонитрила под действием изопропоксида титана (рис. 1) был получен 1-фенилциклопропиламин [2].

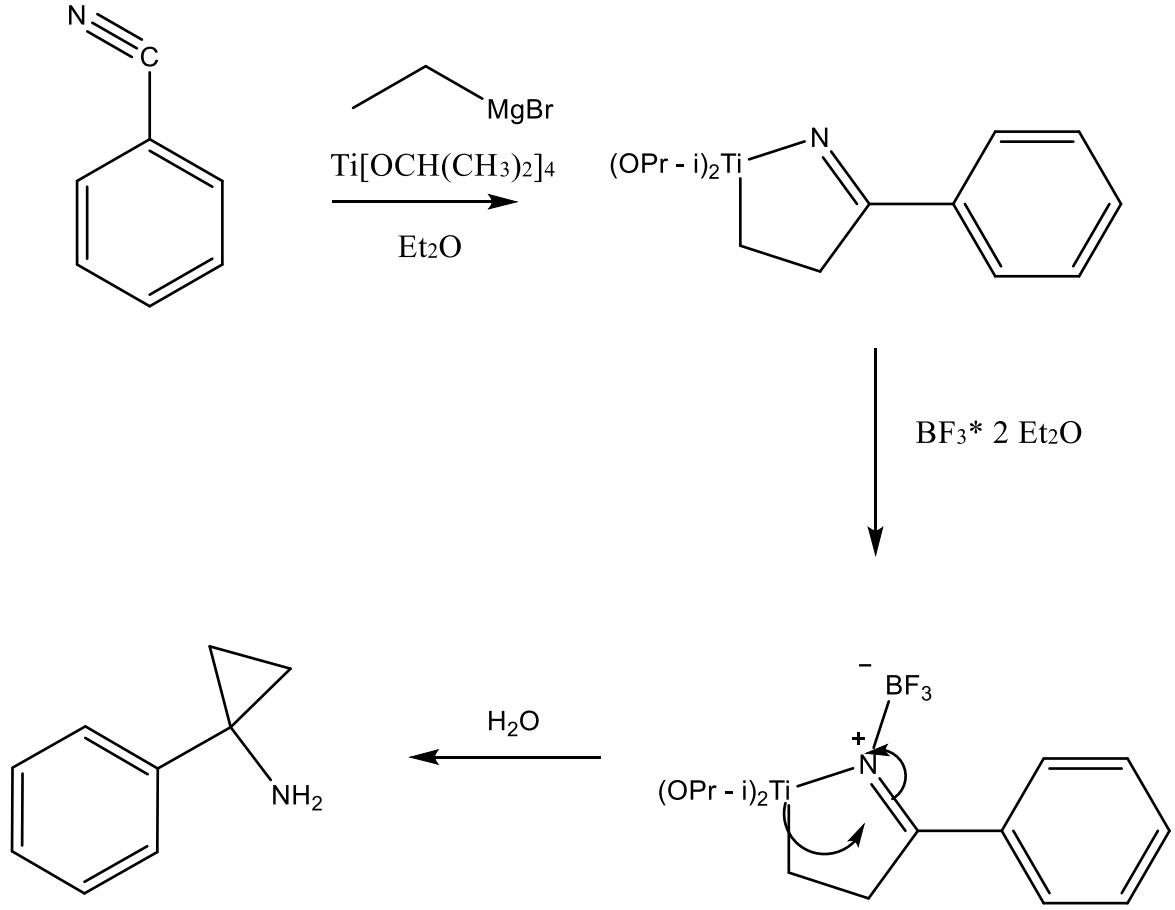


Рис. 1. Схема синтеза 1-фенилциклопропиламин

Очищенный амин растворили в растворе соляной кислоты и порционно внесли циановокислый калий (рис. 2). Далее выдерживали раствор при нагревании в течение 1–2 часов [3]. При охлаждении до комнатной температуры начинает выпадать продукт реакции, структуру которого установили с помощью метода ЯМР – спектроскопии и ВЭЖХ-МС.

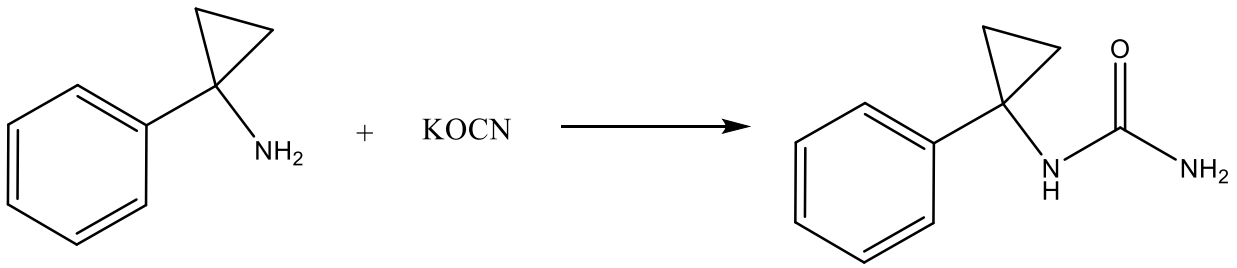


Рис. 2. Схема синтеза мочевины с 1-фенилциклопропиламином

Результаты

Полученный 1-фенилциклопропиламин был выделен в виде гидрохлорида для дальнейшей работы. Структуру данного соединения подтверждена методом ЯМР – спектроскопии и соответствует литературным данным [2].

В продукте реакции были обнаружены протонные химические сдвиги следующих функциональных групп: NH, NH_2, протоны бензольного и циклопропильного кольца, что является доказательством успешного синтеза.

Заключение

В ходе исследования был разработан метод синтеза нового производного мочевины – 1-(1-фенилциклопропил)мочевины – с использованием 1-фенилциклопропиламина в качестве исходного соединения.

Полученные результаты свидетельствуют об успешном синтезе целевого соединения и подтверждают его структуру.

Список литературы

1. Kulinkovich O.G., Sviridov S.V., Vasilevski D.A. Titanium (IV) Isopropoxide-Catalyzed Formation of 1-Substituted Cyclopropanols in the Reaction of Ethylmagnesium Bromide with Methyl Alkanecarboxylates (англ.) // Synthesis. – 1991. – Vol. 1991, № 3. – 234 p.

2. Bertus P., Szymoniak J. A Direct Synthesis of 1-Aryl- and 1-Alkenylcyclopropylamines from Aryl and Alkenyl Nitriles // J. Org. Chem. – 2003. – № 68. – P. 7133–7136.

3. Specker E. Structure-Based Design of Xanthine-Benzimidazole Derivatives as Novel and Potent Tryptophan Hydroxylase Inhibitors // Journal of Medicinal Chemistry. – 2022. – Vol. 65 (16). – P. 11126–11149.

УДК 546.41 + 547-31/-39

Синтез композиционного материала на основе поливинилового спирта и ионозамещенного гидроксиапатита для использования в 3D-печати

Р.Т. Садыков, А.Б. Батенева, Д.Н. Лыткина
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр Ленина 36, 634050
E-mail: nate_river_2017@mail.ru

Synthesis of a composite material based on polyvinyl alcohol and ion-substituted hydroxyapatite for use in 3D printing

R.T. Sadykov, A.B. Bateneva, D.N. Lytkina
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: nate_river_2017@mail.ru

Abstract. *In this work, polymer composites based on polyvinyl alcohol and ion-substituted hydroxyapatite were synthesized for use in 3D printing technology. Ion-substituted hydroxyapatite was prepared in 10 wt% polyvinyl alcohol medium. Magnesium was chosen as the ion for hydroxyapatite modification and was introduced at different contents x = 0.3; 0.5; 1 mol. The material data were investigated by IR spectroscopy.*
Key words*: polyvinyl alcohol, hydroxyapatite, 3D printing, ionic modification.*

Введение

В последние годы материалы на основе поливинилового спирта (ПВС) и гидроксиапатита (ГА) привлекают внимание исследователей благодаря их высокой биосовместимости, механическим свойствам и перспективности в тканевой инженерии. Гидроксиапатит, являясь основным минеральным компонентом костной ткани, широко применяется в медицине для замещения костных дефектов [1]. Однако его хрупкость и низкая прочность ограничивают возможности использования в чистом виде, что делает необходимым создание композиционных материалов, обладающих улучшенными характеристиками.

Одним из способов модификации гидроксиапатита является ионное замещение, при котором часть кальция в кристаллической решетке заменяется на другие ионы (например, магний, стронций, кремний), что повышает его биоактивность, улучшает механические свойства и способствует остеоинтеграции [2]. В сочетании с ПВС, который обладает высокой эластичностью, гидрофильностью и биосовместимостью, можно получить материал, обладающий как прочностью, так и биологической активностью, что особенно важно для биомедицинских применений, включая 3D-печать.

3D-печать в биомедицине открывает новые возможности для создания индивидуализированных имплантатов и конструкций с высокой степенью детализации. Гидрогели на основе ПВС и ГА могут использоваться в аддитивных технологиях, позволяя создавать структуры с заданными механическими и биологическими свойствами [3]. Технология 3D-печати обеспечивает точное воспроизведение анатомической формы и структуры костных тканей, что делает её востребованной в регенеративной медицине [4]. Разработка композиционных материалов на основе ПВС и ионозамещенного ГА является актуальным направлением исследований. Их применение в 3D-печати позволяет создать прочные, биосовместимые и персонализированные имплантаты, что открывает широкие перспективы для их клинического использования.

Целью данной работы является получение полимерного композиционного материала на основе поливинилового спирта, минерализованного ионозамещнным гидроксиапатитом,

исследование физико-химических свойства и применение в 3D-печати.

Экспериментальная часть

Для приготовления 10 % (масс.) раствора ПВС в деионизированной воде навеску полимера растворяли при постоянном перемешивании (200 об/мин) при температуре 90 °С в течение 1 ч. до получения однородного раствора. После полного растворения в полученный гель добавляли рассчитанное, согласно уравнению реакции, количество хлорида магния шестиводного и перемешивали до полного растворения (15 мин). Затем порционно вводили гидроксид кальция при интенсивном перемешивании (300 об/мин) в течение 30 мин. При достижении однородности смеси, в систему вводили по каплям раствор аммония фосфорнокислого двузамещенного, после чего смесь перемешивалась в течение шести часов при температуре 80 °С и pH~10. Обозначение образцов и условие их получения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия получения композиционных материалов

Образец	Уравнение реакции	Время синтеза, ч
ПВС ГА	$10Ca(OH)_2+6(NH)_4HPO_4 = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+6H_2O +12NH_4OH$	6
ПВС ГА 0,3	$9,7Ca(OH)_2+MgCl_2+6(NH_4)_2HPO_4 = Ca_{9,7}Mg_{0,3}(PO_4)_6(OH)_2+2NH_4Cl+10NH_3+16H_2O$	
ПВС ГА 0,5	$9,5Ca(OH)_2+MgCl_2+6(NH_4)_2HPO_4 = Ca_{9,5}Mg_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2+2NH_4Cl+10NH_3+16H_2O$	
ПВС ГА 1	$9Ca(OH)_2 +MgCl_2 +6(NH_4)_2HPO_4 = Ca_9Mg(PO_4)_6(OH)_2+2NH_4Cl+10NH_3+16H_2O$	

Исследование химического состава материалов проводилось с помощью ИК-спектроскопии в интервале волновых чисел 4000–500 $см^{-1}$ на ИК Фурье спектрометре Aglient Cary 630.

Результаты

По результатам ИК-спектроскопии было установлено наличие характеристических полос, которые соответствуют колебаниям функциональных групп, содержащихся в поливиниловом спирте и гидроксиапатите (рис. 1).

Полосы в области 1000–1100 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям фосфатных групп (PO_4^{3-}), характерных для апатитной структуры. Наблюдаемое смещение этих полос в сторону больших волновых чисел при увеличении содержания магния может свидетельствовать о частичной замене ионов кальция на магний в кристаллической решетке гидроксиапатита, что приводит к изменению связей внутри фосфатных групп. В области 500–600 $см^{-1}$, характерной для деформационных колебаний фосфатных групп, наблюдается снижение интенсивности и увеличение шумов. Это может быть связано со снижением кристалличности гидроксиапатита и аморфизации структуры в следствии встраивание ионов магния в решётку гидроксиапатита. В области 1400–1500 $см^{-1}$ наблюдаются полосы, которые могут быть отнесены к колебаниям карбонат-ионов (CO_3^{2-}), что может свидетельствовать о взаимодействии материала с атмосферным CO_2 в процессе синтеза. Широкая полоса в диапазоне 3200–3600 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп (OH), которые соответствуют поливиниловому спирту.

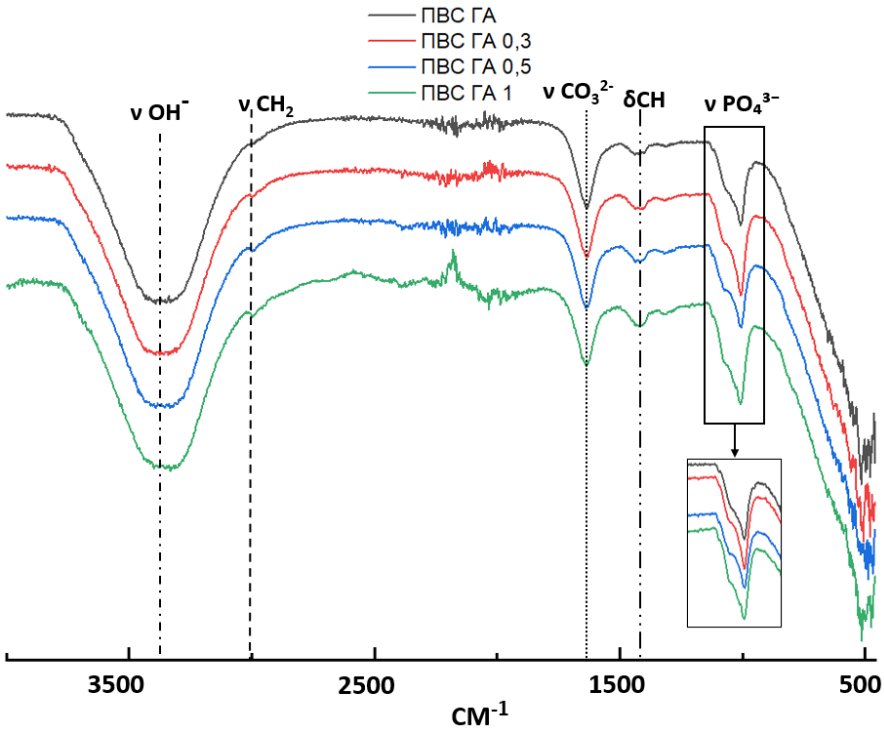


Рис. 1. ИК-спектры образцов композиционных материалов

Заключение

В результате эксперимента были получены композиционные материалы на основе поливинилового спирта и магний-модифицированного гидроксиапатита, с различным содержанием магния. С увеличением содержания магния можно наблюдать смещение и уширение полосы фосфатных групп, что может свидетельствовать о встраивании магния в структуру гидроксиапатита.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2025-0013.

Список литературы

1. Humbert P., Kampleitner C., De Lima J., Phase composition of calcium phosphate materials affects bone formation by modulating osteoclastogenesis // Acta biomaterialia. – 2024. – Vol. 176. – P. 417–431.
2. Bose S., Roy M., Bandyopadhyay A. Recent advances in bone tissue engineering scaffolds // Trends in biotechnology. – 2012. – Vol. 30, № 10. – P. 546–554.
3. Wang X., Ao Q., Tian X., Fan J., Wei Y., Hou W., Bai S. 3D bioprinting technologies for hard tissue and organ engineering // Materials. – 2016. – Vol. 9, № 10. – P. 802.
4. Lee S.J., Esworthy T., Stake S., Miao S., Zuo Y.Y., Harris B.T., Zhang L.G. Advances in 3D bioprinting for neural tissue engineering //Advanced Biosystems. – 2018. – Vol. 2, № 4. – P. 1700213.

УДК 542.9

Влияние L-аскорбиновой, никотиновой и пиколиновой кислот на физико-химические свойства пленочных материалов

М.В. Салина, М.В. Ляпунова, В.П. Тугульдурова
Научный руководитель: профессор, д.х.н., А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: 89991237185@mail.ru

The influence of L-ascorbic, nicotinic and picolinic acids on the physicochemical properties of film materials

M.V. Salina, M.V. Lyapunova, V.P. Tuguldurova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: 89991237185@mail.ru

Abstract. *Materials obtained from the sodium salt of carboxymethylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose modified with glycoluryl and solutions of L-ascorbic, nicotinic and picolic acids were studied. The influence of a number of factors on the properties of the obtained samples was found. The addition of L-ascorbic acid, nicotinic acid and picolic acid leads to an increase in the thickness of the film material. For films based on Na-CMC M.W. 250,000 (DS = 0.9), the addition of L-ascorbic acid leads to an increase in the value of Young's automatic modulus.*
Key words: *barrier films;carbamide-containing heterocycles; L-ascorbic acid, nicotinic acid, picolic acid.*

Введение

В связи с ростом хирургических вмешательств в организм человека возрастает частота появления у пациентов спаечной болезни брюшной полости. Одним из эффективных методов профилактики спаечной болезни на данный момент является использование противоспаечных пленочных барьеров, изготовленных из биодеградируемых материалов на биологических тканях. Такие барьеры препятствуют образованию спаек путем разделения раневых поверхностей, они эффективно снижают риск развития спаек, но не гарантируют полного отсутствия спаечного процесса [1].

Помимо барьерного действия, пленочный материал может проявлять ряд других свойств в зависимости от модификаторов, использованных при его изготовлении. В частности, внесение в состав материалов растворов L-аскорбиновой, никотиновой и/или пиколиновой кислот может привести к проявлению цитотоксического действия в отношении опухолевых клеток. В работе [2] установлено, что L-аскорбиновая, никотиновая и пиколиновая кислоты обладают химиопрофилактическими и терапевтическими свойствами в отношении злокачественных клеток, а также могут проявлять противовоспалительное действие.

В связи с вышесказанным создание новых противоспаечных средств на основе производных целлюлозы с добавлением L-аскорбиновой, никотиновой и пиколиновой кислот, исследование закономерностей их формирования и изучение их физико-химических свойств представляется весьма актуальным.

Таким образом целью данной работы является получение новых композиционных материалов на полимерной матрице натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилметилцеллюлозы модифицированной водным раствором гликолурила и растворами L-аскорбиновой, никотиновой и пиколиновой кислот и изучение их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Для получения пленочных материалов в качестве матрицы была использована натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы Na-КМЦ с M.W. 250 000 Да (DS = 0,9), M.W. 250 000 Да (DS = 1,2) (Acros Organics) и гидросипропилметилцеллюлоза (АО «Органика»).

В качестве модификаторов использовались образец полимерного продукта на основе гликолурила (с мольным соотношением гликолурила к глиоксалю 1:2,5), L-аскорбиновая, никотиновая или пиколиновая кислоты и растворы, содержащие как образцы полимерного продукта на основе гликолурила (с мольным соотношением гликолурила к глиоксалю 1:2,5), так и аскорбиновую, никотиновую или пиколиновую кислоты.

К 1,2 г пленкообразующего вещества Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9), Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 1,2) или гидросипропилметилцеллюлозы добавляли 0,05 %-ные водные растворы модификаторов до общей массы раствора 60 г. Полученные растворы наносили на подложку площадью 350 см^2 и сушили в течение 24 ч на воздухе.

Полученные образцы были проанализированы методом ИК-спектроскопии, кроме того, для полученных пленочных материалов были изучены физико-химические свойства, определена толщина и значения автоматического модуля Юнга.

Результаты

На рис. 1 представлены зависимости толщины пленочного материала от типа модификатора для пленок на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9), Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 1,2) и гидроксипропилметилцеллюлозы.

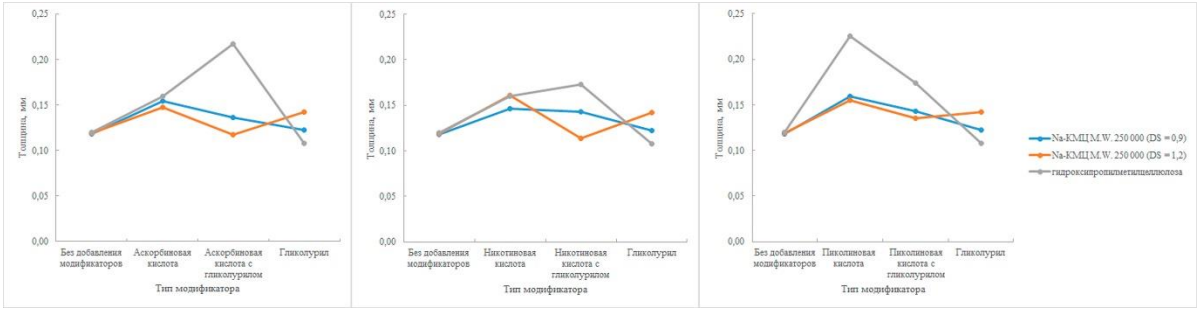


Рис. 1. Зависимость толщины пленки от типа добавок с кислотой для пленок на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9), Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 1,2) и гидроксипропилметилцеллюлозы

Добавление 0,05%-го водного раствора аскорбиновой, никотиновой или пиколиновой кислот ведет к увеличению толщины для пленочных материалов на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9), Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 1,2) и гидроксипропилметилцеллюлозы в сравнении с аналогичными пленочными материалами без добавления модификаторов.

Добавление 0,05%-х водных растворов, содержащих образец полимерного продукта на основе гликолурила и аскорбиновой, никотиновой или пиколиновой кислот для пленок на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 1,2) ведет к уменьшению толщины пленочного материала, а для пленок на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9) и гидроксипропилметилцеллюлозы к увеличению толщины, в сравнении с аналогичными пленочными материалами, не содержащими растворы кислот.

На рис. 2 представлены зависимости автоматического модуля Юнга пленочного материала от типа модификатора для пленок на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9), Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 1,2) и гидроксипропилметилцеллюлозы.

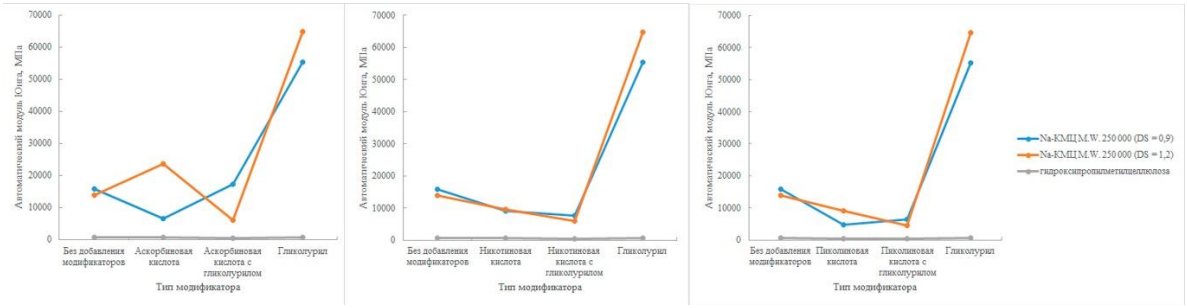


Рис. 2. Зависимость значения модуля Юнга от типа добавок с кислотой для пленок на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9), Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 1,2) и гидроксипропилметилцеллюлозы

Добавление 0,05%-го водного раствора аскорбиновой кислоты ведет к увеличению значения автоматического модуля Юнга для пленочного материала на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9), и к уменьшению для пленок на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 1,2) в сравнении с аналогичным образцом пленочного материала без добавления модификаторов. Добавление 0,05%-х водных растворов никотиновой или пиколиновой кислот ведет к уменьшению значения автоматического модуля Юнга для пленок на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9) и Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 1,2) в сравнении с аналогичными образцами пленочного материала без добавления модификаторов.

Добавление 0,05%-х водных растворов, содержащих образец полимерного продукта на основе гликолурила и аскорбиновой, никотиновой или пиколиновой кислот ведет к уменьшению значения автоматического модуля Юнга для пленок на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9) и Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 1,2) в сравнении с аналогичными образцами пленочного материала без добавления модификаторов. Для пленок на основе гидроксипропилметилцеллюлозы изменение толщины при добавлении модификаторов незначительно в сравнении с аналогичными образцами, не содержащими модификаторы.

Заключение

На основании полученных результатов проведенных экспериментов было установлено, что добавление L-аскорбиновой, никотиновой и пиколиновой кислот ведет к увеличению толщины пленочного материала. При добавлении модификаторов на основе представленных кислот и гликолурила толщина пленок на основе гидроксипропилметилцеллюлозы увеличивается, пленок на основе Na-КМЦ уменьшается или незначительно увеличивается.

Для пленок на основе Na-КМЦ M.W. 250 000 (DS = 0,9) добавление L-аскорбиновой кислоты ведет к увеличению значения автоматического модуля Юнга. В остальных случаях значение модуля Юнга уменьшалось в сравнении с образцами без добавления кислот.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. Матвеев Н.Л., Арутюнян Д.Ю. Внутрибрюшные спайки – недооцениваемая проблема (обзор литературы) [Текст] // Эндоскопическая хирургия. – 2007. –№ 5 (13). – С. 60–69.

2. Wilson M.K., Baguley B.C., Wall C., Jameson M.B., Findlay M.P. Review of high-dose intravenous vitamin C as an anticancer agent // Asia Pac. J. Clin. Oncol. – 2014. – Vol. 10, № 1. – P. 22–37.

УДК. 54.056

Синтез наночастиц оксида цинка их применение в качестве антикоррозионной добавки

Н.А. Самоварова, И.Н. Шевченко, Г.В. Лямина
Научный руководитель: к.т.н. А.Э. Илела
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nas59@tpu.ru

Synthesis of zinc oxide and their application

N.A. Samovarova, I.N. Shevchenko, G.V. Lyamina
Scientific Supervisor: Ph.D. A.E. Ilela
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nas59@tpu.ru

Abstract. *In present work describes the preparation of ZnO nanoparticles using several different methods such as filtration, microwave synthesis, hydrothermal, and nanospray method. According to the characteristic of spray drying method, we can obtain nanoparticles with a size of about 100 nm to 10 μm. It has been shown that Y8A steel inhibitor containing oxide particles by nanospray drying method provides the most effective anti-corrosion protection. The prepared nanoparticle were characterized by BET, SEM, and XRD analysis.*
Key words*: ZnO nanoparticles, nanospray drying, anti-corrosion protection.*

Введение

Наночастицы ZnO обладают рядом востребованных свойств, оптических, антибактериальных, химической и фотохимической стабильностью и т.д. Как правило, они малотоксичны, однако, при более высоких концентрациях, могут представлять значительный риск для окружающей среды и живых организмов [1, 2].

Для успешного применения наночастиц ZnO в той или иной области важным фактором является контроль размера и формы растущих наночастиц. Для получения наночастиц оксида цинка используется несколько технологических приемов, таких как методы термического гидролиза, гидротермальная обработка, золь-гель метод, метод конденсации пара, пиролиз распылением и термохимические методы [3]. Простота, высокая скорость и низкая стоимость их производства – вот некоторые аспекты, которые обуславливают выгодность использования того или иного метода.

В нашей работе для получения наночастиц оксида цинка мы прилагаем использовать метод нанораспылительной сушки (НРС). Он позволяет контролировать размер частиц от 10 мкм до 200 нм. Полученные частицы имеют степень чистоты до 90 процентов [4, 5]. Для сравнения морфологии и фазового состава использовали также метод осаждения с фильтрацией (Ф) микроволновой метод (СВЧ) и гидротермальным синтез (Гт).

Экспериментальная часть

Образцы получали из 0,5М раствора $Zn(NO_3)_2$ методом обратного раствором гидроксида натрия. Образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой до полного удаления ионов натрия из образца. Для фильтрации полученный осадок (pH = 7) высушивали в нагревательной печи при 70 ºС для ускорения процесса гидролиза и удаления побочных продуктов. Твердую фазу из суспензии выделяли методами НРС, СВЧ, фильтрацией. Все полученные порошки отжигали 1 ч с выдержкой 5 мин при 350°С для удаления побочных продуктов и влаги.

Полученные частицы добавляли к маслу пихты и испытывали в качестве антикоррозионного состава для стали У8А.

Результаты

На рис. 1 представлены фотографии порошков одинаковой массы до и после термообработки. Видно, что порошок $ZnO_{НРС}$ имеет мелкий размер и большую удельную поверхность по сравнению с другими методами, так как занимает самый большой объем. Следующий по объему – $ZnO_{ГМ}$. Самый маленький объем занимает порошок $ZnO_{СВЧ}$. После обжига закономерность сохраняется для порошков $ZnO_{НРС}$, $ZnO_{ГМ}$, $ZnO_{СВЧ}$. А для порошка, полученного фильтрацией, наблюдается значительная усадка. Очевидно, что самые плотные частицы образуются при фильтрации, а самые пористые дает распылительная сушка.

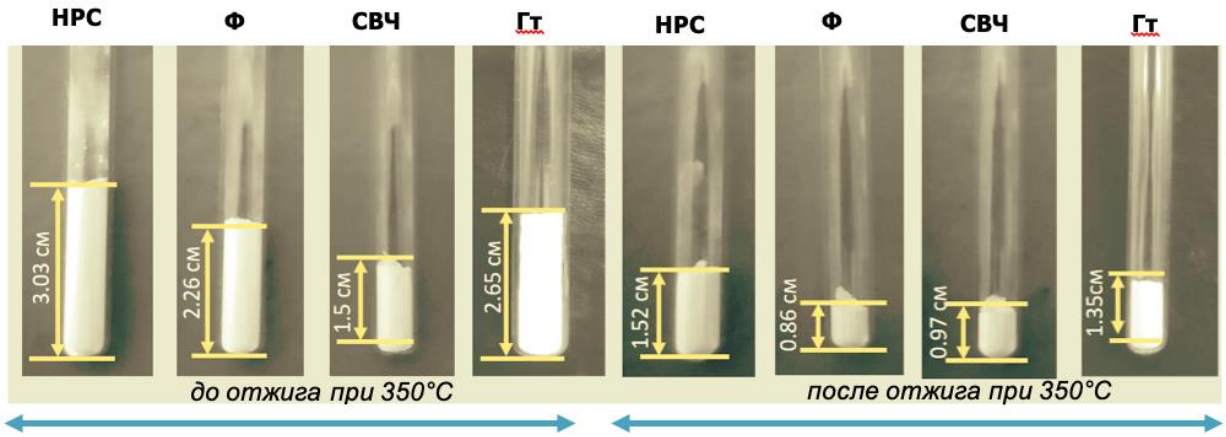


Рис. 1. Порошки m = 0,46 г до и поле отжига при 350 °С

Результаты БЭТ согласуются с визуальными наблюдениями не полностью. Видно, что $ZnO_{НРС}$ имеет наибольшую удельную поверхность. Значения удельной поверхности порошка, полученного распылительной сушкой и СВЧ-сушкой близки, но объем сильно отличается. В свою очередь гидротермальный способ обеспечивает сравнимый объем с методом НРС, однако имеет самое маленькое значение удельной поверхности. Как правило, это связано с тем, что гранулы имеют скрытые поры.

Таблица 1

Результаты РФА и SALD анализа ZnO

Метод	Т, °С	Фазовый состав, %	ОКР	БЭТ
Фильтрация	350	ZnO – 95 $NaNO_3$ -5	58,91 12,43	1,26 ± 0,05
НРС		ZnO - 100	28,63	13,19 ± 0,19
СВЧ		ZnO - 100	47,06	11,04 ± 0,02
Гидротермальный		ZnO - 100	32,50	4,05 ± 0,04

Из табл. 1 видно, что использование разных методов дает различия в размере ОКР продукта. Эти данные хорошо согласуются с соотношением объемов полученных частиц. Метод распылительной сушки обеспечивает меньший размер кристаллитов, затем идет гидротермальный метод; СВЧ и фильтрация позволяют получать частицы с наибольшими значениями ОКР.

На рис. 2 показано применение оксида цинка как антикоррозионной добавки к маслу пихты. Диаграммы, построенные в координатах Найквиста, демонстрируют улучшение антикоррозионных свойств, при использовании покрытия на основе МП для обеих сталей (рис. 2, а, б, кривые 2). Добавление наночастиц приводит к дальнейшему росту сопротивления (рис. 2, а, б, кривые 3–5). Показано что для стали У8А ингибитор, содержащий частицы оксида, полученного методом нанораспылительной сушки, обеспечивает наиболее эффективную антикоррозионную защиту. Это видно по максимальным значениям диаметров окружностей

4 и 3 на рис. 2, а, б, соответственно. В частности, для стали У8А использование МП-$ZnO_{НРС}$ привело к увеличению сопротивления с 155,1 Ω·см² до 1425 Ω·см².

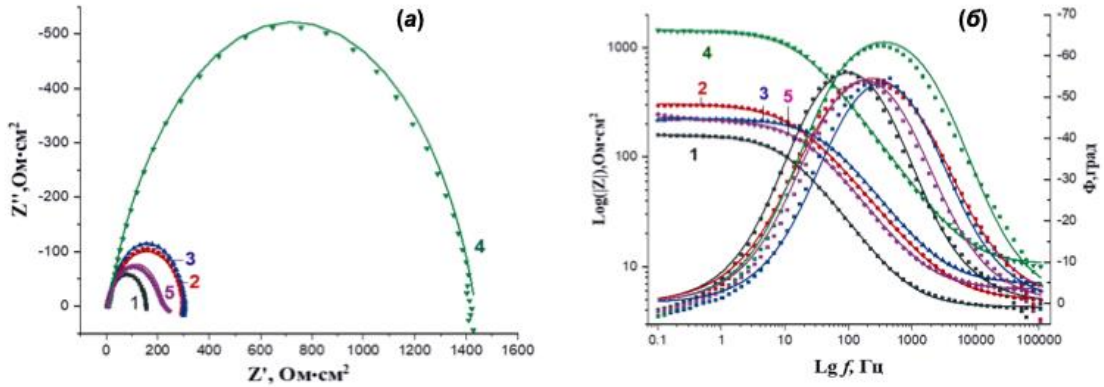


Рис. 2. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б) для У8А в растворе 0,1 М HCl: 1 – без ингибитора, 2 – МП, 3 – МП-$ZnO_{Ф}$, 4 – МП-$ZnO_{НРС}$, 5 – МП-$ZnO_{СВЧ}$

Таблица 2

Параметры коррозии, полученные методом ЭИС в 0.1М HCl

Ингибитор коррозии	R_s, Ω'cm²	R_{dl}, Ω'cm²	C_{dl}	η. %
У8А	4,283	155,1	0,24	-
У8А+МП	4,975	302,9	0,14	48,79
У8А+МП+$ZnO_{Ф}$	6,849	301,1	0,24	48,48
У8А+МП+$ZnO_{НРС}$	10,49	1425	0,15	89,12
У8А+МП+$ZnO_{СВЧ}$	6,185	216,6	0,11	28,39

Заключение

1. Удельная поверхность для частиц $ZnO_{Ф}$, $ZnO_{СВЧ}$, $ZnO_{НРС}$, $ZnO_{ГМ}$ составляет 1,26, 11,04, 13,19, 4,05 м²/г, соответственно.

2. Показано, что сопротивление переноса заряда в ряду У8А–МП–$ZnO_{Ф}$, У8А–МП–$ZnO_{НРС}$, У8А–МП–$ZnO_{СВЧ}$ составляет 301.1, 1425 и 216,6 Ω'cm², соответственно. Эффективность ингибитора составила 48,79, 89,12 и 28,39 %, соответственно.

Список литературы

1. Raha S., Ahmaruzzaman M. ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives // Nanoscale Adv. – 2022. – Vol. 4. – P. 1868–1925.

2. Mandal A.H., Ghosh S., Adhurjya D. Exploring the impact of zinc oxide nanoparticles on fish and fish-food organisms: A review // Aquaculture reports. – 2024. – Vol. 36, № 102028.

3. Dey S., Mohanty D.L. A critical review on zin oxide nanoparticles: Synthesis, properties and biomedical // Intelligent pharmacy. – 2025. –Vol. 3(1). – P. 53–70.

4. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Амантай Д., Колосов П.В., Чепрасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.33, № 2. – С. 119–124.

5. Лямина Г.В., Шевченко И.Н., Данилова Т.В. Разработка ингибитора коррозии на основе суспензий наночастиц оксида цинка для сталей в кислых средах // Бутлеровские сообщения. – 2022. –Т.71, № 7. – С. 20–28.

УДК 546.821; 621.793

Установление влияния ионов цинка на биосвойства композитов TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO/ZnO сферической формы на основе катионита Токем–250

И.В. Седова
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Е.С. Лютова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: horoshilova.irina2017@yandex.ru

Determination of the influence of zinc ions on the bioproperties of TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO/ZnO composites of spherical shape on the basis of cationite Tokem–250

I.V. Sedova
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. E.S. Lyutova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: horoshilova.irina2017@yandex.ru

Abstract. *This work deals with the influence of zinc ions on the biosurface properties of composites of TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO/ZnO system made in the form of spherical particles based on the cationite Tokem-250. The influence of zinc ions addition on biological properties of materials was evaluated. The work emphasizes the importance of zinc content control in the development of new composite materials for medicine and technology.*
Key words*: biomaterials, antibacterial activity, implants.*

Введение

В современном мире биомедицинских технологий биоактивные материалы играют ключевую роль в восстановлении и поддержании здоровья человека. Одной из наиболее перспективных областей является разработка материалов, имитирующих естественные ткани, которые способны взаимодействовать с организмом на молекулярном уровне. Эти инновационные материалы открывают новые горизонты в лечении травм и заболеваний, способствуя регенерации тканей. Искусственно созданные биоматериалы – импланты – вводимые в организм для замены поврежденных участков, должны быть совместимы с живой тканью организма и способствовать регенерации, а также функционировать достаточно длительное время. Биоактивные имплантаты создают взаимодействие с костной тканью посредством химических связей, инициируя реакции на границе их соприкосновения.

Новой и перспективной формой биоматериалов для современной имплантологии, являются сферические биодеградируемые композиты микронного размера, где наблюдается постепенное замещение такого имплантата на формирующуюся костную ткань. Улучшение механических свойств материалов может быть достигнуто путем включения элементов: магний, цинк и фтор, в состав минералов на базе кальций-фосфатной керамики.

Биоактивные сферические материалы получены на основе катионита Токем-250. Каркас биоматериала представляет TiO_2-SiO_2, а внутренняя часть заполнена Ca^{2+} или Zn^{2+}. Токем-250 – это слабокислотный катионит на основе акрил-дивинилбензола избирательностью к ионам Ca^{2+}, Zn^{2+}. Что делает его наиболее успешным для создания биоматериалов, так как ионы кальция, цинка являются одним из строительных материалов костной ткани [1]. Целью данной работы является установление влияния ионов цинка на биосвойства композитов TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO/ZnO сферической формы на основе катионита Токем-250.

Экспериментальная часть

Антибактериальная активность биоматериалов на основе катионита Токем-250 представляет собой важный аспект в разработке медицинских изделий и имплантатов, способных предотвращать бактериальные инфекции. Синтез этих материалов включает несколько ключевых этапов.

Подготовка исходных материалов. Катионит Токем-250, как водорастворимая полимерная матрица, служит основой для синтеза. Композиты состава TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO и TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO получены при комбинировании золь-гель и темплатного методов синтеза. Сферическую форму композита удалось достичь благодаря применению ионитов Токем-250 (ООО «НПО Токем»). Навеску воздушно-сухих катионитов Токем-250 помещали в коническую колбу с 0,02 М раствором $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив») или $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив») на двое суток для достижения равновесия с последующей сушкой при 100 °С. Выбор катионита был основан на его высокой селективности к ионам кальция и цинка. Далее высушенный катионит, насыщенный ионами Zn^{2+}/Ca^{2+}, погружали в золь на основе системы TiO_2-SiO_2-P_2O_5, полученный по золь-гель технологии в соответствии с методикой [2, 3]. Для оценки возможности использования полученных композитов в качестве биоматериалов была исследована способность образцов формировать на своей поверхности кальций-фосфатный слой по методике, предложенной Кокубо [4]. Образцы погружались в SBF-раствор (Simulated Body Fluid) на 14 суток с ежедневным обновлением раствора при постоянной температуре 37 °С. Концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе после погружения определяли методом трилонометрического титрования (индикатор эриохром черный Т).

Для установления влияния ионов цинка на биосвойства композитов были приготовлены образцы разного соотношения:

образец 1: TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO: TiO_2–SiO_2–P_2O_5/ZnO = 60/40 (шифр Ca/Zn_60/40);

образец 2: TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO: TiO_2–SiO_2–P_2O_5/ZnO = 90/10 (шифр Ca/Zn_90/10).

Для скрепления сферических композитами и придания материалам нужной формы и размера использовали связующую добавку - поливиниловый спирт. Раствор поливинилового спирта смешивали со сферическими композитами и после придания необходимой формы, подвергали трехкратной заморозке (12/12 ч.). Оценка антибактериальной активности осуществлялась стандартным луночно-диффузионным методом [5].

Результаты

По результатам синхронного термического анализа определены температурные режимы и стадии формирования образцов TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO и TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO. На первой стадии – до 400 °С происходит удаление физически и химически связанной воды, сгорание катионита. Вторая стадия, в интервале температур от 400 °С до 600 °С, характерна для удаления матрица катионита Токем-250, в результате чего его структура разрушается. Для образцов TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO, TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO в интервале температур от 400 °С до 600 °С помимо удаления органической матрицы происходит разложение нитратов цинка и кальция. Потому температура отжига образцов необходима более 600 °С. Образец TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO, полученный после отжига при температуре 800 °С фиксируются фазы оксида и титаната кальция, оксида фосфора. В образце TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO присутствуют фазы ZnO, $ZnTiO_3$, наличие этих фаз увеличивает биосовместимость и антибактериальные свойства биоматериалов.

Исследования биомиметических свойств образцов показали, что на поверхности образца Ca/Zn_90/10 по истечению 10 суток (рис. 1), резко увеличивается концентрация ионов Ca^{2+}/Mg^{2+}, что свидетельствует о большей скорости накопления ионов Ca^{2+}/Mg^{2+} и большей биоактивности материала, это может быть связано с тем, что на поверхности образца Ca/Zn_90/10 помимо основных центров Ti^{4+}, Si^{4+}, находится большее количество ионов Ca^{2+},

которые тоже участвуют в сорбционном процессе ($pH_{иит}$ 12,1). К 14 суткам на поверхности образца образуется аппатитоподобный слой.

В результате было установлено, что представленные на исследование образцы проявили активность в отношении грамотрицательной, так и грамположительной микрофлоры. Образец отрицательного контроля (Токем-250 + ПВС) активности не проявил. Активность, проявленная образцом 1 – выше, чем у образца 2 – соотношение цинка в данном образце больше. Небольшой размер пор сказывается на грамотрицательной микрофлоре, при концентрации ниже 0,15 % может объясняться устойчивостью к объекту.

Результаты показали, что ионы цинка могут значительно улучшать биосовместимость и биоактивность композитов, что открывает новые перспективы для их использования в качестве биоматериалов в различных областях.

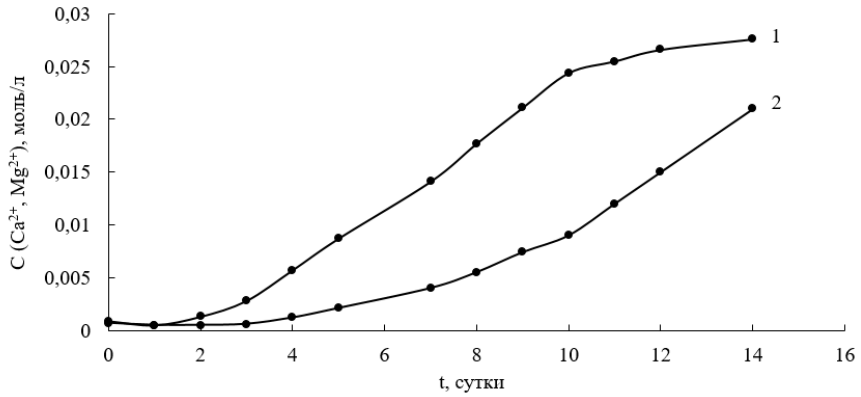


Рис. 1. Кривая накопления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности образцов после погружения в раствор SBF, где:
1 – TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO: TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO = 60/40
2 – TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO: TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO = 90/10

Заключение

Исследования показали, что образец Ca/Zn_90/10 обладает большей биоактивностью, а образец Ca/Zn_60/40 обладает наиболее выраженными антибактериальными свойствами за счет увеличенного содержания цинка. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что, биоматериалы с применением катионита Токем-250, может быть успешно использован для создания эффективных медицинских изделий и средств, способных предотвращать инфекции и способствовать быстрому заживлению.

Список литературы

1. Rafla K., Tredget E.E. Infection control in the burn unit // Burns. – 2011. – Vol. 37, № 1. – P. 5–15.

2. Kozik V.V., Borilo L.P., Lyutova E.S., Brichkov A.S., Chen Lu-Wen., Izosimova E.A. Preparation of CaO@TiO_2-SiO_2 biomaterial with a sol-gel method for bone implantation. // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – P. 27221–27226.

3. Lyutova E.S., Tkachuk V.A., Selyunina L.A., Fedorishin D.A., Chen Y.-W. Facile Synthesis of TiO_2-SiO_2-P_2O_5/CaO/ZnO with a Core-Shell Structure for Bone Implantation. // ACS Omega. – 2022. – 7(50). – P. 46564–46572.

4. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce in vivo surface–structure changes in bioactive glass–ceramic // Biomaterials. – 1990. – Vol. 24. – P. 721–73.

5. Семина Н.А., Сидоренко С.В., Резван С.П., Грудинина С.А. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: методические указания. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 91 с.

УДК 678.027.3

Вспенивание полилактида с помощью бикарбоната натрия

Д.Р. Серебряков, А.А. Суханова
Научный руководитель: к.б.н. А.А Суханова
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева
Россия, г. Красноярск, просп. имени газеты Красноярский Рабочий, 31,660000
E-mail: Di-Plo-Doc@yandex.ru

Foaming of polylactide with sodium bicarbonate

D.R. Serebryakov, A.A. Sukhanova
Scientific supervisor: Ph.D. A.A. Sukhanova
Siberian State University of Science and Technology named after Academician M.F. Reshetnev
Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarsk Worker Newspaper ave., 31, 660000
E-mail: Di-Plo-Doc@yandex.ru

Abstract. *This study presents a method for foaming polylactide using sodium bicarbonate in an extruder. The properties of the obtained samples are investigated and the research results are described, namely: porosity, density, strength. The resulting foam can be an alternative to foams obtained from polymers synthesized by the traditional method.*
Key words*: polylactide, sodium bicarbonate, citric acid, extrusion, physicochemical and mechanical properties*

Введение

В связи с увеличением количества пластиковых не перерабатываемых отходов, вопрос об экологическом природопользовании становится все более актуальным. В качестве альтернативы синтетическим пластикам рассматривают биоразлагаемые материалы, которые деградируют в окружающей среде на безопасные продукты. Наиболее известным представителем биополимеров является полилактид, получаемый при полимеризации молочной кислоты. Уже известно множество способов применения данного полимера: одноразовая посуда, 3D печать, и т.д., однако изделий из пенопластов (таких как подложки, упаковка) на основе полилактида пока еще нет в связи с ограниченным объемом исследований по технологии его вспенивания. Опубликованные в литературе методы по вспениванию полилактида являются технологически сложными и трудновоспроизводимыми: используется сверхкритическое давление (до 20 МПа) CO_2 или N_2 в автоклавах либо реакторах и требует больших затрат по времени на производство [1–3]. Таким образом, на исследования по получению вспененного полилактида являются весьма актуальными.

В данной работе представлены результаты по вспениванию полилактида с использованием экструдера и термически разлагающегося вещества (гидрокарбоната натрия), в процессе разложение которого выделяется газ, образующий поры в полимере в процессе экструзии.

Экспериментальная часть

В исследовании использовался полилактид марки NatureWorks (США) со следующими характеристиками: M_w = 119 кДа, C_x = 60 %, $T_{пл}$ = 170–190 °C, содержание D-мономера 7 %. В качестве вспенивающего агента использовался гидрокарбонат натрия ($NaHCO_3$) (АО "Крымский содовый завод", Россия). Дополнительно в нескольких экспериментах добавляли лимонную кислоту ($C_6H_8O_7$) (ООО ПФК «ХимАвангард», Россия). Для получения филаментов использовали одношнековый лабораторный экструдер (“Bestfillamets”, Китай) с диаметром шнека 15 мм и соотношением длины к диаметру 10/1, мощностью 500 Вт.

Предварительно полимер в виде гранул сушили при 50 °С в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ и измельчали до мелкодисперсной фракции с помощью универсальной настольной мельницы RT-02A. Затем измельченный полилактид с вспенивающими агентами загружали в экструдер в концентрациях, указанных в табл. 1.

В результате экструзии получили образцы в виде филамента.

Таблица 1

Параметры процесса получения газонаполненного полилактида

№	ПЛ, %	$NaHCO_3$, %	$C_6H_8O_7$, %	Температура, °С	Частота вращения шнека, об/мин
1	100	-	-	190	27
2	90	10	-	190	27
3	95	5	-	190	27
4	97	3	-	190	27
5	99	1	-	190	27
6	90	5	5	190	27
7	92	5	3	190	27
8	94	5	1	190	27

Исследование плотности проводили путем замеров объёма полученных образцов взвешиванием с последующим расчетом соотношения массы и объёма.

Для выявления предела прочности на сжатие была использована испытательная машина Eurotest t-50. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 4651-2014 [4], для чего были изготовлены оснастки для образцов в виде цилиндров, которые были получены путем заливки вспененного полимера напрямую с фильеры экструдера. Материал оснастки был специально подобран с тем условием, чтобы его температура плавления была выше температуры экструзии полилактида.

Свойства поверхности и пористость образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе TM-4500 (“Hitachi”, Япония; оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН). Предварительно образцы напыляли платиной (а = 10 мА, 45 с) с использованием распылителя ANF Emitech K575X.

Результаты

При добавлении различных концентраций вспенивающих веществ (1, 3, 5 и 10 % $NaHCO_3$ и 1, 3 и 5 % $C_6H_8O_7$) с применением лабораторной экструзионной технологии вспенивания получена серия образцов из полилактида.

Образцы филаментов полимера без добавления вспенивающих веществ сохранили свою прозрачность и гладкость поверхности, однако образцы филаментов с добавлением вспенивающих веществ были преимущественно белыми, рельефными и пористыми.

С применением электронной микроскопии установлено, что размер пор в филаментах полилактида составляет от 180 до 420 мкм.

Доказано, что добавление вспенивающих агентов приводит к снижению плотности образцов из полилактида. Прямой корреляции между концентрацией вспенивающих веществ и плотностью полученных образцов выявлено не было, однако добавление 5 % $NaHCO_3$ + 1 % $C_6H_8O_7$ позволило получить наименьшую плотность (порядка 0,85 г/см^3), при этом самое высокое значение плотности при использовании вспененных веществ (5 % $NaHCO_3$ + 5 % $C_6H_8O_7$) составило – 1,084 г/см^3.

Результаты механических испытаний показали, что вспенивание полилактида приводит к снижению модуля упругости по сравнению с чистым полилактидом в 1,3–10,9 раз. Получение образцов при различных концентрациях вспенивающих добавок в основном дало

незначительную разницу механических свойств в пределах 100–400 МПа. Образцы с добавлением 5 % $NaHCO_3$ и 1 % $C_6H_8O_7$ показали снижение модуля упругости до 113,9 МПа. Наименьшее снижение (до 870 МПа) было зарегистрировано у образцов с добавлением 5 % $NaHCO_3$ и 5 % $C_6H_8O_7$.

Заключение

Применение экструзии полилактида с добавлением $NaHCO_3$ и $C_6H_8O_7$ в качестве вспенивающих агентов позволило получить образцы вспененного полилактида. По данным электронной микроскопии доказано, что введение вспенивающих агентов приводит к формированию анизометрических пор размером от 180 мкм до 420 мкм и плотностью от 1,084 до 0,849 г/см^3. Показано, что добавление более 1 % $C_6H_8O_7$ в результате реакции с $NaHCO_3$ приводит к выделению большого количества воды, что влечет за собой падение температуры цилиндра. Установлено, что на физико-механические свойства вспененных образцов полилактида влияет наличие пор. Максимальное значение модуля упругости на сжатие составило 869,6 МПа, минимальное – 100,8 МПа.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российский федерации в рамках госзадания на выполнение исследования по теме «Исследование закономерностей химико-биотехнологического синтеза биоразлагаемых полимеров» (проект № FEFE-2024-0027).

Список литературы

1. Зимняков Д.А., Епифанов Е.О., Калачева А.В. и др. Особенности квази-изотермического вспенивания СКФ-пластифицированного полилактида: эффект перехода от расширения к коллапсу пены // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – Москва : 2020. – Т. 15, № 1. – С. 112–123.

2. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly (lactic acid) // Progress in Polymer Science. – 2008. – Vol. 33, № 8 – P. 820–852.

3. Standau T., Zhao C., Castellón S. M. и др. Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA) // Polymers. – 2019. – Vol. 11, № 2 – P. 306.

4. ГОСТ 4651 – 2014. Пластмассы. Метод испытания на сжатие: межгосударственный стандарт. Минск: Стандартинформ. 1999. – 27 с.

УДК 541.49:546.562:547.781.1:661.744.14

Кристаллическая структура и свойства нового имидазол-бензоатного комплекса меди(II)

М.В. Скоморохов[1], А.П. Лакеев[1,2]
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.М. Коротченко[1]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[2]Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 3, 634028
E-mail: maksimyslic328@mail.ru

Crystal structure and properties of a new copper(II) imidazole-benzoate complex

M.V. Skomorokhov[1], A.P. Lakeev[1,2]
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. N.M. Korotchenko[1]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050
[2]Tomsk National Research Medical Center RAS, Russia, Tomsk, Lenin str., 3, 634028
E-mail: maksimyslic328@mail.ru

Abstract. *In this work, we synthesized a mixed-ligand complex of copper(II) with the benzoate anion and imidazole, determined its composition and investigated its thermal stability in air. We also determined its structure by single-crystal X-ray diffraction (XRD). It was found that the complex crystallizes in the $P2_1/n$ space group with a distorted octahedral geometry for the copper(II) metal center. The presence of impurities in the sample was confirmed using powder XRD. The antibacterial properties of the studied complex against E. coli and S. aureus strains were also assessed.*
Key words: *copper(II) imidazole benzoate, mixed-ligand complexation, synthesis, crystal structure, thermal stability.*

Введение

Известно, что свойства любых координационных соединений, в частности меди(II), зависят от природы лигандов, входящих в их состав. Так, соединения на основе простейших представителей ароматических карбоновых кислот (бензойная кислота, HBA) и азолов (имидазол, Im) обладают противомикробной активностью, поэтому комплексные соединения меди(II) с данными лигандами могут демонстрировать подобные свойства.

В настоящее время с участием меди(II), бензоат-аниона, имидазола, а также его производных получены и охарактеризованы рядом физико-химических методов различные комплексы следующего состава: $[Cu(H_2O)(Im)_2(BA)_2] \cdot H_2O$ [1], $[Cu(Pr\text{-}Im)_2(BA)_2]$ [2] (Pr -Im – 2-пропилимидазол), $[Cu_2(BA)_4(H_2O)_2]$ $[Cu(BA)_2(Im)_2] \cdot 2H_2O$ [3]. По результатам рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов показано, что в $[Cu(H_2O)(Im)_2(BA)_2] \cdot H_2O$ медь(II) имеет координационный полиэдр (КП) типа тетрагональной пирамиды, образуемой посредством двух атомов кислорода BA^-, двух пиридиновых атомов азота Im и атома кислорода молекулы воды; в $[Cu(Pr\text{-}Im)_2(BA)_2]$ КП центрального атома – тетрагональная бипирамида (четыре атома кислорода BA^- и два атома азота Pr-Im). Последнее справедливо и для структурного фрагмента $[Cu(BA)_2(Im)_2]$ в составе вышеупомянутого сокристаллизата. Во всех случаях молекулы Im и Pr-Im демонстрируют монодентатный характер координации, в то время как анионы BA^- также выступают в роли бидентатного лиганда.

В настоящей работе нами был получен гетеролигандный комплекс состава $[Cu(BA)_2(Im)_2]$, предполагаемое строение которого представлено на рис. 1.

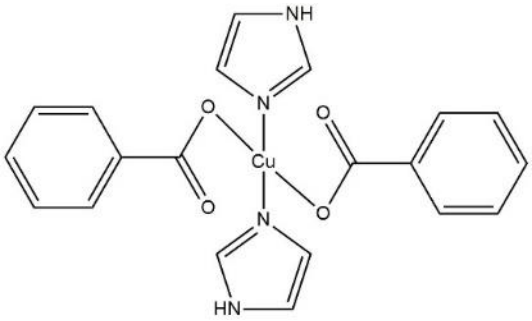


Рис. 1. Структурная формула бис(бензоато-O,O')-бис(имидазол)-меди(II) (слабые контакты Cu···O опущены)

Цель исследования – получение и установление кристаллической структуры гетеролигандного комплекса $[Cu(BA)_2(Im)_2]$, изучение как его термической устойчивости на воздухе, так и его биологической активности в отношении штаммов *E. coli* и *S. aureus*.

Экспериментальная часть

В работе использованы бензойная кислота (ч.д.а., Диаэм, Россия), имидазол (х.ч., Acros Organics, Бельгия), дигидрат хлорида меди(II) (ч.д.а., Реахим, Россия), этиловый спирт (95 %, Кемеровская фармацевтическая фабрика, Россия) и сверхчистая вода (тип I).

Синтез $[Cu(BA)_2(Im)_2]$ проводили путем внесения навески Im (138 мг, 2 ммоль) в водно-спиртовой (1 : 1, по объему) раствор $CuCl_2$ (10 мл, 122,0 мг, 0,72 ммоль в расчете на дигидрат) с последующим перемешиванием и добавлением спиртового раствора HBA (5 мл, 244,0 мг, 2 ммоль). Образовавшийся раствор с интенсивной синей окраской подвергали медленному испарению при комнатной температуре в течение одного месяца до получения первой порции бирюзовых кристаллов, пригодных для РСА. В ходе их извлечения из раствора наблюдали мгновенное формирование игольчатых кристаллов сине-фиолетового цвета (вторая порция), которые оставляли для дальнейшего роста. Спустя 10 дней полученные кристаллы извлекали, промывали небольшим количеством этилового спирта и высушивали между листами фильтровальной бумаги на воздухе. При этом из общей массы осадка были также выделены бесцветные пластинчатые кристаллы (третья порция).

Согласно результатам РСА, бирюзовые кристаллы представляли собой комплекс состава $[Cu_2(EtOH)_2(BA)_4]$, в то время как сине-фиолетовые кристаллы отвечали целевому соединению $[Cu(BA)_2(Im)_2]$ (вычислено/найдено, %: Cu 14,4/8,1; CuO 18,0/13,2), которое, помимо РСА монокристаллов, было также охарактеризовано методами титриметрии, синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Кроме того, были предприняты попытки получения имидазол-бензоатных комплексов путем добавления к водной суспензии $Cu(BA)_2 \cdot 3H_2O$ навески Im (1 : 2, 1 : 4 и 1 : 6, моль/моль, соответственно) [4]. Однако медленное испарение образовавшихся синих растворов приводило к формированию вязких составов.

Исследование биологической активности комплекса в отношении штаммов *E. coli* и *S. aureus* проводили диско-диффузионным методом.

Результаты

В ходе синтеза комплекс $[Cu(Im)_2(BA)_2]$ оказался не основным, как ожидалось, а побочным продуктом реакции. Кроме того, соединение содержало примесные компоненты, на что указывают как вышеприведенные результаты определения содержания меди(II) в его составе, так и данные рентгенофазового анализа (рис. 2). Комплекс кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$ (a = 8,58690(10) Å, b = 9,5280(2) Å, c = 12,2973(2) Å, β = 100,8330(10)°, V = 988,19(3) Å^3, Z = 2). Центральный атом имеет искаженное октаэдрическое окружение, образованное четырьмя атомами кислорода двух анионов BA^- и

двумя атомами азота двух молекул Im. При этом два атома кислорода двух ионизированных карбоксильных групп и два атома азота располагаются в *транс*-положении относительно друг друга с расстояниями Cu–O и Cu–N, равными 1,9771(11) Å и 1,9859(11) Å соответственно. Карбонильные атомы кислорода двух карбоксильных групп слабо связаны с центральным атомом (d = 2,6069(10) Å) и занимают аксиальные позиции. Структурные единицы $[Cu(Im)_2(BA)_2]$ в кристаллической упаковке комплекса связаны друг с другом посредством водородных связей $N_{Im}–H·O_{BA}$ (обозначен атом кислорода в составе карбонила). Что касается физико-химических свойств, то комплекс хорошо растворим в воде и начинает разлагаться на воздухе при ~119 °C.

Исследование биологической активности $[Cu(Im)_2(BA)_2]$ в отношении штаммов *E. coli* и *S. aureus* не выявило их потенциальных антибактериальных свойств.

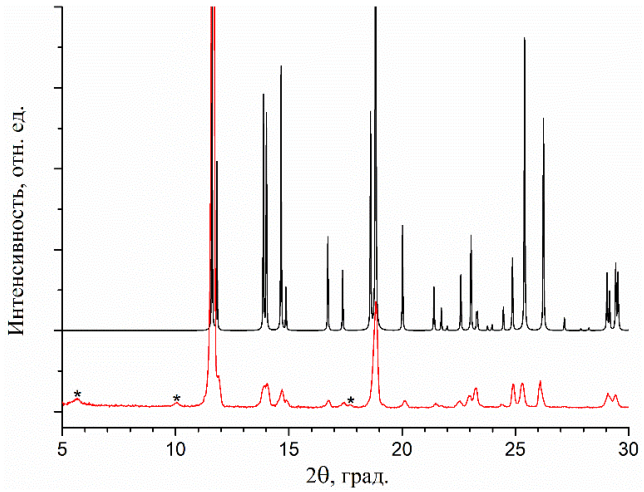


Рис. 2. Экспериментальная (красная линия) и теоретическая (черная линия) порошкограммы комплекса $[Cu(Im)_2(BA)_2]$. Примесные фазы обозначены «»*

Заключение

В результате проведенных исследований был получен и охарактеризован различными физико-химическими методами новый комплекс – *бис*(бензоато-*O*,*O'*)-*бис*(имидазол)-медь(II), структура которого установлена методом РСА монокристаллов. Потенциальная биологическая активность в отношении штаммов *E. coli* и *S. aureus* не выявлена.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Т.С. Сухих (ЦКП ИНХ СО РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

1. Liu B.-B., Weng T., Xie H.-Z. Aquabis(benzoato-κ*O*)bis(1*H*-imidazole-κN^3)copper(II) monohydrate // Crystallogr. Commun. – 2009. – Vol. 65, № 4. – P. 376–377.

2. Peng X., Cui G., Li D., Liu T. Synthesis, characterization, and theoretical calculations of mononuclear copper(II) benzoate complex with 2-propylimidazole, $[Cu(PIM)_2(PhCOO)_2]$ // J. Mol. Struct. – 2010. – Vol. 967, № 1–3. – P. 54–60.

3. Bhattacharjee M., Boruah S.R., Purkayastha R.N.D., Ganguly R., Maiti D., Franconetti A., Frontera A., Kirillov A.M., Chowdhury S., Roy S., Nath. P. Synthesis, characterization, DNA binding ability, in vitro cytotoxicity, electrochemical properties and theoretical studies of copper(II) carboxylate complexes // Inorg. Chim. Acta – 2021. – Vol. 518. – Art. № 120235.

4. Скорик Н.А., Ильина К.А., Козик В.В. Взаимодействие имидазола, 2-метилимидазола с солями меди(II) и некоторыми кислотами // Журн. неорг. химии. – 2021. – Т. 66, № 11. – С. 1597–1604.

УДК 581:53

Изменение морфологических параметров пшеницы сорта «Навруз» под воздействием сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения

М.И. Солихова, А.Т. Ходжаев
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный Исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: solihovamahina@gmail.com

Changes in the morphological parameters of «Navruz» wheat under the influence of ultra-high frequency (microwave) radiation

M.I. Solikhova, A.T. Khodzhaev
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: solihovamahina@gmail.com

Abstract. *In this scientific work, the treatment of wheat seeds with microwave (Ultrahigh frequency radiation) with a time difference (seconds) of 5.10 seconds is investigated, as well as their germination, the germination of which was after cooling at an interval of 24 hours after treatment. The main objectives of this experiment are to study the possibility of using new methods of seed treatment using physical influences, as well as to describe the effect of microwave radiation on wheat germination and germination. To achieve optimal results, an important parameter of the microwave is the processing time, which must be carefully selected. This study was conducted in a laboratory setting. Based on the experimental results, it was found that when. Processing wheat seeds, ultrahigh-frequency radiation changes the germination rate before planting and has a different effect on the germination of wheat seeds.*
Key words: *microwave (ultrahigh frequency), seeds, wheat, germination energy.*

Введение

Сверхвысокая частота (СВЧ)–это электромагнитные колебания с частотой от 300 МГц до 300 ГГц. Частоты этих электромагнитных колебаний соответствуют длинам волн от 1 м до 0,1 мм. Все биообъекты обладают высоким диэлектрическим сопротивлением и при прохождении через биологические ткани электромагнитное поле преобразуется в тепло, так как вызывает в них усиленные колебания молекул воды. За счет межмолекулярного трения выделяется тепловая энергия. Проведены многолетние лабораторные и полевые исследования по применению сверхвысокой частоты для предпосевной обработки семян некоторых зерновых, зернобобовых, овощных и технических культур показали, что это поле оказывает положительное влияние на рост, развитие растений и урожайность [1].

Семенное прорастание - важнейший период в жизненном цикле высшего растения, который включает ряд морфологических, физиологических и биохимических изменений [2]. Сверхвысокой частоты оказывает влияние на всхожие семена, развивающееся растение, а также на спящее зерно. Пшеница одна из важнейшая мировая культура. В качестве объекта эксперимента мы использовали отечественной культура сорта пшеницы "Навруз" [3]. Исследовались морфологические показатели, энергия прорастания и всхожесть в ходе эксперимента изменяются – эти параметры имеют большое значение в дальнейшее развития растения.

Экспериментальная часть

Исследование биометрических свойств пшеницы было проведено в лабораторных условиях. В качестве объекта исследования использовалась пшеница сорта «Навруз». Обработка семян выполнялась СВЧ с использованием с различными временами –

5 и 10 секунд–малой, средней и большой мощностями. Для каждой экспериментальной группы применялось микроволновое излучение различной мощности: 348 Вт, 464 Вт и 580 Вт соответственно. Эксперименты проводилась на лаборатории Сибирского научно-исследовательского институт сельского хозяйства и торфа – филиала СФНЦА РАН. Были подготовлены чашки Петри с фильтровальной бумагой по ГОСТу 12026-76, в каждой чашке закладывали по 25 шт семян.

Семена разложили на фильтровальной бумаге по ГОСТу 12038-84. Проращивание семян проводили при постоянной температуры 20 ºС в термостате марка ТСО-1/80 [4]. Энергия прорастания было подсчитано на 3 сутки после закладки, а общая всхожесть и биометрические параметры на седьмые сутки.

Результаты

Результаты исследования энергии прорастания, всхожести, а также морфологических свойств семян пшеницы представлены в табл. 1. Показано, что исследуемые обработанные семена, подвергшиеся обработке в течение 10 секунд при средней мощности, имеют достаточно значительный уровень энергии прорастания, составивший 100 %.

Таким образом количество корней в среднем составила 5, 1 шт., длина проростка 10,3, см масса проростки 1,48 гр. Всхожесть обработанного варианта (5 секунд средняя мощность) также составила 100 %, а длина корней у семян, обработанных 5 секунд с малыми мощностями составила 10,1 см, и масса корней 0,9 гр.

Таблица 1

Средние значение биометрических свойств пшеницы- лабораторный опыт

СВЧ- 5 сек. малая, средняя, большая, 10 сек малая, средняя, мощность (м.м, с.м, б.м)								
№	Тип обработки	Энергия прорастания, %	Общ. Всхожесть, %	Кол-во корней, шт.	Длина корней, см	Длина проростка, см	Масса корней, гр.	Масса проростка, гр.
1	Конт.	98,6	94,6	4,7	9,1	9,1	0,5	1,24
2	СВЧ-5 сек м.м.	98,6	98,6	4,5	10,1	9,1	0,9	1,31
3	СВЧ-5 сек с.м.	98,6	100	4,5	9	7,7	0,6	1,15
4	СВЧ-5 сек б.м.	85,3	86,6	4,4	7,8	8,8	0,6	1,08
5	СВЧ-10 сек м.м.	98,6	97,3	4,7	7,7	9,7	0,7	1,41
6	СВЧ-10 сек с.м	100	98,6	5,1	7,3	10,3	0,7	1,48

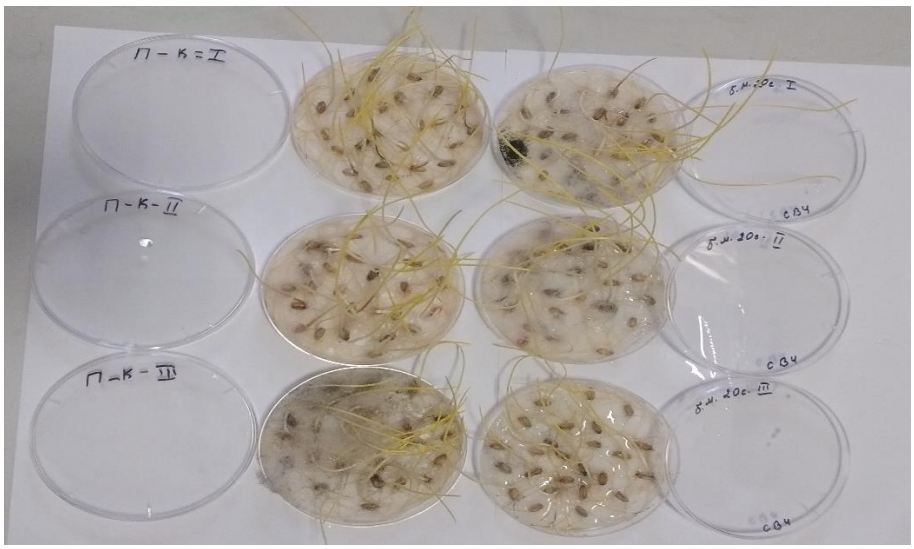


Рис. 1. СВЧ 20 сек большая мощность и контроль

Показатели остальных вариантов обработки ровни или ниже по сравнению с контрольными, необлученными образцами. При обработке СВЧ с высокой мощностью были замечены плесневые грибки (рис. 1).

Заключение

Таким образом, можно предположить, что у пшеницы, обработанной сверхвысокочастотным полем, в варианте с 10 секундной обработке при средней мощности наблюдаются наилучшие результаты по сравнению с другими вариантами.

Параметры, такие как энергия прорастания (100 %), а также другие показатели; длина проростка, длина корней и масса корней показала положительные эффекты по сравнению с контрольным вариантом. Кроме того, длина корней у семян, обработанных 5 секунд с малыми мощностями составила 10,1 см, а масса корней 0,9 гр., что по сравнение с остальными обработанными вариантами также показало наилучшие результаты.

Список литературы

1. Чирков А.И., Богун В.П. Использование свч-энергии для предпосевной обработки семян // Агрономия. – 2010. – С. 36–39.

2. Солихова М.И., Ходжаев А.Т., Курзина И.А., Дайбова Е.Б., Ходжазода Т.А. Положительные эффекты гумата натрия на физические и морфологические свойства пшеницы сорта «Навруз» // Вестник Томского государственного университета. 2024. – № 33. – С. 45–53.

3. Wang Sh., Wang. J., Pol Y.G. Microwave irradiation enhances the germination rate of Tartary buckwheat and content of some compounds in its sprouts // J. Food Nutr. Sci. – 2018. – Vol. 68, № 3. – P. 195–205.

4. Солихова М.И., Ходжаев А.Т. Обработка семян пшеницы сорта «навруз» гуминовым препаратом // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 25–28 апреля 2023 г.) : в 7 томах. Т.2. – С. 93–95.

УДК 661.682

Синтез и исследование физико-химических свойств композитов на основе смешанных носителей и полиоксометаллатов

Ю.С. Стаценко[1], А.С. Акимов[2]
Научный руководитель: к.х.н. А.С. Акимов[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[2]Институт химии нефти СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055
E-mail: statsenko.yulechka@bk.ru

Synthesis and study of physicochemical properties of composites based on mixed carriers and polyoxometalates

Yu.S. Statsenko[1], A.S. Akimov[2]
Scientific Supervisor: Ph.D. A.S. Akimov[1,2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[2]Institute of petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 4, 634055
E-mail: statsenko.yulechka@bk.ru

Abstract. *In this work, NiMo-containing composites were obtained. As carriers, silicon and aluminum oxides used. The synthesized composites were studied using a number of physicochemical research methods.*
Key words*: silicon oxide, aluminum oxide, polyoxometallate compounds, composite, mixed support.*

Введение

Экологические требования к качеству углеводородных основ топлив и масел становятся более жесткими, что предполагает значительное снижение ароматических углеводородов (особенно полиароматических) и сернистых соединений [1]. Изменение химического состава нефтяных фракций происходит в результате протекания реакций гидрогенолиза гетероатомных (в частности, серо- и азотсодержащих) соединений, гидрирования олефинов, аренов и смол в процессе гидроочистки в присутствии каталитических систем на основе переходных металлов (в частности Mo, W, Co и Ni). В настоящее время в рамках процесса гидроочистки в производстве топлив подвергаются смеси прямогонных нефтяных фракций с фракциями термокаталитических (деструктивных) процессов. В этих фракциях намного больше устойчивых в условиях гидроочистки серо- и азотсодержащих соединений, олефинов и полициклических аренов, чем в прямогонных нефтяных фракциях. Таким образом создание каталитических систем и катализаторов, способных обеспечивать получение дизельных топлив современных спецификаций, является одним из наиболее эффективных и экономически выгодных решений. В этой связи необходимость разработки новых подходов и методов синтеза высокоактивных катализаторов гидроочистки является весьма актуальной задачей.

Одним из таких методов является использование новых перспективных молибден (вольфрам) и никель (кобальт) содержащих соединений в качестве предшественников активной фазы. Такими соединениями могут выступить полиоксометаллатные соединения (ПОМ). ПОМ обладают рядом потенциально важных свойств [2] для синтеза перспективных каталитических систем на их основе: монодисперсность; лучшие по сравнению с традиционными (частности наиболее часто используемым гептамолибдатом аммония) соединениями способность к реакции восстановления, то есть более полное сульфидирование; более слабое взаимодействие с носителем.

Носитель катализаторов гидроочистки имеет очень большое значение, сопоставимое с тем, которое имеет активный компонент (активная фаза). Все усилия по созданию активного катализатора будут напрасными, если носитель не удовлетворяет определенным требованиям,

а именно: иметь развитую активную поверхность (на которой равномерно распределяются оксидные предшественники, а затем создается сульфидная фаза); определенный размер пор, который зависит от нефтяной фракции, подвергающейся гидроочистке; механическую прочность, достаточную для того, чтобы гранулы выдерживали условия эксплуатации без разрушения. Наиболее часто используемым носителем на данный момент является метастабильный оксид алюминия (γ-Al_2O_3). Он имеет ряд достоинств: создания нужной пористой структуры, хорошо разработанные методы формовки, высокую механическая прочность. Но вместе с тем у γ-Al_2O_3 имеется и некоторые недостатки, например, сильное взаимодействие с структурообразующими металлами (молибденом и/или вольфрамом) и промоторами (никелем или кобальтом). В лабораторной и промышленной практике встречаются примеры, когда контактирование γ-Al_2O_3 с водным раствором гептамолибдата в течение нескольких минут может привести к частичному растворению алюмооксидного носителя с последующим образованием малоактивного гетерополисоединения типа Андерсона. Таким образом поиск оптимального носителя все еще продолжается.

Анализ литературных источников [3, 4], показал, что в молибденсодержащих каталитических системах, используемых в гидрокаталитических процессах наряду с индивидуальными носителями (оксид титана, оксид магния, оксид циркония, оксид кремния и т. д.) фигурируют смешанные носители на основе оксидов алюминия и кремния. Использование вышеотмеченных смешанных носителей может дать положительный синергетический эффект и нивелирование недостатков индивидуальных компонентов.

Целью данной работы является синтез и исследование физико-химических свойств композитов на основе смешанных носителей и полиоксометаллатов.

Экспериментальная часть

Для получения NiMo-содержащих композитов использовали следующие коммерческие реактивы: ацетат никеля $Ni_2(CH3COO)$, дисульфид молибдена MoS_2, силикагель марки «КСКГ», псевдобемит производства «КНТ-групп». В качестве молибденсодержащего соединения в составе активного компонента использовали ПОМ, синтез которого приведен в следующей работе [5]. Оксид кремния (SiO_2) был получен прокаливанием силикагеля при температурах 600 ºС в среде воздуха при продолжительности 5 часов. Оксид алюминия был приготовлен в муфельной печи при температуре 550 ºС в течении 4 ч. Для приготовления смешанных носителей использовали метод твердофазного смешения соответствующих оксидов в вибрационной мельнице при следующих условиях: среда воздух; продолжительность 0,1 ч; частота 15 Гц; амплитуда 2 мм. Композиты были синтезированы с использованием традиционного метода пропитки по влагоемкости носителя (далее по тексту обозначены как NiMo/SiO_2-Al_2O_3).

Синтезированные композиты были охарактеризованы с использованием ряда физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, температурно-программируемая десорбция аммиака.

Результаты

Рентгенофазовый анализ полученного композита приведен на рис. 1. На дифрактограмме наблюдается ряд низкоинтенсивных и широких рефлексов, что свою очередь объясняется низкой степенью кристалличности и дефектности индивидуальных компонентов смешанного носителя, а именно оксида кремния и оксида алюминия соответственно. Широкому рефлексу в области углов $2\Theta \approx 23°$ соответствует фаза оксида кремния (кристобалит, PDF №00-039-1425). Ряду рефлексов в области углов $2\Theta \approx 37, 39, 43, 46, 63, 67, 76, 79$ соответствует оксид алюминия в кубической (гамма-) модификации (PDF №00-120-0015). Стоит отметить, что на дифрактограмме не были обнаружены отдельные фазы низкоактивных в гидрогенизационных процессах (гидроочистке) соединений, таких, как например алюминаты никеля и молибдена.

Вышеотмеченное наблюдение косвенно указывает на то что активная фаза (NiMo-содержащая) находится в высокодисперсном состоянии и не участвует в формировании грубых объемных фаз.

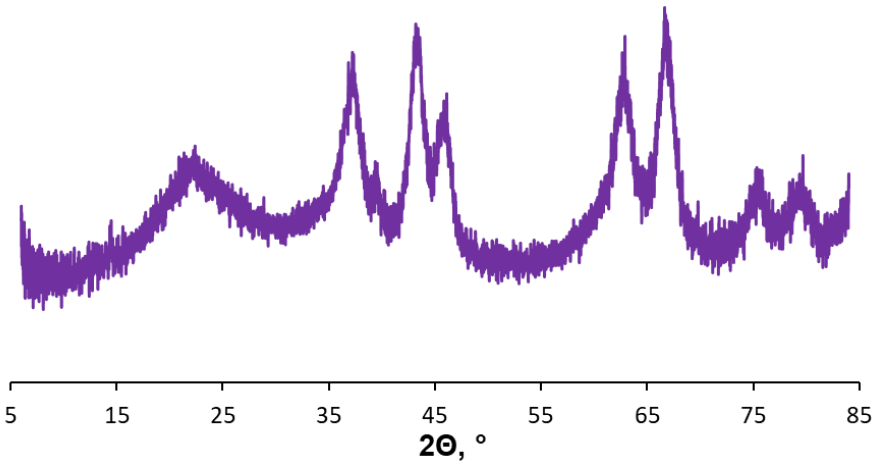


Рис. 1. Дифрактограмма композита NiMo/SiO_2-Al_2O_3

Заключение

В результате проделанной работы были получены NiMo-содержащие композиты синтезированные с привлечением ПОМ и смешанных носителей. С привлечением комплекса физико-химических методов анализа установлено, что синтезированные композиты не содержат в своем составе грубодисперсных малоактивных в гидропроцессах кристаллических фаз.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Bykova E.S., Nadeina K.A., Vatutina Y.V., Chesalov Y.A., Pakharukova V.P., Larina T.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Klimov O.V., Noskov A.S. The impact of the water phase in the gasoil fraction on the CoMo hydrotreating catalyst's performance // Fuel. – 2024. – Vol. 365. – P. 131229–131243.

2. Myachina M., Gavrilova N., Nazarov V. Adsorption of molybdenum blue nanoparticles on the alumina surface // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Vol. 644. – P.128819–128827.

3. Xu J., Huang T., Fan Y. Highly efficient NiMo/SiO_2-Al_2O_3 hydrodesulfurization catalyst prepared from gemini surfactant-dispersed Mo precursor // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. –Vol. 203. – P.839–850.

4. Leyva C., Ancheyta J., Mariey L., Travert A., Mauge F. Characterization study of NiMo/SiO_2-Al_2O_3 spent hydroprocessing catalysts for heavy oils // Catalysis Today. – 2014. – Vol. 220–222. – P.89–96.

5. Жиров Н.А., Журавков С.П., Акимов А.С. Термические свойства кобальт- и молибденсодержащих цитратных систем // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31. – С. 179–184.

УДК 547.791.1

Новые молекулы на основе N-ацетилпроизводных гексаазаизовюрцитана и 1,2,3-триазолов

С.В. Строкова, Д.Н. Вилисова, Е.Ю. Шумилова
Научный руководитель: профессор, д.х.н. М.А. Ленский
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, д.1, 659322
E-mail: sveta.ru.1997@bk.ru

New molecules based on N-acetyl derivatives of hexaazaisowurtzitane and 1,2,3-triazoles

S.V. Strokova, D.N. Vilisova, E.Yu. Shumilova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.A. Lenskiy
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, SB RAS, Russia, Biysk, Sotsialisticheskaya str., 1, 659322
E-mail: sveta.ru.1997@bk.ru

Abstract. *In this study, we evaluated the biological activity of N-acetylhexaazaisowurtzitane and 1,2,3-triazoles compounds in silico. Promising molecules were synthesized using standard methods. Compounds with putative activity against biliary tract diseases and atherosclerosis were submitted for biological screening in animal models.*
Key words: *1,2,3-triazoles, N-acetylhexaazaisowurtzitanes, biological activity, synthesis.*

Введение

Создание новых лекарственных средств является одной из важнейших задач в фармацевтической промышленности, способствуя её устойчивому развитию. В этом направлении актуальны исследования N-ацетилгексаазаизовюрцитанов, которые показали себя инновационными кандидатами в лекарственные средства [1]. Их производные сочетают в себе высокую биологическую активность совместно с низкой токсичностью [1]. Были разработаны соединения обладающие анальгетическими, противовоспалительными, противосудорожными и другими свойствами. Например, был разработан 4,10-бис(3,4-дибромтиофенкарбонил)-2,6,8,12-тетраацетилгексаазаизовюрцитан (тиовюрцин), доклинические испытания которого показали, что его эффективность выше опиоидных анальгетиков, в частности трамадола. При этом сам препарат не вызывает привыкание и не токсичен [2].

Целью настоящего исследования является разработка новых молекул на основе пента- и тетраацетилгексаазаизовюрцитанов и 1,2,3-триазолов. Последние также являются известными биологически активными веществами, обладающими противобактериальной [3, 4], противоопухолевой [5, 6], противовирусной [7, 8] и другими видами активности. В настоящее время на их основе выпускаются лекарственные препараты такие как «Руфинамид», «Тазобактам», «Суворексант», «Традипитант» и другие. Перечисленное определяет перспективность исследования.

Экспериментальная часть

С помощью расчётов биологической активности в программе PASSonline были выбраны наиболее перспективные соединения среди множества комбинаций производных 1,2,3-триазолов с N-ацетилгексаазаизовюрцитанами, которые затем были получены по стандартной методике [9] с выходами от 88 до 96 % (рис. 1, табл. 1).

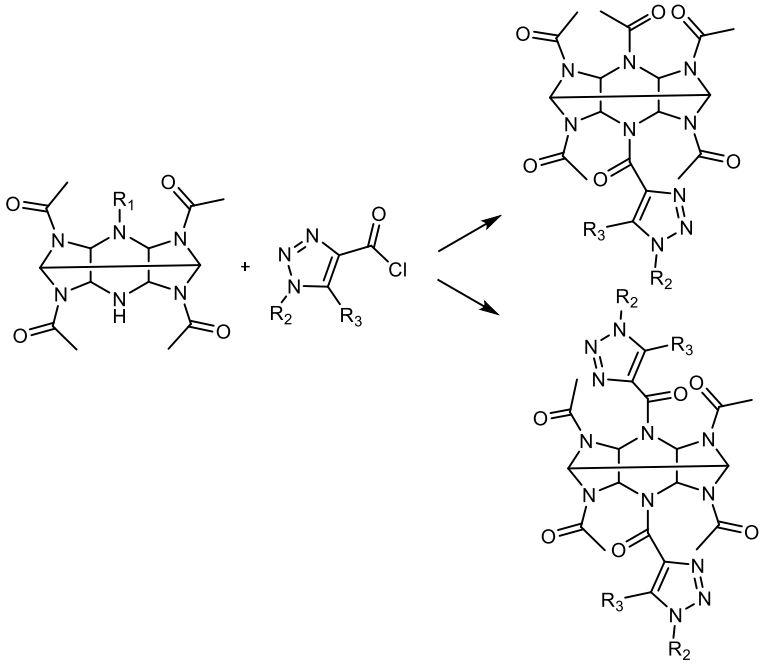


Рис. 1. Схема синтеза производных пентаацетилгексаазаизоюрцитана и тетраацетилгексаазаизовюрцитана, содержащих 1,2,3-триазольный фрагмент. R_1=Ac, H

Таблица 1

Расчётная биологическая активность производных пентаацетилгексаазаизоюрцитана и тетраацетилгексаазаизовюрцитана, содержащих 1,2,3-триазольный фрагмент

R_2	R_3	Биологическая активность	P_a
Bn	CH_3	Лечение заболеваний желчевыводящих путей	0,985
		Лечение атеросклероза	0,901
Ph		5-O-(4-кумароил)-D-хинат ингибитор 3'-монооксигеназы	0,732
		субстрат CYP2A8	0,566
H		Ингибитор птериндезаминазы	0,732
CH_2CONH_2		Лечение заболеваний желчевыводящих путей	0,942
		Лечение заболеваний поджелудочной железы	0,918
Bn	NH_2	Лечение дегенерации желтого пятна	0,765
		Противоопухолевые препараты (мелкоклеточный рак легкого)	0,697

P_a - Вероятность проявления биологической активности

Соответствующие 1,2,3-триазол-4-карбоновые кислоты для синтеза хлорангидридов были получены реакцией CH-кислот с азидами по известным методикам [10, 11].

Таким образом, в результате исследования были найдены и синтезированы соединения ряда N-ацетилгексаазаизовюрцитаны и 1,2,3-триазолы с высокой вероятностью выявления противоишемической и противоопухолевой активностей, лечение атеросклероза, заболеваний желчевыводящих путей (рис.1, табл.1). В настоящее время 4-(1-бензил-5-метил-1,2,3-триазол-4-карбонил)-2,6,8,10,12-пентаацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан и 4-((2-амино-2-оксоэтил)-5-метил-1,2,3-триазол-4-карбонил)-2,6,8,10,12-пентаацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан проходят биологический скрининг на животных моделях в Научно-исследовательском институте фармакологии и регенеративной медицины им. Е.Д. Гольдберга Томского НИМЦ.

Заключение

В результате проведённых исследований разработаны и получены новые кандидаты в лекарственные средства на основе N-ацетилгексаазаизоюрцитанов и 1,2,3-триазолов.

Работа выполнена в рамках базового проекта №124021200030-7 «Разработка методов синтеза биологически активных веществ и технологий их получения на основе азотсодержащих полициклических соединений» при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Список литературы

1. Kulagina D.A., Sysolyatin S.V., Krylova S.G. et al. Biological Activity of Hexaazaisowurtzitane Derivatives // Molecules. − 2023. − № 28. − P. 8084.

2. Патент РФ № 2769523. 4-(3,4-дибромтиофенкарбонил)-2,6,8,10,12-пентаацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан в качестве анальгетического средства и способ его получения / С.Г. Крылова, Е.Н. Амосова, Е.П. Зуева, Т.Г. Разина, Д.А. Кулагина и др. Заявлено 28.06.2021; Опубл. 01.04.2022, Бюл. № 10. – 17 с.

3. Gondru R. Kanugala S., Raj S. et al. 1,2,3-triazole-thiazole hybrids: Synthesis, in vitro antimicrobial activity and antibiofilm studies // Bioorg Med Chem Lett. – 2021. − № 1(33) – P. 127746.

4. Sawy M.A. Elshatanofy M.M., Kilany El.Y. et al. Novel Hybrid 1,2,4- and 1,2,3-Triazoles Targeting Mycobacterium Tuberculosis Enoyl Acyl Carrier Protein Reductase (InhA): Design, Synthesis, and Molecular Docking // Int J Mol Sci. – 2022. − № 23(9). – P. 4706.

5. Alam M.M. 1,2,3-Triazole hybrids as anticancer agents: A review // Arch Pharm (Weinheim). – 2022. − № 355(1). – P. 2100158.

6. Ghassan H.H., Sahib H.B., Sabbar O.Z. Investigating the anti-carcinogenic potential action of 1,2,3 triazole core compounds: impact of introducing an aldehyde or Nitro group, integrating cell line studies, and in silico ADME and protein target prediction // Pharmacia. – 2024. − № 71. – P. 1−9.

7. Said M.A., Khan D.J.O., Al-blewi F.F. New 1,2,3-Triazole Scaffold Schiff Bases as Potential Anti-COVID-19: Design, Synthesis, DFT-Molecular Docking, and Cytotoxicity Aspects // Vaccines (Basel). − 2021. − № 9(9). – P. 1012.

8. Sun Y., Feng D., Zhou Z. et al. In situ click chemistry-based discovery of 1,2,3-triazole-derived diarylpyrimidines as novel HIV-1 NNRTIs by exploiting the tolerant region I in binding pocket // Bioorg Med Chem. – 2023 − № 96. – P. 117484.

9. Кулагина Д.А., Малыхин В.В., Сысолятин С.В. Ацилирование 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$]додекана никотиновыми кислотами // Ползуновский вестник. – 2015. – Т. 1, № 4. – С. 119–122.

10. Golobokova T.V., Proidakov A.G., Kizhnyaev V.N. Selective Synthesis of Functionally Substituted 1,2,3-Triazoles // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2020. − № 56(3). – P. 446−453.

11. Pokhodylo N.T., Savka R.D., Obushak M.D. Synthesis of (1H-1,2,3-Triazol-1-yl)acetic Acid Derivatives // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2020. − № 56(8). – P. 1421−1431.

УДК 66.017

Оценка энергии взаимодействия бамбус[6]урила с поверхностью некоторых неорганических веществ методом молекулярной механики

М.В. Сусид, А.Э. Ухов
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: mattakushi86@mail.ru

Estimation of the interaction energy of bambus[6]uril with the surface of some inorganic substances using the molecular mechanics method

M.V. Susid, A.E. Ukhov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: mattakushi86@mail.ru

Abstract. *This paper presents calculations using the molecular mechanics method of the interaction process of macrocyclic compounds of bambus[6]uril with various porous inorganic materials: hydroxyapatite, α-quartz and titanium oxide. The result is that on the surface of hydroxyapatite the most energetically favorable is the supporting position, and on α-quartz and titanium oxide parallel surfaces are located. The obtained calculation data allow for modulation when creating new composite materials.*

Key words*: composite biomaterials, bambus[6]uril, molecular mechanics, porous materials.*

Введение

В последние годы интенсивно развиваются методы получения новых биокомпозитных материалов с использованием бамбус[6]урила и скаффолдов на основе неорганических веществ [1, 2]. Для лучшего понимания процессов образования такого типа биокомпозитов возникает необходимость изучения адсорбции бамбус[6]урила на неорганических скаффолдах. Одним из удобных подходов к изучению подобных процессов является метод молекулярной механики, который позволяет расширить понимание взаимодействия бамбус[6]урила с поверхностью неорганических соединений.

Целью данной работы является оценка энергии взаимодействия бамбус[6]урила с поверхностями гидроксиапатита (*HAp*), SiO_2 (α-кварц) и *TiO* методом молекулярной механики.

Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели нами произведен расчет взаимодействия молекул бамбус[6]урила с участками (элементарной ячейкой) вышеприведенных кристаллов, который проводили в программе HyperChem 7 с силовым полем ММ+ при следующих допущениях:

1. Взаимодействие между молекулами бамбус[6]урила и поверхностью кристаллов не приводит к изменению поверхности. 2. Отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами бамбус[6]урила. 3. Без учета влияния растворителя.

В ходе выполнения расчетов рассматривались 2 способа расположения молекулы бамбус[6]урила (*BU[6]*) по отношению к поверхности неорганических веществ (НВ), схематично показанные на рис. 1.

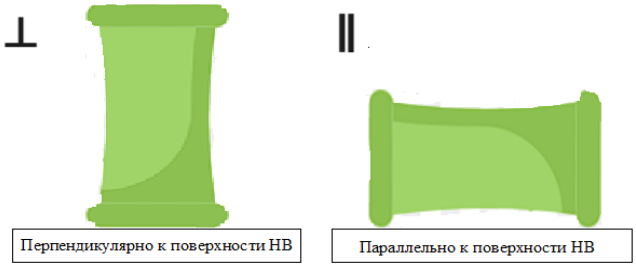


Рис. 1. Варианты расположения молекулы бамбус[6]урила на поверхности кристаллов HAp, TiO и α-кварца

Расчет энергии взаимодействия производился, следующим образом:

$$E_{\text{взаимод}} = E_{\text{адс}} - E_{\text{деформ}},$$

где $E_{\text{деформ}}$ – энергия деформации молекулы *BU[6]*, $E_{\text{адс}}$ – энергия адсорбции.

$$E_{\text{деформ}} = E_{\text{адсорб. мол.}} - E_{\text{опт. мол.}},$$

где $E_{\text{адсорб. молекулы}}$ – энергия, молекулы *BU[6]* в адсорбированном состоянии, $E_{\text{опт. молекулы}}$ – энергия, оптимизированной молекулы *BU[6]* (ММ+).

Результаты

При дальнейшем рассмотрении учитываются ближайшие атомы кислорода *BU[6]* к катионам поверхности *HAp*, *TiO* и α-кварца.

На поверхности гидроксиапатита HAp перпендикулярное расположение молекулы *BU[6]* выгоднее на 1,26 ккал/моль (табл. 1), что можно объяснить изменением длин связей C=O(гликоурильной единицы) - Ca^{2+} при одном и том же количестве этих связей (рис. 2).

Таблица 1

Результаты расчета энергии взаимодействия участков кристаллов HAp, TiO и α-кварца с различным расположением молекулы, ккал/моль

Поверхность	Способ расположения *BU[6]*	
	Перпендикулярно – ⊥	Параллельно – ‖
HAp (0001)	-15,07	-13,81
TiO (001)	-25,29	-34,00
SiO_2, α-кварц (001)	-29,31	-30,18

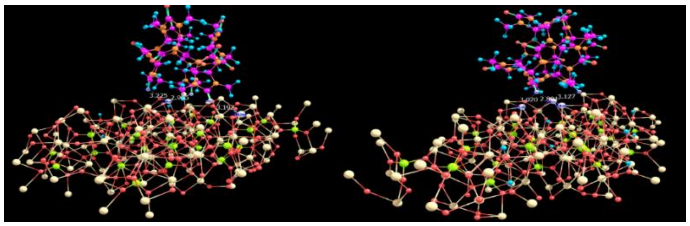


Рис. 2. Расположения BU[6] на поверхности HAp

Аналогичная ситуация наблюдается и на поверхности SiO_2, где параллельное расположение молекулы выгоднее на 0,87 ккал/моль (таблица 2, рис. 3).

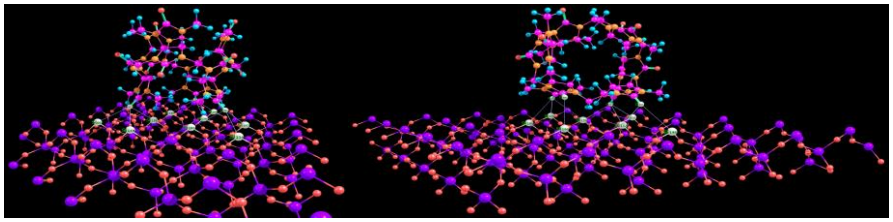


Рис. 3. Расположения BU[6] на поверхности SiO_2

Таблица 2

Результаты расчета энергии деформации молекулы BU[6], ккал/моль

Поверхность	Способ расположения *BU[6]*	
	Перпендикулярно – ⊥	Параллельно – ‖
HAp (0001)	1,26	0,11
TiO (001)	2,07	3,98
SiO_2, α-кварц (001)	2,62	2,02

Иная картина наблюдается при взаимодействии *BU[6]* с поверхностью *TiO*, где при параллельном расположении, энергия взаимодействия меньше на 8,71 ккал/моль (табл. 1), что связано с большим количеством образующихся связей между атомами кислорода *BU[6]* и Ti^{2+} (рис. 4).

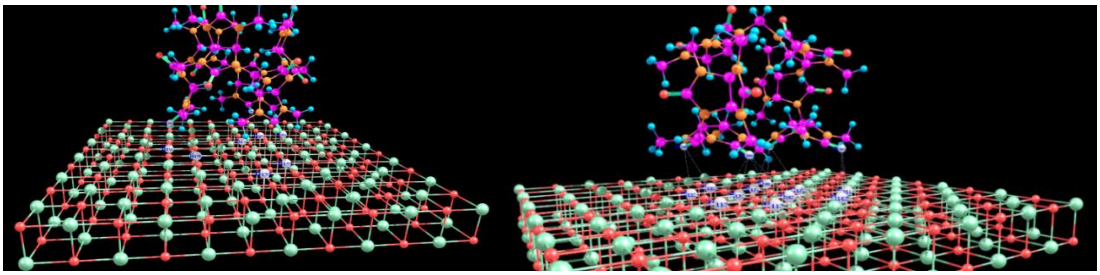


Рис. 4. Расположения BU[6] на поверхности TiO

Различия в энергии взаимодействия между *BU[6]* и представленными поверхностями (*HAp, TiO, SiO_2*) носит сложный характер от вида поверхности (заряда ионов в кристаллической решетке, симметрии кристаллической решетки), что требует дальнейшего вычислительного изучения в ряду однотипных соединений.

В случае *HAp,* разница между энергиями деформированных структур равна 1,15 ккал/моль (таблица 2), что составляет 91,3 % от выигрыша в энергии перпендикулярного расположения молекулы. Подобная ситуация характерна и для SiO_2 – в этом случае $\Delta E_{деф.}$ = 0,60 ккал/моль (69,0 % от выигрыша), что, например, возможно при изменении длин связей (в пределах 0,2–0,4 Å) C = O (гликоурильной единицы)-Эп+(поверхности), при одинаковом их количестве в случае одной и той же поверхности.

Отличный от этого случай – адсорбция на *TiO*, где $\Delta E_{деф}$ = 1,91 ккал/моль (таблица 2), что составляет 21,9 % от выигрыша в энергии параллельного расположения молекулы, что показывает большее влияние самой поверхности, удачное расположение ионов Ti^{2+} на плоскости (001) способствующее лучшему взаимодействию.

Заключение

В ходе исследования было установлено, что на поверхности *HAp* более выгодным (ΔE = 1,23 ккал/моль) является перпендикулярное расположение, а на *TiO* (ΔE = 8,71 ккал/моль) и α-кварце (ΔE = 0,87 ккал/моль) параллельное расположение BU[6].

Список литературы

1. Zhumabayeva G., Turebayeva P., Ukhov A. et al. Development of Novel Composite Biocompatible Materials by Surface Modification of Porous Inorganic Compounds Using Bambus[6] // Materials. – 2023. – Vol. 16, № 23. – P. 7257.

2. Marchenko E., Luchsheva V., Baigonakova G. et al. Functionalization of the Surface of Porous Nickel–Titanium Alloy with Macrocyclic Compounds // Materials. – 2023. – Vol. 16, № 1. – P. 66.

УДК 678.742.4

Реализация производства низкомолекулярного высокореактивного полиизобутилена по отечественной технологии

М.А. Сутягинский, О.М. Трифонова, Н.А. Никитина, В.И. Бендюков
АО «Группа компаний «Титан»
Россия, г. Омск, пр. Губкина, 22, 644035
E-mail: nikitina.na@titan-group.ru

Implementation of domestic technology for the production of low-molecular-weight, highly reactive polyisobutylene

M.A. Sutyaginsky, O.M. Trifonova, N.A. Nikitina, V.I. Bendyukov
Group of companies «Titan», Russia, Omsk, Gubkin str., 22, 644035
E-mail: nikitina.na@titan-group.ru

Abstract. *Russia faces a shortage in the production of polyisobutylene. In 2021, AO "Omsky kauchuk" started the implementation of a state-supported project aimed at synthesizing low-molecular-weight, highly reactive polyisobutylene. Over four years, research and development (R&D) activities were conducted, initial design data and process design documentation for the pilot plant were developed, and equipment was purchased and installed. The pilot plant is scheduled for launching in 2025.*

Key words*: polyisobutylene, isobutylene, import substitution.*

Введение

Низкомолекулярный полиизобутилен применяют как загущающие присадки к смазочным маслам, изоляционные масла для кабелей, конденсаторные и трансформаторные масла, для производства клеевой продукции (стрейч-пленок, клеевых ловушек, герметиков и пр.) [1]. В России в настоящее время единственным производителем является ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука», однако мощности производства низкомолекулярного полиизобутилена не покрывают потребности Российского рынка. Низкомолекулярный полиизобутилен (ПИБ) получают катионной полимеризацией изобутилена либо изобутиленсодержащих фракций, в присутствии катализаторов - кислот Льюиса [2].

Импорт полиизобутилена

По итогам 2023 года в Россию было импортировано 4 тыс. тонн полиизобутилена. Отметим, что с 2022 года изменилась география поставок полиизобутилена в Россию: если в 2021 году порядка 42 % всех импортных поставок приходилось на Нидерланды, то в 2022 году главным поставщиком полиизобутилена стал Китай: на его долю пришлось 45 % всего импорта. В 2023 году тенденция продолжилась – 53 % всего импорта обеспечено поставками из Китая, 35 % из Южной Кореи и 11 % из Индии (рис. 1). По итогам 2023 года 91 % всех импортных поставок ПИБ приходился на низкомолекулярный продукт.

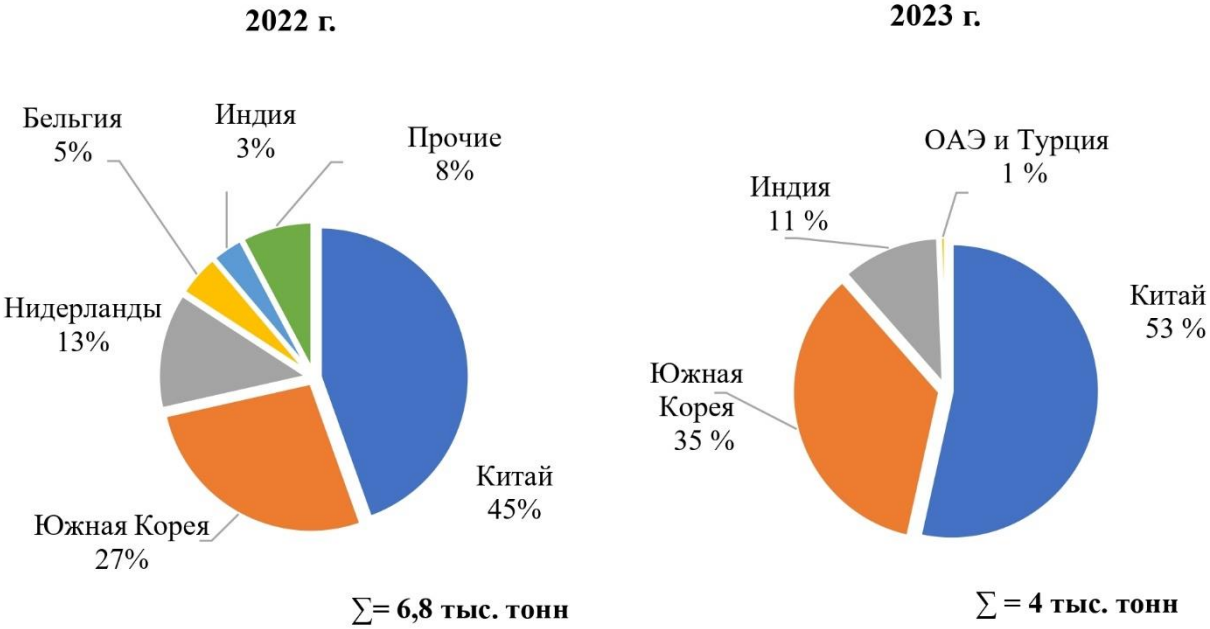


Рис. 1. Объём полиизобутилена, импортируемый в Россию (в тыс. тонн)

Реализация проекта

В 2021 году АО «Омский каучук» начало реализацию проекта синтеза низкомолекулярного высокореакционного полиизобутилена мощностью до 10 000 тонн/год. Данная инициатива поддержана Министерством промышленности и торговли Российской Федерации в рамках постановления Правительства от 12.12.2019 №1649, согласно которому субсидия предоставляется на компенсацию до 70 % затрат на проведение НИОКР по современным технологиям. Исполнителем НИОКР был выбран ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр».

В рамках проекта проведены НИР, подготовлены и разработаны исходные данные для проектирования установки, конструкторская и проектная документации опытно-промышленной установки мощностью до 10 000 тонн/год. По результатам НИР получен патент Российской Федерации, связанный со способом удаления катализатора, по технологии процесса заявка на предполагаемое изобретение находится на рассмотрении. Получение товарной продукции планируется уже в 2025 году.

Заключение

Внедрение разработанной технология синтеза высокореактивного низкомолекулярного полиизобутилена позволит обеспечить Российский рынок качественной востребованной продукцией, даст возможность выхода на зарубежные рынки, создаст живую конкуренцию импортным продуктам.

Список литературы

1. Минскер К.С., Сангалов Ю.А. Изобутилен и его полимеры. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
2. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. – Уфа : Гилем, 2001. – 384 с.

УДК 678.8

Синтез и исследование свойств полиэфирэфиркетона и композиций на его основе

Д.А. Тамбовская, А.С. Башкова
Научный руководитель: к.х.н. В.В. Ботвин
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: dashatambovskaya@yandex.ru

Synthesis and investigation of properties of polyetheretherketone and compositions based on it

D.A. Tambovskaya, A.S. Bashkova
Scientific Supervisor: Ph.D. V.V. Botvin
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: dashatambovskaya@yandex.ru

Abstract. *In this work, polyetheretherketone–polytetrafluoroethylen composites were developed and analyzed to evaluate the influence of the filler on their thermal and mechanical properties. It was found that the optimal polytetrafluoroethylen content ensures a balance between strength and thermal stability. Excess filler content led to decreased structural uniformity and reduced mechanical performance.*
Key words*: polyetheretherketone, polytetrafluoroethylene, composite materials, filler effect.*

Введение

В условиях быстрого развития науки и технологий важной становится разработка новых полимерных материалов для удовлетворения потребностей различных отраслей промышленности. Современные полимеры должны обладать уникальными характеристиками для применения в высокотехнологичных сферах, таких как авиация, автомобилестроение, электроника и медицина. Одним из наиболее перспективных материалов, отвечающих этим требованиям, являются полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК), относящиеся к классу ароматических полиариленэфиркетонов (ПАЭК) [1].

ПЭЭК – это линейный высокомолекулярный полимер, полученный взаимодействием дифторбензофенона с гидрохиноном и обладающий отличной стойкостью к высоким температурам, истиранию, горению, гидролизу и химическим реагентам.

В электротехнической отрасли существует потребность в отечественном ПЭЭК для изоляции кабелей специального назначения. Для улучшения его характеристик в состав полимера вводят наполнители, что позволяет приблизить его термические и физико-механические свойства к требуемым значениям. Целью данной работы является получение и исследование композиционных материалов на основе полиэфирэфиркетона, модифицированных ультрадисперсным порошком политетрафторэтилена (УП ПТФЭ) [2], для определения влияния наполнителя на термические и физико-механические свойства композиции.

Экспериментальная часть

Испытания проводили на образце ПЭЭК, синтезированном по лабораторной методике, разработанной АО «Институт Пластмасс» [3]. В качестве образца сравнения использовался ПЭЭК коммерческой марки Victrex 381G (от Victrex Великобритания). Модифицирующая добавка – УП ПТФЭ «Tomflon» (от ООО «Фторполимерные технологии», Россия). Порошки ПЭЭК и ПТФЭ предварительно смешивали в смесителе типа «Турбула» марки *C*2.0. Смешивание в расплаве производили в двухшнековом экструдере «Scientific» при температурах 350–370 °C. Перед литьем под давлением на литьевой машине WITBOY UM

способности УП ПТФЭ была приготовлена серия составов с содержанием модификатора, равным 2,5, 5, 7,5 и 10 %.

Термические свойства ПЭЭК были исследованы на калориметре DSC 200L в диапазоне температур от плюс 25 °С до плюс 400 °С при скорости нагрева 10 °С/мин в инертной атмосфере аргона. Физико-механические свойства при растяжении были измерены универсальной испытательной машиной INSTRON 5582 (Instron, США) с использованием метода Digital Image Correlation (DIC) в программе «VIC 2D».

Результаты

Для полученных композиций исследовали термические свойства методом ДСК. На рис. 1 представлены ДСК кривые полученных композиций ПЭЭК с различным количеством УП ПТФЭ.

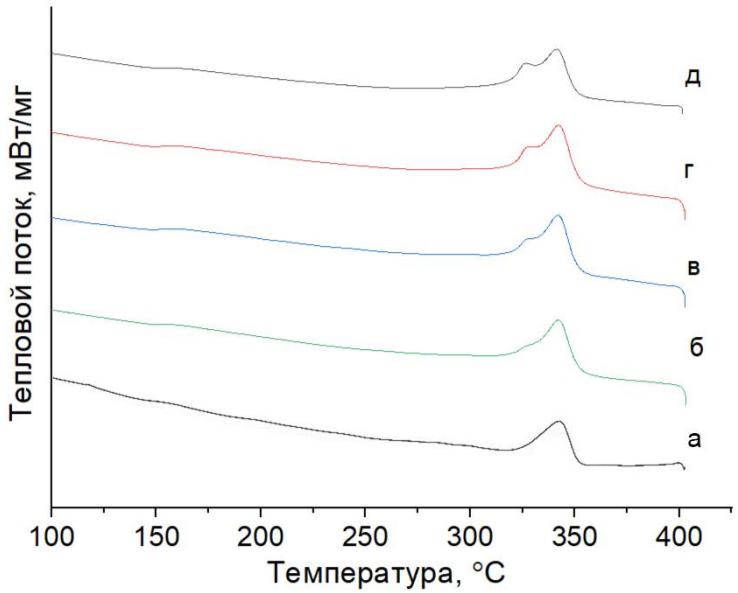


Рис. 1. ДСК кривые исходного ПЭЭК (а) и его композиций, модифицированных б), 5 (в), 7,5 (г) и 10 (д) % УП ПТФЭ

Анализ ДСК кривых показал, что основной пик плавления в области 342 °С, характерный для кристаллической фазы ПЭЭК, сохраняется во всех образцах, что указывает на стабильность температурного поведения материала в условиях анализа и его потенциальную пригодность для изоляционных применений. Дополнительный пик в области 325 °С обусловлен плавлением низкомолекулярного ПТФЭ. При концентрациях ПТФЭ от 5 % и выше на ДСК кривых наблюдается частичное перекрытие пиков, обусловленное близостью температур плавления ПЭЭК и ПТФЭ. Одновременно фиксируется снижение энтальпии плавления и появление раздвоенного эндотермического эффекта, что указывает на уменьшение степени кристалличности ПЭЭК. Это может быть связано с тем, что частицы ПТФЭ, распределяясь в полимерной матрице, нарушают регулярную упаковку макромолекул ПЭЭК, препятствуя формированию полноценной кристаллической фазы. В результате возникает более аморфная и структурно неоднородная система. Следовательно, добавление ПТФЭ в пределах 2,5–5 % позволяет сохранить необходимый уровень кристалличности при одновременном проявлении модифицирующего эффекта, что обеспечивает оптимальный баланс свойств материала для предполагаемой области применения.

В табл. 1 приведены полученные физико-механические характеристики исследуемых образцов. Добавление УП ПТФЭ в количестве 2,5–5 % способствует значительному

увеличению относительного удлинения при разрыве (до 101 %), что свидетельствует о росте пластичности и повышении устойчивости материала к деформациям. При этом снижение прочности при растяжении составляет не более 10 % по сравнению с немодифицированным ПЭЭК, а модуль упругости остаётся на уровне, достаточном для обеспечения механической стабильности в условиях эксплуатации.

Таблица 1

Физико-механические свойства испытанных групп материалов при растяжении

Группа	Показатель		
	Модуль упругости при растяжении (E), ГПа	Прочность при растяжении (σ), МПа	Относительное удлинение при разрыве (ε), %
Victrex 381G	3,63	93,4	62
ПЭЭК	3,99	99,1	44
ПЭЭК/2,5 % УП ПТФЭ	3,94	93,9	96,2
ПЭЭК/5 % УП ПТФЭ	3,97	90,5	101
ПЭЭК/7,5 % УП ПТФЭ	3,87	88,3	62,8
ПЭЭК/10 % УП ПТФЭ	3,61	88,2	53,6

Однако при увеличении содержания УП ПТФЭ свыше 5 % наблюдается ухудшение комплекса механических свойств: прочность при растяжении снижается до значений ниже уровня базового промышленного аналога (Victrex 381G), а относительное удлинение уменьшается, что указывает на деградацию структуры материала. Подобные изменения, вероятно, обусловлены агломерацией частиц ПТФЭ и ослаблением межфазного взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей, что приводит к образованию дефектных зон и снижению способности материала воспринимать нагрузку без разрушения. Поэтому наилучший баланс свойств достигается при введении 2,5–5 % УП ПТФЭ, при котором сохраняются высокие прочностные характеристики и значительно улучшаются показатели пластичности.

Заключение

В результате работы получены композиции на основе ПЭЭК, модифицированные УП ПТФЭ, и проведён анализ их термических и физико-механических свойств. Установлено, что оптимальное содержание ПТФЭ составляет 2,5–5 %, при котором достигается необходимый баланс характеристик для применения в кабельной изоляции. Введение более

Исследование выполнено при финансовой поддержке программы «Приоритет-2030».

Список литературы

1. Хараев А.М., Бажаева Р.Ч. Полиэфирэфиркетоны: синтез, свойства, применение // Пластические массы. – 2018. – № 7–8. – С. 15–16.

2. Zhou Z., Xie G., Liu Y., Wang Q. Coupled effect of filler and countersurface roughness on the tribological performance of the PEEK-PTFE-steel hybrid wear system // Tribology International. – 2017. – Vol. 107. – P. 170–179. – DOI: 10.1016/j.triboint.2016.11.008.

3. Патент RU 2 673 242 C1. Способ получения полиэфирэфиркетонов / В.М Гуреньков, В.П. Чеботарев, Т.Н. Прудскова, Т.И. Андреева. Заявлено 27.06.2018; опубл. 23.11.2018, Бюл. № 33. – 13 с.

УДК 547

Новые α, β-(бисдифенилфосфиноксид)этан - производные как кандидаты для противоопухолевой терапии

М.В. Тарасов, А.С. Сапунова, А.П. Любина
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Ю.Г. Будникова
Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, 420088
E-mail: t.maxim1618@gmail.com

New α,β-bis(diphenylphosphine oxide)ethan derivatives as candidates for antitumor therapy

M.V. Tarasov, A.S Sapunova, A.P. Lyubina,
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Y.H. Budnikova
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Russia, Kazan, Academic Arbuzov str., 8, 420088
E-mail: t.maxim1618@gmail.com

Abstract. *In the present study, we report two synthetic methods for α,β-bis(diphenylphosphine oxide) derivatives starting from acetylenes and $Ph_2P(O)H$. The first method involves electrochemical reduction using both heterogeneous and homogeneous catalysts. The second method is an optimized synthesis performed under superbasic conditions in a biphasic system consisting of an aqueous KOH solution and DMSO. In vitro evaluations demonstrated that two lead compounds, Gp ((1-phenylhexane-1,2-diyl)bis(diphenylphosphine oxide)) and Dp ((1,5-diphenylpentane-1,2,4,5-tetrayl)tetrakis(diphenylphosphine oxide)), exhibit cytotoxic activity significantly greater than that of the reference drug «Sorafenib», and their mechanism of toxicity was investigated. In vivo acute toxicity experiments in rats revealed that a dose of 1300 mg/kg is safe, suggesting that these compounds likely fall within hazard class 3.*

Key words*: Electrochemical phosphorylation, anticancer drugs, synthesis optimization, in vitro.*

Введение

Фосфорорганические соединения, содержащие две фосфиноксидные группы в вицинальных положениях замещенных этанов, традиционно применяются в промышленности как экстрагенты для извлечения редкоземельных металлов, ключевые элементы в асимметричных синтезах и лиганды в люминесцентных материалах [1]. Однако в качестве потенциальных лекарственных агентов эти соединения до настоящего времени практически не исследован.

В современной органической химии особое внимание уделяется синтезу молекул с высокой биологической активностью, в том числе соединений, способных оказывать влияние на рак – одно из наиболее актуальных заболеваний нашего времени. За последние десятилетия достигнут значительный прогресс в разработке новых потенциальных противораковых агентов, однако же соединения, содержащие два фосфорных заместителя в вицинальном положении, остаются мало исследованными в этом контексте, несмотря на их значительный потенциал.

Экспериментальная часть

Разработанный подход к синтезу замещенных α, β-(бисдифенилфосфиноксид)этанов в электровосстановительных условиях основан на присоединении двух молекул дифенилфосфиноксида к ацетиленам, как интернальным, так и терминальным с использованием гомогенного ($bpyCo(BF_4)_2$) и гетерогенных (силикатные наночастицы) катализаторов в диметилформамиде (ДМФА). Также был предложен оптимизированный синтез в суперосновной двухфазной системе (диметилсульфоксид (ДМСО) – водный раствор KOH) (рис. 1).

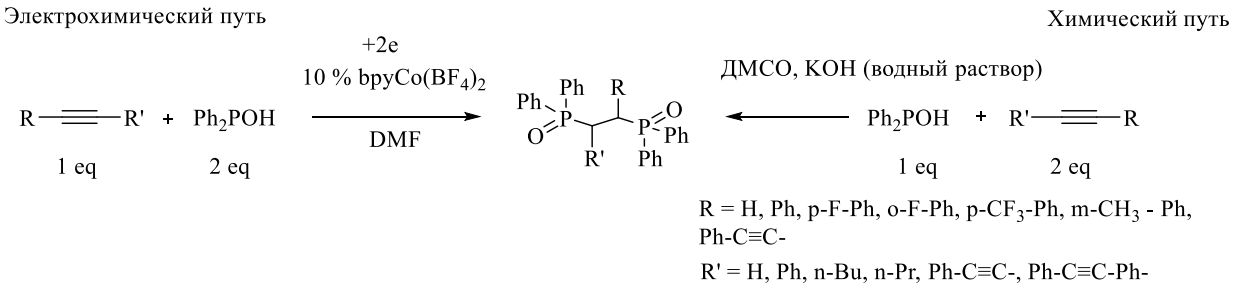


Рис. 1. Принципиально разные синтетические пути к образованию α, β – бис(дифенилфосфиноксид)этан – производных

Результаты

Синтезирован ряд соединений, представленных на рис. 1. Проведена оптимизация условий для достижения максимального выхода соединений лидеров **Gp** и **Dp** в суперосновной системе до 70 % из коммерчески доступных и дешевых реагентов. Структуры показаны на рис. 2. Электрохимический путь позволяет получать соединения с сопоставимыми выходами, химический же путь открывает возможность для получения заданных соединений в простых условиях для дальнейших биологических исследований.

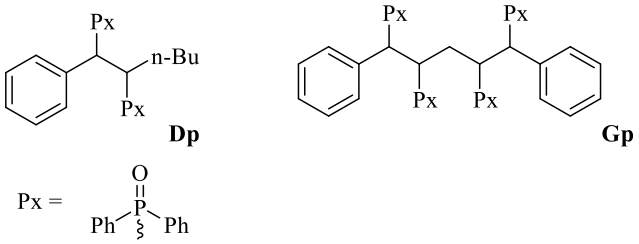


Рис. 2. Соединения – лидеры, по данным цитотоксических исследований in-vitro

Проведены *in vitro* исследования цитотоксического эффекта соединений **Gp** и **Dp** на ряд линий клеток, данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные по цитотоксичности α, β - бис(дифенилфосфиноксид) – производных против раковых клеточных линий, с индексом селективности относительно WI38 и нормальных клеток печени, сравнение проведено с референтным препаратом «Сорафениб»

Тестовое вещество	Линия раковых клеток								Линия нормальных клеток	
	M-HeLa		MCF-7		HuTu 80		A-549		WI38	Chang liver
	IC_{50}	SI WI38/ Ch.l	IC_{50}	SI WI38/ Ch.l	IC_{50}	SI WI3/ Ch.l	IC_{50}	SI WI3/ Ch.l		
Gp	1,5±0,9	1,9/3,0	4,9±0,8	ns	2,6±0,4	1,1/1,8	3,9±1,8	ns/1,2	2,8±0,7	4,7±0,9
Dp	3,7±0,7	1,9/3,0	8,8±0,3	ns/1,3	5,3±0,6	1,3/2,1	10,3±2,5	ns/1,1	7,0±0,5	11,0±4,5
Сорафениб	35,6±2,8	ns/ns	14,3±1,2	1,2/1,5	5,0±0,4	3,4/4,2	22,3±1,7	ns/ns	17,1±1,4	21,7

Проведена оценка влияния исследуемых соединений (**Gp, Dp**) на клеточный цикл в раковых клетках по линии HuTu 80 (рис. 3). Было установлено, что действие этих соединений связано с остановкой клеточного цикла в фазе G_0/G_1.

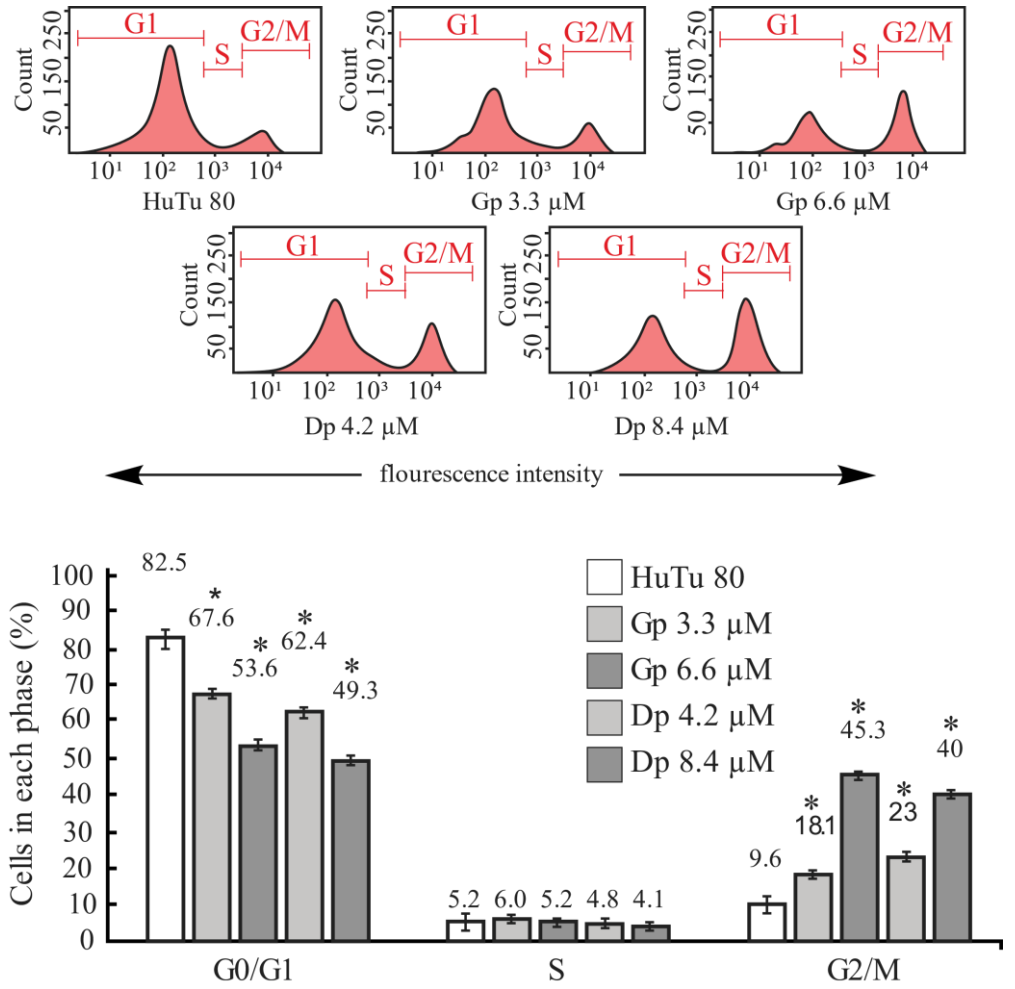


*Рис. 3. Влияние соединений **Dp** и **Gp** в концентрации IC50 на клетки линии HuTu 80. Процент клеток в G0/G1, S, и G2/M фазах (Данные представлены в виде среднего значения ±SD по трем независимым экспериментам) *Значения указывают на P <0,05*

Заключение

В результате проведенных исследований была оптимизирована методика синтеза показанных α, β-(бисдифенилфосфиноксид)этанов в двухфазной системе ДМСО – водный раствор КОН. Предложены принципиально отличающийся электрохимический путь к синтезу заданных соединений. Проведены доклинические исследования *in vitro* с установлением цитотоксического эффекта по различным линиям клеток. Также было установлено влияние выбранных соединений на остановку клеточного цикла в фазе G_0/G_1.

Список литературы

1. Yoshimura A., Sagab Y., Satoc Y., Ogawac A., Chena T., and Hana L-B. An efficient base-catalyzed double addition of H-phosphine oxides to alkynes // Tetrahedron Letters – 2016. – Vol. 57, № 30. – P. 3382–3384.

УДК 666.3-18

Исследование влияния состава керамических порошков на глубину полимеризации суспензий и характеристики образцов, полученных методом стереолитографической 3D-печати

А.И. Темиргалиев, Я.Ю. Верхошанский, Д.А. Ткачев
Научный руководитель: д.т.н. И.А. Жуков
Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: temirgaliev1al@yandex.ru

Research on the effect of ceramics composition on suspensions curing depth and mechanical properties of samples produced by stereolithography 3D-printing

A.I. Temirgaliev, Y.Y. Verkhoshanskiy, D.A. Tkachev
Scientific Supervisor: Dr. I.A. Zhukov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: temirgaliev1al@yandex.ru

Abstract. *In this study, the curing characteristics of suspensions based on ceramic powder of various compositions were investigated. The density and porosity of the samples after heat treatment and sintering were measured. A relationship was established between the depth of curing and the ceramic powder used.*
Key words*: 3D-printing, curing depth, glass phase,* Al_2O_3.

Введение

Изделия на основе керамических материалов находят применение в большом количестве областей. Тем не менее, получение таких изделий с достаточной точностью затруднено ввиду высокой твердости керамики. Одним из затратных этапов при получении керамических изделий является их механическая обработка, при которой теряется значительная часть материала, а на обрабатывающие инструменты оказывается существенная нагрузка, приводящая к быстрому износу и частой замене инструментов. Тем не менее, значительное сокращение ресурсов, затрачиваемых на этап механической обработки получаемых керамических изделий, возможно при применении методов аддитивного производства, или 3D-печати. Алюмооксидная керамика с введением стеклофазы, обеспечивающей снижение температуры спекания, представляет собой перспективный материал для применения в DLP-стереолитографии. Ключевым компонентом, необходимым для реализации стереолитографической 3D-печати, являются связующие системы на основе фотоотверждаемых полимеров или их композитов, которые обеспечивают формирование целостной структуры изделия в процессе печати. Применение фотоотверждаемых связующих требует их последующего удаления путем термического отжига, что обусловливает необходимость разработки оптимального температурного режима, предотвращающего деформацию геометрии изделия и образование дефектов, таких как трещины, которые могут негативно влиять на механические характеристики материала. В рамках настоящего исследования изучается влияние типа порошка алюмооксидной керамики на глубину полимеризации суспензий, используемых в процессе печати, а также на пористость образцов, получаемых после спекания.

Экспериментальная часть

В керамических суспензиях для печати методом DLP-стереолитографии использовалась фотополимеризующаяся композиция (ФПК) на основе коротких производных полиэтиленгликоля (ПЭГ) и порошки алюмооксидной керамики марки ВК95-1, ВК91 и

стеклокерамический материал (СКМ). Все использованные составы на основе упомянутых компонентов указаны в табл. 1.

Для определения параметров печати были исследованы параметры полимеризации. Для печати образцов использовался фотополимерный 3D-принтер Photon Mono X с интенсивностью УФ-излучения 4,5 мДж/см^2 [1].

Таблица 1

Составы на основе керамических порошков и фотоотвер ждаемых композиций, полученные в ходе исследования

Наполнитель	Содержание наполнителя, %	Связующее	Содержание связующего, %
ВК95-1	70	ХТПЭ2400	30
ВК91			
СКМ			

Результаты

На рис. 1 показаны результаты исследования зависимости глубины полимеризации от времени воздействия УФ-излучения для исходной фотополимерной композиции и составов на основе 70 масс. % керамических порошков.

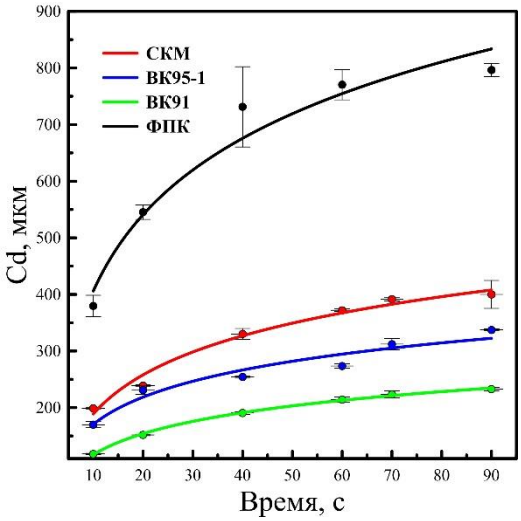
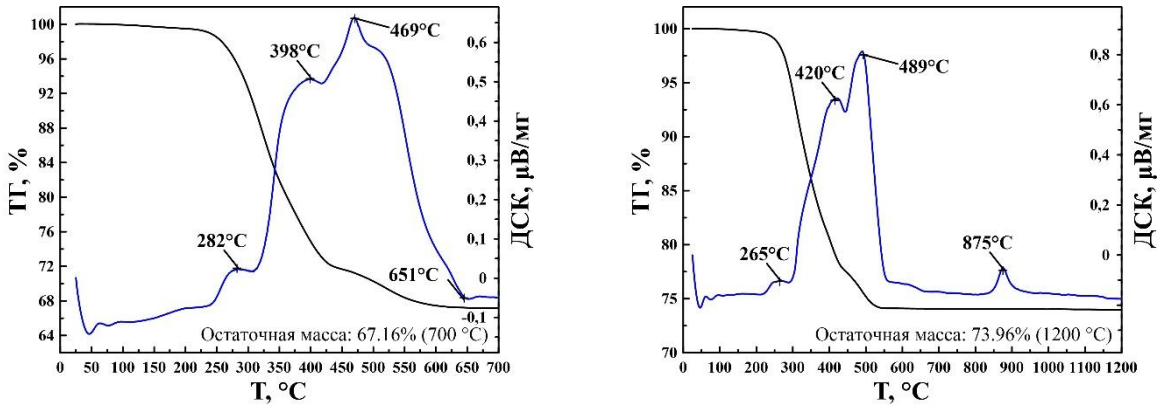


Рис. 1. Результаты исследования глубины полимеризации керамических суспензий

Состав на основе СКМ обладает большей глубиной полимеризации по сравенению с составами на основе порошков ВК95 и ВК91. Данный эффект обусловлен высокой прозрачностью стеклофазы для УФ-излучения, которая составляет более 50 % от общего состава СКМ.

На рис. 2 показаны результаты ТГ-ДСК анализа для составов с использованием полимерной композиции ХТПЭ2400 на основе ВК95-1 (рис. 2а) и СКМ (рис. 2б). В связи с использованием одинакового связующего ключевые температуры остаются схожими. В случае со стеклокерамикой добавляется эндотермический пик на 875 °С. Это связано с тем, что при данной температуре у СКМ происходит частичное спекание.

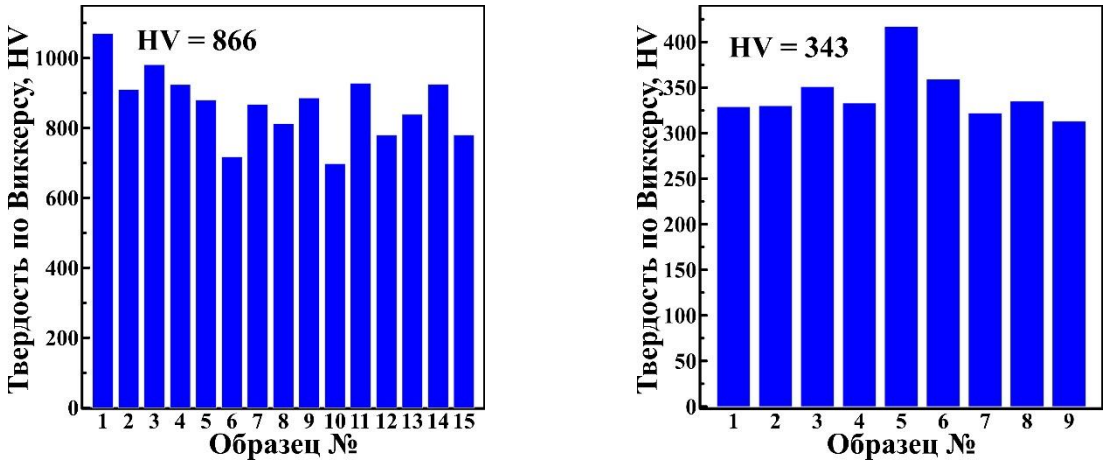
На основе полученных при помощи ТГ-ДСК анализа результатов построили режимы отжига и спекания составов с ВК95-1 и СКМ. Первый режим (рис. 2а) характеризовался выдержками при 300, 360 и 420 °С, второй (рис. 2б) – при 295, 390 и 475 °С. Спекание проводилось при 1650 и 1200 °С соответственно.



а *б*

Рис. 2. Результаты ТГ-ДСК анализа у составов на основе керамики ВК95-1 (а) и СКМ (б)

После спекания плотность образцов на основе ВК95-1 (рис. 3) составила 3,48–3,56 г/см^3 (пористость 3–6 %), на основе стеклокерамики – 2,63–2,68 г/см^3 (пористость 3–5 %).



а *б*

Рис. 3. Результаты исследования твердости полученных образцов на основе керамики ВК95-1 (а) и СКМ (б)

Заключение

В ходе проведенного исследования были получены и исследованы образцы на основе порошков алюмооксидной керамики и стеклокерамики, плотность которых после процесса спекания достигла значений в диапазоне 94–97 % от теоретической плотности. Установлено, что полимерная композиция, использованная в настоящей работе, демонстрирует более высокую глубину полимеризации по сравнению с композицией, описанной в предыдущем исследовании [1], что делает её более предпочтительной для применения в технологии стереолитографической 3D-печати.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект No FSWM-2025-0010.

Список литературы

1. Верхошанский Я.Ю., Ткачев Д.А., Темиргалиев А.И. и др. Разработка состава на основе корундовой керамики ВК-95 для DLP 3D печати // Южно-Сибирский научный вестник. – 2024. – № 6(58). – С. 180–189.

УДК 543.552.054.1

Перспективы и возможности определения антикоагулянтов методом вольтамперометрии

Ю.Р. Терра
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Г.Б. Слепченко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 43а, 634050
E-mail: yrt3@tpu.ru

Opportunities and perspectives of voltammetric determination of anticoagulants

Y.R. Terra
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.B. Slepchenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 43a, 634050
E-mail: yrt3@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we developed conditions for solid-phase extraction of rivaroxaban from plasma samples using sorbent of hyper-crosslinked polystyrene. We suggested compositions of mobile phases which provide full retention of rivaroxaban at separation stage and high degree of extraction at elution stage.*
Key words*: rivaroxaban, solid-phase extraction, voltammetry.*

Введение

На фоне активного применения и выпуска новых пероральных антикоагулянтов у клиник обостряется потребность в детальном исследовании фармакокинетики новых лекарственных средств, а тренд на персонализацию медицины повышает важность удовлетворения этой потребности. На данный момент для проведения таких исследований используются методы, обеспечиваемые сложным в применении и дорогостоящим оборудованием, имеющимся только у небольшого круга лабораторий. Из-за труднодоступности этого оборудования и высоких требований к квалификации операторов, применение существующих методов определения пероральных антикоагулянтов в биоматериалах в клинической практике затруднено. Возможным решением этой проблемы является применение метода инверсионной вольтамперометрии. Внедрение этого метода в клиническую практику осуществимо благодаря тому, что все необходимое для него оборудование производится в России и продается по ценам, доступным для непрофильных организаций, а реализация методик намного проще, чем у традиционно используемых методов ВЭЖХ-МС и ИФА.

Применение органо-модифицированных индикаторных электродов в вольтамперометрии позволяет получить достаточную для определения пероральных антикоагулянтов чувствительность, а применение метода твердофазной экстракции обеспечивает надежность и воспроизводимость разрабатываемых методик. При этом предложенный нами метод модификации значительно проще и дешевле в реализации, чем технология молекулярного импринтинга, уже примененная для вольтамперометрического определения ривароксабана (RIV) [1].

Экспериментальная часть

Для вольтамперометрического определения ривароксабана использовали торцевой электрод из импрегнированного графита, модифицированный ковалентно присоединенными к поверхности фенильными группами путем кратковременного погружения электрода в раствор, содержащий свободные фенильные радикалы [2]. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлоридсеребряные электроды, заполненные

насыщенным раствором хлорида калия. Для проведения твердофазной экстракции использовали шприцевой сорбционный патрон объемом 1 см^3, заполненный сорбентом на основе сверхсшитого полистирола Purosep 270, который был выбран как сорбент, наиболее ориентированный на разделение крови, ее плазмы и сыворотки благодаря одновременной реализации распределительного и эксклюзионного механизмов разделения [3].

В качестве фонового электролита использовали 0,1 М H_2SO_4. Стандартный раствор приготовили растворением навески RIV в ацетонитриле, концентрация раствора составляла 40 мг/дм^3. Раствором, извлекающим компоненты матрицы из патрона, служил 0,1 М NaOH. В качестве элюентов использовали чистые этанол, изопропанол и ацетонитрил, а также смеси 0,01 М H_2SO_4 с ацетонитрилом в объемном соотношении 50 : 50. Для ряда опытов использовали модельный раствор RIV в плазме крови. Образцы плазмы крови были предоставлены НИИ кардиологии Томского НИМЦ.

Регистрацию вольтамперограмм осуществляли в режиме первой производной с предварительной стадией накопления при потенциале -0,2 В и перемешивании в течение 45 с, стадией успокоения системы при том же потенциале в течение 15 с. Развертку потенциала осуществляли в постояннотоковом режиме со скоростью 60 мВ/с в интервале 0…1,5 В. Анодный пик регистрировали при потенциале 1,3 В. Вольтамперограмма RIV представлена на рис. 1.

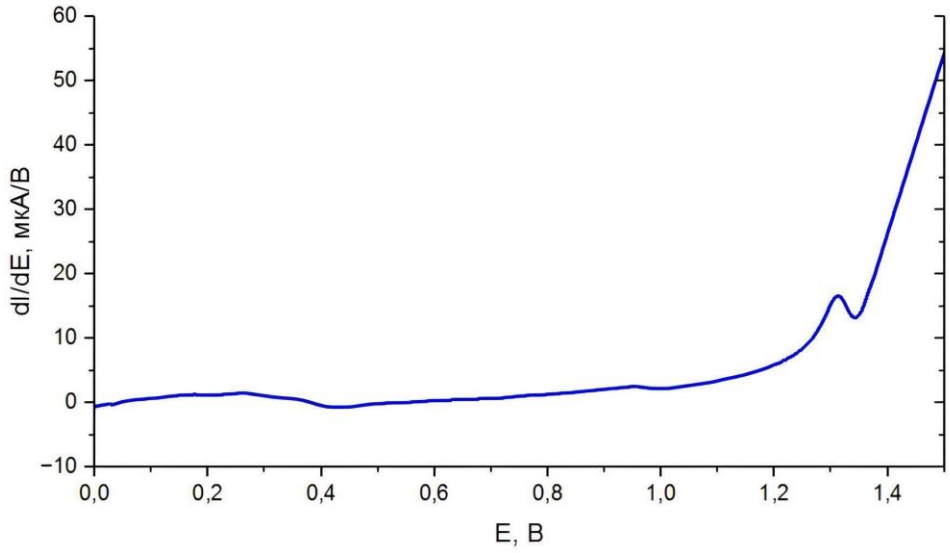


Рис. 1. Вольтамперограмма ривароксабана

Для пробоподготовки использовали метод твердофазной экстракции с использованием сорбента на основе сверхсшитого полистирола.

Экстракцию проводили в 4 стадии:

1. Кондиционирование сорбента 5 см^3 ацетонитрила.
2. Введение 1 мл пробы, полученной разбавлением стандартного раствора до концентрации 0,24 мг/дм^3 в патрон.
3. Промывка патрона 5 см^3 0,1 М NaOH.
4. Элюирование 5 см^3 подвижной фазы.

Прокачку жидкостей через сорбционный патрон на всех стадиях производили со скоростью 1 см^3/мин.

Результаты

Для установления возможности вольтамперометрического определения RIV в плазме крови были опробованы варианты с непосредственным добавлением необработанной и

гидролизованной плазмы в вольтамперометрическую ячейку. При использовании обоих подходов не удалось зарегистрировать аналитический сигнал RIV. Причиной отсутствия аналитического сигнала послужило его подавление компонентами матрицы, присутствовавшими в ячейке. Подавление аналитического сигнала ривароксабана при концентрации 0,27 мг/дм^3 в присутствии 0,1 см^3 плазмы крови составило 91 %.

Отсутствие RIV в промывном растворе свидетельствовало о достаточной степени удерживания аналита на сорбенте.

Опыты по твердофазной экстракции показали, что использование смеси 0,01 М серной кислоты с ацетонитрилом в объемном соотношении 50 : 50 в качестве элюента обеспечивает наибольшую степень извлечения RIV из сорбента, предположительно, это связано с переходом молекул аналита в легко десорбируемую катионную форму. Результаты проведенных опытов представлены на рис. 2.

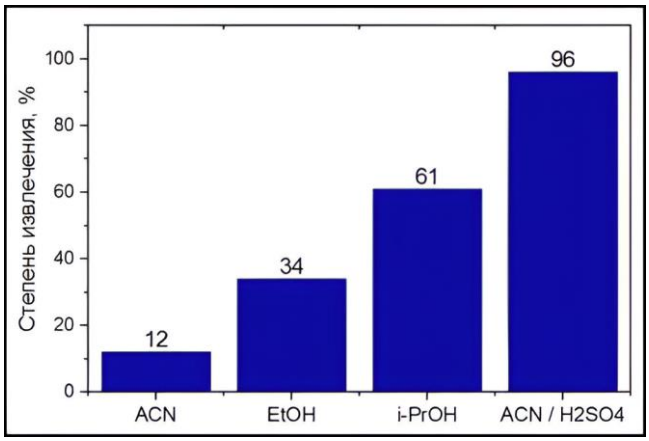


Рис. 2. Степени извлечения RIV с сорбента при использовании различных элюентов

С использованием выбранного элюента удалось провести твердофазную экстракцию ривароксабана из плазмы крови, и получить его аналитический сигнал, величиной вдвое выше предела обнаружения.

Заключение

В результате проведенных исследований предложена методика вольтамперометрического определения ривароксабана в плазме крови с пробоподготовкой методом твердофазной экстракции. Впервые получен аналитический сигнал ривароксабана, извлеченного из плазмы крови на новом органо-модифицированном электроде.

Список литературы

1. Abdallah A.B. et al. Applications of electrochemical techniques for determination of anticoagulant drug (Rivaroxaban) in real samples // Biosensors and Bioelectronics. – 2022. – Vol. 208. – Article № 114213.

2. Белоусов М.В. Применение органических модификаторов поверхности углеродсодержащих электродов к вольтамперометрическому определению биологически активных соединений // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Разработка лекарственных средств – традиции и перспективы». – Томск: Изд-во СибГМУ, 2024. – С. 151–153.

3. Карцова Л.А. и др. Использование сверхсшитого полистирола как сорбента для твердофазной экстракции при анализе лекарств в биологических объектах методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 1. – С. 5–14.

УДК 661.74, 547–326

Взаимодействие сложных эфиров с тионилхлоридом в присутствии галогенидов металлов

Е.Н. Тюлькина
Научный руководитель: к.б.н. А.Н. Бояндин
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва
Россия, г. Красноярск, ул. Семафорная, д. 433/1, 660059
E-mail: tyulkina200064@gmail.com

Interaction of esters with thionyl chloride in the presence of metal halides

E.N. Tyulkina
Scientific Supervisor: Ph.D. A.N. Boyandin
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Russia, Krasnoyarsk,
Semaphornya str., 433/1, 660059
E-mail: tyulkina200064@gmail.com

Abstract. *The ability of butyric acid esters, heptyl butyrate and benzyl butyrate, to interact with thionyl chloride in the presence of metal catalysts has been investigated. The reaction results in the butyryl chloride and corresponding alkyl chlorides. Benzyl butyrate in the presence of zinc and tin chlorides fully reacted in one hour. Heptyl butyrate showed the least rapid course of reaction: in 24 hours the yield of 1-chloroheptane (the main product) amounted up to 77 %. Chlorides of other metals (cobalt, nickel, copper, gadolinium, and palladium) do not have or have significantly lower catalytic activity. In the presence of zinc bromide, the corresponding alkyl bromide was observed in the reaction products.*

Keywords: *esters, thionyl chloride, metal halides, gas chromatography.*

Введение

Важным направлением в химии полиэфиров является введение в их структуру активных функциональных групп, которые могут существенно изменять их свойства и использоваться для присоединения молекул неполимерной природы (биологически активных соединений, красителей, каталитических агентов и т.д.). Это требует подбора подходящих для конкретной модификации реагентов и условий.

Тионилхлорид широко применяется для синтеза алкилхлоридов из спиртов и ацилхлоридов из карбоновых кислот [1]. Известны также частные случаи взаимодействия с хлористым тионилом сложных эфиров, например, реакция получения 4-хлорбутирилхлорида из γ-бутиролактона в присутствии хлорида цинка [2], а также обнаруженная способность смеси этилацетата с тионилхлоридом экзотермически реагировать между собой в цинковой таре [3]. Кроме того, было показано, что длительная обработка хлороформного раствора полиэфира поли-3-гидроксибутирата тионилхлоридом в присутствии хлорида цинка приводит к получению олигомеров с хлоралкильными и хлорацильными группами на концах цепей [4]. Цель представленной работы заключалась в исследовании данной реакции и возможности ее катализа галогенидами переходных металлов на примере сложных эфиров масляной кислоты – н-гептилбутирата и бензилбутирата.

Экспериментальная часть

В работе использовались н-гептилбутират и бензилбутират, синтезированные непосредственно в лаборатории из гептилового или бензилового спиртов и бутирилхлорида, тионилхлорид (reagent grade, 97 %), гексан (особо чистый, 99,5 %), а также галогениды металлов – $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $SnCl_2$, $NiCl_2$,$PdCl_2$, $GdCl_3$ (чистота ≥ (98 %).

В первоначальном эксперименте оценивалась каталитическая активность галогенидов металлов – $FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $PdCl_2$, $SnCl_2$ и $GdCl_3$ – в реакции сложных эфиров гептилбутирата (ГБ) и бензилбутирата (ББ) с тионилхлоридом.

Эксперимент проводился в закрытых флаконах объёмом 30 мл, куда помещали 1,5 ммоль катализатора, 15 ммоль сложного эфира и 30 ммоль тионилхлорида. Образцы выдерживались в течение часа при комнатной температуре, после чего помещались с негерметично закрытыми крышками на песчаную баню при температуре 50 °C, где выдерживались в течение 7 суток. Через заданные интервалы отбирались пробы для газовой хроматографии: 10 мкл реакционной среды растворяли в 990 мкл гексана. В случае протекания реакции, методом газовой хроматографии в продуктах идентифицировался хлоралкан.

По окончании эксперимента собирали жидкую фракцию каждого образца, содержащую исходный сложный эфир и продукты реакции, промывали 10 мл гексана, фильтровывали от взвешенных примесей (фильтры PTFE 0,45 мм), после чего отгоняли на роторном испарителе (100 мбар, 50 °C) легколетучие компоненты (гексан и непрореагировавшие остатки тионилхлорида).

Анализ образцов проводили на газовом хроматографе Agilent 6890N с масс-спектрометром Agilent 5975C, используя колонку Agilent VF-200ms (длина 60 м, внутренний диаметр 250 мкм, толщина сорбирующего слоя 0,10 мкм, состав сорбирующего слоя – политрифторпропилметилсилоксан). В качестве газа-носителя применялся гелий при скорости потока 1,2 мл × $мин^{-1}$; ввод пробы осуществлялся с разделением потока 30 : 1. Температуры устройства ввода и интерфейса были установлены на 220 °C и 230 °C, соответственно. Использовалось два температурных режима работы печи. Первый режим: 80 °C в течение 3 мин, затем нагрев до 220 °C при скорости 10 °C × $мин^{-1}$, выдержка температуры в течение 5 мин. Второй режим: 55 °C в течение 3 мин, затем нагрев до 310 °C при скорости 10 °C × $мин^{-1}$, выдержка температуры в течение 5 мин. Задержка на растворитель была предварительно определена экспериментально как момент после выхода основного количества гексана и составила 5,35 мин для первого режима и 5,50 мин – для второго. Для ионизации образцов использовали электронный удар (70 эВ), осуществляя сканирование ионов с m/z от 10 до 500. Использовалось программное обеспечение MSD Chemstation версии E.02.02.1431.

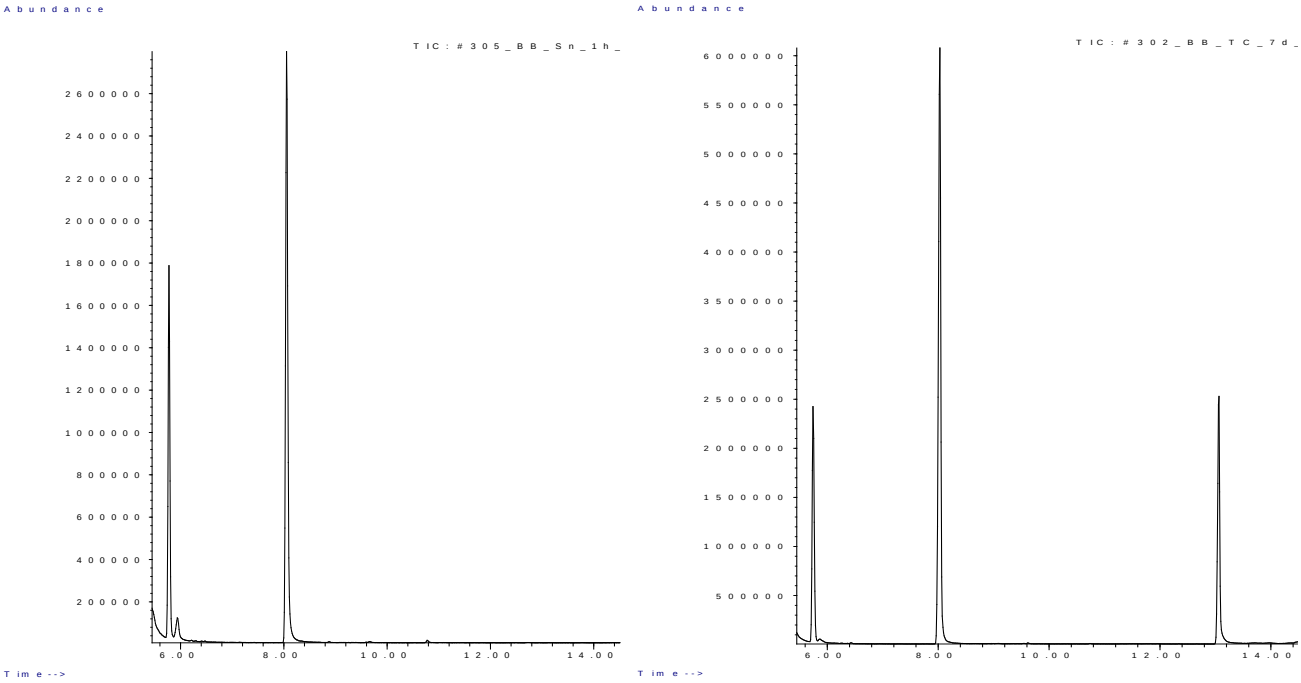
Результаты

Эксперимент проводился при соотношении сложный эфир:$SOCl_2$:катализатор 10:20:1. По результатам данных газовой хроматографии определили галогениды металлов с наибольшей каталитической активностью: $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и $SnCl_2$.

В случае бензилбутирата ГХ/МС анализ показал полную конверсию бензилбутирата в бензилхлорид в течение часа; пик исходного сложного эфира отсутствовал (рис. 1, а); для $ZnBr_2$ в среде детектировалось также около 1% бензилбромида. Итоговый выход бензилхлорида для $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и $SnCl_2$ составил, соответственно, 86 %, 78 % и 85 % от теоретического. В присутствии $FeCl_3$ смесь полностью затвердела в тёмно-коричневую массу. В отсутствии катализатора реакция также шла, но значительно медленнее; через 7 суток при умеренном нагревании до 50 °C выход бензилхлорида составил 26 % от исходного сложного эфира (рис. 1, б). Для остальных катализаторов выход бензилхлорида за 7 суток составил около 45–50 %.

Гептилбутират реагировал значительно медленнее. В присутствии наиболее эффективного катализатора, $ZnCl_2$ (10 мол. % от эфира), после недельной экспозиции при 50 °C прореагировал 71 % исходного сложного эфира, при этом итоговый выход 1-хлоргептана (основного продукта) составил 66 % от теоретического. В случае $ZnBr_2$, $FeCl_3$ и $SnCl_2$ выход 1-хлоргептана составил 50 %, 44 % и 30 %. В присутствии $ZnBr_2$ в продуктах реакции также содержалось около 3 % бромпроизводных. В отсутствие катализатора, а также

при добавлении хлоридов остальных металлов гептилбутират почти не реагировал с $SOCl_2$; сумма образующихся продуктов не превышала 3 % от исходного сложного эфира.



(а) (б)

Рис. 1. ГХ/МС-анализ продуктов реакции бензилбутирата с тионилхлоридом: $SnCl_2$ 10 %, 1 час, комнатная температура (а); без катализатора, 7 суток, 50 °С (б). Время удерживания: 5,7 мин – бутирилхлорид; 8,0 мин – бензилхлорид; 13,1 мин – бензилбутират

Заключение

Таким образом, в проведённом исследовании показана способность хлоридов железа, цинка и олова катализировать реакцию сложных эфиров с тионилхлоридом с образованием соответствующих хлорангидридов и алкилхлоридов. При этом в случае бензиловых сложных эфиров реакция протекает значительно быстрее, что может дать возможность селективно расщеплять бензиловые сложных эфиры в присутствии других сложных эфиров.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEFE-2024-0027.

Список литературы

1. Clayden J., Greeves N., Warren S. Organic Chemistry. // Oxford University Press, 2001. – 295 p.
2. Reppe W. Äthinylierung V.I. Этинилирование VI // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1955. – Vol. 596. – P. 158–224. (на немецком языке).
3. Wang S.S.Y., Kiang S., Merkl W. Investigation of a thermal runaway hazard-drum storage of thionyl chloridel/ethyl acetate mixture // Process Safety Progress. 1994. – Vol. 13. – P. 153–158.
4. Boyandin A.N. Reaction of bacterial poly-3-hydroxybutyrate with thionyl chloride in the presence of zinc chloride, and the preparation of chlorine-containing oligomers. // Macromol. – 2023. – Vol. 3. – P. 421–430.

УДК 543.544.5.068.7

Разработка стационарной фазы с электрон-дефицитными ароматическими группами для реализации смешанного режима гидрофильной жидкостной хроматографии с π-взаимодействиями

Е.В. Упыренко, Д.А. Кургачев
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: eugeniy.upyrenko@gmail.com

Development of a stationary phase with electron-deficient aromatic groups for the implementation of mixed-mode hydrophilic interaction liquid chromatography with π-interactions

E.V. Upyrenko, D.A. Kurgachev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: eugeniy.upyrenko@gmail.com

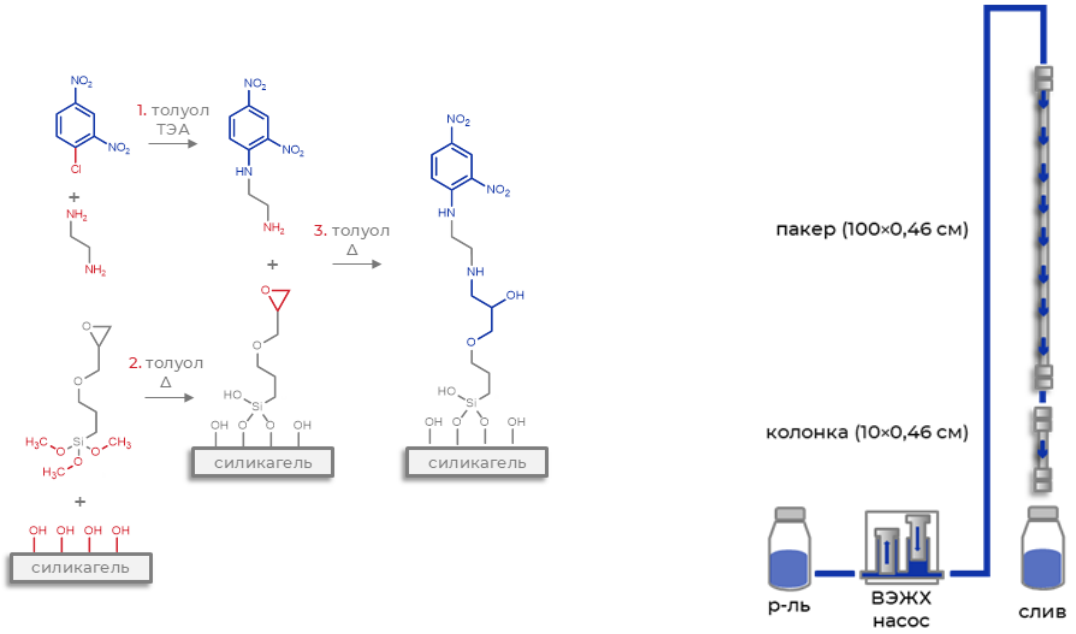
Abstract. *In this work, the novel stationary phase with electron-deficient N-substituted dinitroaniline selector was designed and researched. Selector of aromatic system substituted with two strong electron-accepting nitrogroups provides advanced stacked parallel-displaced π-interactions (SPD), and polar anion-exchange spacer group allows to implement hydrophilic interaction (HILIC) and ion-exchange (IEX) modes of liquid chromatography. The SPD/HILIC/IEX mixed-mode stationary phase provides unique selectivity for polar and ionizable compounds containing an aromatic system.*
Key words: *π-interactions, mixed-mode chromatography, HILIC, electron-deficient aromatic selector, dinitroaniline selector.*

Введение

Гидрофильный режим хроматографии (HILIC) набирает популярность для определения полярных и заряженных малых молекул, в том числе для метаболомных, протеомных исследований и определения в сложных биологических матрицах [1–3]. Использование полярных стационарных фаз с ароматическими селекторами (например, пентафторфенильными) позволяет специфично определять полярные вещества с ароматической системой на фоне сложной липофильной матрицы за счет реализации специфичных π-взаимодействий [4]. Согласно обзору литературы, более сильные π-взаимодействия реализуются при участии поликонденсированых и замещенных ароматических систем, особенно сильные для ароматических систем, замещённых электрон-акцепторными ароматическими группами [5]. Ацетонитрил, один из наиболее популярных растворителей в жидкостной хроматографии из-за своих выгодных эксплуатационных характеристик [6] и обязательный растворитель для работы в HILIC режиме [7] дополнительно подавляет силу π-взаимодействий [8–10]. Одним из способов реализации более сильных π-взаимодействий для реализации повышенной π-селективности является разработка стационарных фаз ароматическими селекторами. Стационарные фазы с ароматическими селекторами, замещенными несколькими нитрогруппами представляют большой интерес, однако ограничены несколькими примерами [11–13] и являются экзотическими или имеют специфическое применение, а также имеют недостатки структуры, ограничивающие их применение с использованием градиентного элюирования [13].

Экспериментальная часть

Стационарная фаза с *N*-замещенным 2,4-динитроанилиновым селектором и полярным спейсером была получена в несколько этапов: 1) синтез ароматического модификатора с *N*-замещенным-2,4-динитроанилиновым селектором (этап 1, рис. 1, а); 2) набивка колонки силикагелем (рис. 1, б) и последующей его колоночной модификацией GPTMS (этап 2, рис. 1, а, б) и синтезированным модификатором с ароматическим *N*-замещенным2,4-динитроанилиновым селектором (этап 3, рис. 1, а, б).



а б

Рис. 1. Схема получения стационарной фазы с электрон-дефицитным ароматическим селектором «AWE-223»: а – процедура синтеза: 1 – 2,4-динитрохлорбензол, этилендиамин, триэтиламин, толуол; 2 – (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан, толуол (колоночная модификация силикагеля); 3 – толуол (колоночная модификация сорбента); б – схема установки для набивки колонки силикагелем и колоночной модификации

Результаты

Разработана и исследована стационарная фаза «AWE-223» с помощью группы веществ-маркеров в сравнении с коммерчески доступной пентафторфенильной стационарной фазой Luna PFP(2): показана способность реализации HILIC режима с помощью сахарозы; показана способность реализации и регулирования силы ионообменных взаимодействий с помощью пары веществ бензиламмония бромид/калия йодид; оценена π-селективность с помощью пары веществ фенол/циклогексанол; показана способность реализации π-селективности и ее универсальности с помощью пары веществ гваякол/1,3-динитробензол; показана способность специфичного определения малых молекул, содержащих ароматическую систему в присутствии сложной биологической матрицы.

Заключение

Разработанная стационарная фаза с динитрозамещенным ароматическим селектором позволяет реализовать SPD/HILIC/IEX смешанный режим жидкостной хроматографии и обеспечивает повышенную π-селективность в сравнении с коммерчески доступной пентафторфенильной стационарной фазой.

Список литературы

1. Upyrenko E., Kurgachev D.A. Hydrophilic interaction liquid chromatography: mixed-mode with advanced π–π selectivity realization // Mendeleev Communications. – 2024. – Vol. 34, № 3. – P. 450–452.

2. Foo Wong Y., Makahleh A., Saad B. et al. UPLC method for the determination of vitamin E homologues and derivatives in vegetable oils, margarines and supplement capsules using pentafluorophenyl column // Talanta. – 2014. – Vol. 130. – P. 299–306.

3. Cervinkova B., Krcmova L.K., Klabackova S. et al. Rapid determination of lipophilic vitamins in human serum by ultra-high performance liquid chromatography using a fluorinated column and high-throughput miniaturized liquid-liquid extraction // Journal of Separation Science. – 2017. – Vol. 40. – P. 3375–3382.

4. Santasania C., Bell D.S. Mechanisms of Interaction Responsible for Alternative Selectivity of Fluorinated Stationary Phases // LCGC North America. – 2016. – Vol. 34, № 2. – P. 92–105.

5. Welch C.J., Brkovic T., Schafer W. et al. Performance to burn? Re-evaluating the choice of acetonitrile as the platform solvent for analytical HPLC // Green Chemistry. – 2009. – Vol. 11, № 8. – P. 1232–1238.

6. Taylor M.R., Kawakami J., McCalley D.V. Managing sample introduction problems in hydrophilic interaction liquid chromatography // Journal of Chromatography A. – 2023. – Vol. 1700. – P. 1–8.

7. Yang M., Fazio S., Munch D. et al. Impact of methanol and acetonitrile on separations based on π–π interactions with a reversed-phase phenyl column // Journal of Chromatography A. – 2005. – Vol. 1097. – P. 124–129.

8. Croes K., Steffens A., Marchand D. et al. Relevance of π–π and dipole–dipole interactions for retention on cyano and phenyl columns in reversed-phase liquid chromatography // Journal of Chromatography A. – 2005. – Vol. 1098, № 1–2. – P. 123–130.

9. Stevenson P.G., Kayillo S., Dennis G.R. et al. Effects of π-π Interactions on the Separation // Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. – 2008. – Vol. 31. – P. 324–347.

10. Gamez P. The anion–π interaction: naissance and establishment of a peculiar supramolecular bond // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2014. – Vol. 1, № 1. – P. 35–43.

11. Lochmüller C.H., Ryall R.R., Amoss C.W. High-performance liquid chromatographic behavior of some chemically bonded nitroaromatic type stationary phases // Journal of Chromatography A. – 1979. – Vol. 178, № 1. – P. 298–301.

12. WHELK-O®1 – Текст : электронный // Regis Technologies – 2025. – URL: https://www.registech.com/whelk-o1/.

13. COSMOSIL NPE – Текст : электронный // Nacalai Tesque – 2025. – URL: https://www.nacalai.com/global/cosmosil/index/07.html.

УДК 544.778.4

Микрокапсуляция и деагломерация частиц Cu/Fe

Н.Ю. Федотов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. М.И. Лернер
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail: fedotov.nikita@inbox.ru

Microencapsulation and deagglomeration of Cu/Fe particles

N.Yu. Fedotov
Scientific supervisor: Prof., Dr. M.I. Lerner
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634055
E-mail: fedotov.nikita@inbox.ru

Abstract. *This work investigates methods of microencapsulation and deagglomeration of Cu/Fe particles to improve their distribution in the polymer matrix. The aim of the study is to determine the optimal parameters of ultrasonic processing and particle surface modification using organic microencapsulators. Electrical explosion of wires was used to produce nanoparticles (NPs). Deagglomeration of the suspension of NPs was carried out using ultrasound. It was found that ultrasonic treatment and the use of microencapsulators can reduce the average size of agglomerates and improve the uniformity of the distribution of NPs. The results of the study can be useful for improving the physical and mechanical characteristics of sintered products and the efficiency of the use of nanoparticles in the form of nanocomposites together with polymers.*
Key words: *nanoparticles, deagglomeration, ultrasound, microencapsulation.*

Введение

В настоящее время аддитивные технологии создания металлических деталей находят все большее применение благодаря возможности получения сложнопрофильных, комплексно-интегрированных деталей и конструкций. Ключевой характеристикой высоконаполненных фидстоков (сырья), содержащих ≈ 60 об.% металлических порошков, является их текучесть, которая значительно улучшается при добавлении фракции наночастиц [1]. Применение наночастиц (НЧ) позволяет так же снизить температуру спекания и, таким образом, улучшить физико-механические характеристики спеченных изделий [2]. Так как эффективность применения НЧ во многом зависит от равномерного их распределения в полимерной матрице, агломерация наночастиц (НЧ) является одной из основных проблем, ограничивающих их применение в виде нанокомпозитов совместно с полимерами. Применение мономолекулярных слоев микрокапсуляторов обусловлено их способностью адсорбироваться на границе раздела фаз, понижая поверхностную энергию системы. Основными силами, формирующими агломераты НЧ, являются силы Ван-дер-Ваальса, поэтому они могут разрушаться под действием высокоэнергетических воздействий, таких как ультразвуковое излучение.

Целью настоящей работы является определение оптимальных параметров ультразвуковой обработки и модификации поверхности частиц при помощи органических микрокапсуляторов для диспергирования НЧ Fe, Cu и гетерофазных НЧ Cu/Fe.

Экспериментальная часть

Для получения НЧ использовался электрический взрыв (ЭВП) железной и/или медной проволок диаметром 0,45 мм и 0,3 мм, соответственно, длиной 65 мм в инертной атмосфере (аргон) при напряжении 16 кВ, емкости конденсатора 1,2 мкФ в режиме быстрого взрыва, который реализуется при протекании по проволочке импульса тока с плотностью 10^7–10^8 А/см^2. Непосредственно после синтеза частицы пассивировались медленным напуском воздуха.НЧ

анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2100, JEOL, Япония) и рентгенофазового анализа (XRD 6000, Shimadzu, Япония).

Деагломерацию суспензии НЧ (0,1 % масс.) проводили при помощи ультразвука (УЗ-диспергаторHielscher UP 100H, Германия) с частотой 30 кГц. В качестве микрокапсуляторов для НЧ Fe, Cu и НЧ Cu/Fe использовали ПВС (ООО «Нева-реактив», Россия). Электрокинетический потенциал суспензии НЧ измеряли при помощи анализатора ZetasizerNano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Размер частиц и агломератов частиц исследовали при помощи дисковой центрифуги CPS 24000 (CPS Disk Instruments, США).

Результаты

В результате ЭВП железной, медной и скрутки медной/железной проволок получены НЧ Fe, Cu и Cu/Fe, соответственно. По данным ПЭМ частицы имели сферическую форму и средний размер не более 100 нм. По данным седиментационного анализа частицы в основном агломерированы, средний размер агломератов НЧ составил добавить 3мкм для частиц Fe и Cu.

Варьирование времени УЗ обработки осуществлялось в диапазоне 10−80 секунд с шагом 20 с. Установлено, что увеличение времени УЗ воздействия до 40 с для НЧ Fe приводило к снижению среднего размера агломератов a_n с 3000 нм до 350 нм. Для НЧ Cu оптимальным оказалась обработка в течение 20 с (a_n = 1300 нм), для НЧ Cu/Fe – 80 с (a_n = 740 нм). Изменение размера частиц представлены на рис. 1 и 2.

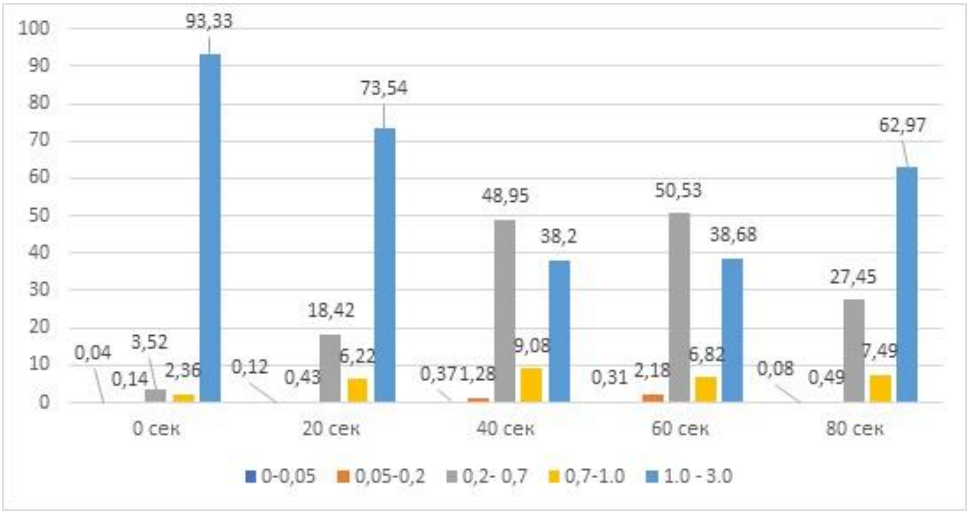


Рис. 1. Распределение размера частиц Fe в процентном соотношении

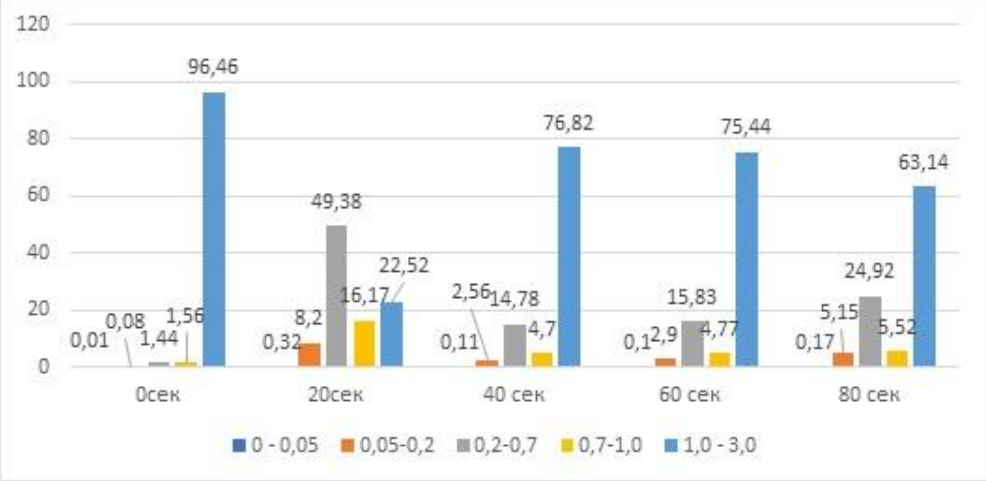


Рис. 2. Распределение размера частиц Cu в процентном соотношении

После определение оптимального времени диспергирования в суспензию НЧ добавляли микроапсулятор. УЗ обработка проводилась до и после добавления капсулятора, а после были сняты показания дзета-потенциала для определения содержания ПВС на поверхности наночастиц. Установлено, что насыщение поверхности НЧ ПВС достигалось при добавлении 10 мкл 0,1 % раствора ПВС для частиц Fe и Cu. Для гетерогенных частиц Fe/Cu ПВС сильно не повлиял на изменение дзета-потенциала. Графики изменения дзета-потенциала представлены на рис. 3 и 4.

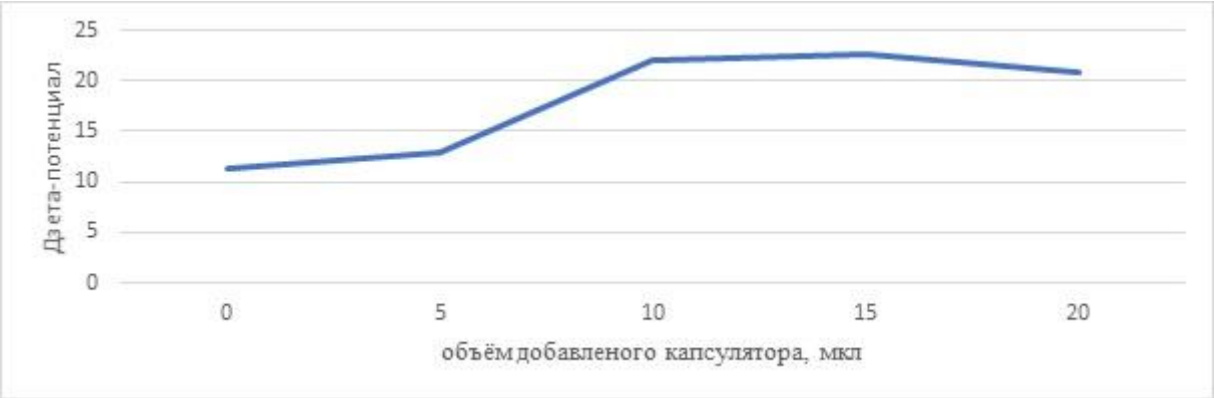


Рис. 3. Изменение дзета потенциала НЧ Fe при добавлении 0,1% ПВС

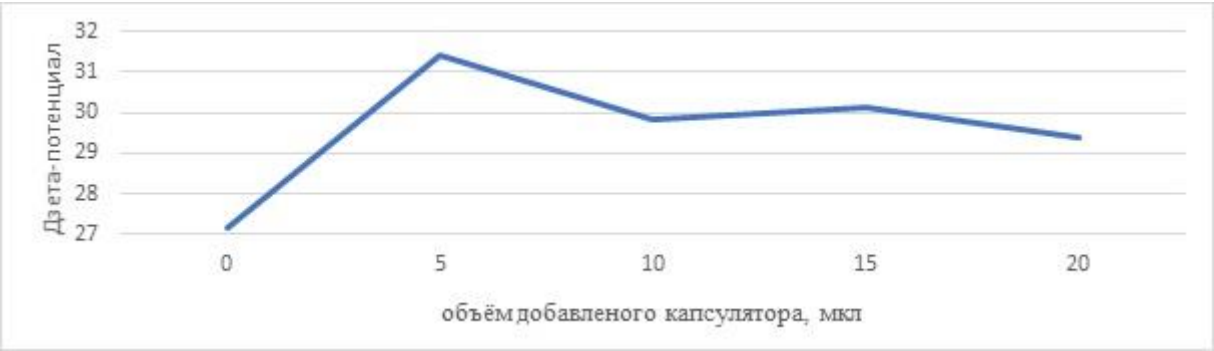


Рис. 4. Изменение дзета потенциала НЧ Cu при добавлении 0,1% ПВС

Заключение

В результате исследования были определены оптимальные параметры ультразвуковой обработки и модификации поверхности частиц Cu/Fe при помощи ПВС. Оптимальное время составило 40 с для НЧ Fe, 20 с для НЧ Cu и 80 с для НЧ Cu/Fe – 80 с. Так же экспериментально была определённая оптимальная концентрация ПВС. Для биметаллических НЧ Cu/Fe требуются дополнительные исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0007.

Список литературы

1. Suliz K., Pervikov A., Svarovskaya N., Ivanova L., Kazantsev S., Bakina O., Lerner, M. Copper-nickel electro-explosive powder feedstocks for extrusion-based additive manufacturing // Powder Technology. – 2024. – Vol. 445. – P. 120069.

2. Krinitcyn M., Toropkov N., Pervikov, A., Glazkova E., Lerner, M. Characterization of nano/micro bimodal 316L SS powder obtained by electrical explosion of wire for feedstock application in powder injection molding // Powder Technology. – 2024. – Vol. 394. – P. 225–233.

УДК 665.63:665.64.097.3

Влияние условий термического крекинга пластиковых отходов на состав и выход продуктов

У.А. Фролова, Х.Х. Уразов
Научный руководитель: к.х.н. Н.Н. Свириденко
Институт химии нефти СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055
E-mail: ulya.frolova.0202@list.ru

Influence of thermal cracking conditions of plastic waste on the composition and yield of products

U.A. Frolova, Kh. Kh. Urazov
Scientific Supervisor: Ph.D. N.N. Sviridenko
Institute of petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 4, 634055
E-mail: ulya.frolova.0202@list.ru

Abstract. *In this work, the composition of thermal cracking products of plastic waste mixtures consisting of polyethylene (low and high density), polypropylene, polystyrene and polyethylene terephthalate was studied depending on the process conditions. Optimal conditions for thermal cracking of a mixture of plastic waste were determined, at which 69.5 % of light fractions are formed.*
Key words: *plastic, waste, gasoline, diesel fuel.*

Введение

Термический крекинг пластиковых отходов представляет собой одну из наиболее перспективных технологий утилизации, позволяющую не только сократить объемы отходов, но и получить ценные химические продукты, такие как масла, газы и углеродные остатки. С учетом глобальной проблемы загрязнения окружающей среды пластиковыми отходами, разработка эффективных методов их переработки становится особенно актуальной. Пластиковые материалы, используемые в различных отраслях, обладают высокой стойкостью к разложению, что приводит к накоплению значительных объемов отходов, которые требуют инновационных подходов к утилизации.

Термический крекинг – это процесс разложения полимеров под воздействием высокой температуры, в присутствии или отсутствие кислорода (пиролиз). В зависимости от условий процесса, таких как температура, давление и время воздействия, можно получить различные продукты с разнообразным химическим составом. Важнейшими факторами, влияющими на выход и состав продуктов крекинга, являются тип исходного пластика, температура процесса и наличие катализаторов.

Одним из ключевых аспектов термического крекинга является выбор оптимальных условий, которые обеспечивают максимальную эффективность переработки и минимизацию негативного воздействия на окружающую среду. Исследования показывают [1], что изменение температуры крекинга может значительно повлиять на выход и состав углеводородов.

Также стоит отметить, что разные виды пластиковых отходов имеют различные характеристики и требуют индивидуального подхода к переработке. Полимеры, такие как полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полистирол (PS) и полиэтилентерефталат (PET) имеют разные структуры и свойства, что напрямую влияет на их поведение в процессе термического крекинга [1]. Исследование влияния этих факторов на состав и выход продуктов крекинга является важной задачей для разработки эффективных технологий утилизации пластиковых отходов.

Целью данного исследования является установление влияния условий термического крекинга на состав и выход продуктов переработки пластиковых отходов.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали смесь полипропилена (PP), полиэтилена низкой (LDPE) и высокой плотности (HDPE), полиэтилентерефталата (PET) и полистирола (PS) в соотношение представленном в табл. 1.

Таблица 1

Состав смеси пластиковых отходов

Вид пластика	LDPE	HDPE	PS	PET	PP
Содержание, % мас.	25,1	22,8	7,8	12,7	31,6

Крекинг смеси проводили в автоклаве объемом 12 $см^3$ при температуре 450–525 °С, продолжительности от 5 до 60 минут в зависимости от температуры и скорости нагрева 40 и 60 °С/мин. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором, используя кварцевую капиллярную колонку 25 м × 0.22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Условия хроматографирования: линейное повышение температуры от 40 до 290 °С, скорость нагрева термостата колонки – 15 °С/мин. Идентификацию УВ для разделения отрезков хроматограмм на бензиновую (НК (начало кипения) – 200 °С) и дизельную (200–360 °С) фракции проводили по временам удерживания н-алканов с использованием калибровочной смеси C_8–C_{40} SIGMA Aldrich.

Результаты

В табл. 2 представлен выход продуктов крекинга исследуемой смеси пластиков в различных условиях (температура и продолжительность). При крекинге смеси пластиковых отходов (450 ºС и продолжительности 15 минут) выход газообразных и твердых продуктов составляет 7,8 и 3,0 % мас. соответственно. Увеличение продолжительности процесса до 30 и 60 минут ускоряет реакции крекинга, что приводит к образованию газа 18,4 и 31,9 % мас. и кокса 4,2 и 5,4 % мас. соответственно. При крекинге пластиковых отходов (450 ºС и 15 минут) образуется 89,2 % жидких продуктов из них 67,5 % мас. это бензиновые и дизельные фракции. При этом отмечается образование почти 22 % мас. жидких продуктов выкипающих выше 360 ºС (состоящих преимущественно из н-алканов). Увеличение продолжительности крекинга ускоряет реакции деструкции по маршруту > 360 ºС → 200–360 ºС → НК (начало кипения) -200 ºС → газ. Общее количество целевых бензиновых и дизельных фракций снизилось с 67,5 до 54,9 % мас. при увеличении продолжительности крекинга с 15 до 60 минут.

При крекинге (температура 475 °С и продолжительность 5 минут) пластиковых отходов выход газа и кокса составил 15,4 и 2,6 % мас. Повышение продолжительности с 5 до 15 и 30 минут приводит к линейному увеличению выхода газа до 21,0 и 26,5 % мас. соответственно. Увеличение выхода газообразных продуктов, менее выраженное по сравнению с экспериментами при 450 °С. Стоит отметить, что выход кокса увеличивается в 2,5 раза при продолжительности 30 минут по сравнению с 5 минутами крекинга. При продолжительности 5 минут и температуре крекинга 475 ºС образуется 82,0 % жидких продуктов в составе которых содержится 69,5 % мас. светлых фракций. При увеличении времени крекинга наблюдается идентичная закономерность, описанная выше.

Увеличение температуры до 500 °С при продолжительности 5 минут незначительно ускоряет газо- и коксообразование на 2,8 и 0,4 % мас., по сравнению с экспериментами при 475 °С и продолжительности 5 минут. Однако если сравнивать продолжительность 15 минут

наблюдается значительное ускорение реакций деструкции с образованием газообразных продуктов, выход которых увеличился с 21,0 до 30,2 % мас. по сравнению с экспериментом в идентичных условиях. При увеличении продолжительности крекинга исследуемой смеси с 5 до 15 минут наблюдается снижение выхода целевых продуктов с 67,8, до 59,6 % мас. соответственно.

Таблица 2

Анализ продуктов крекинга смеси пластиковых отходов

T, ºC	Время процесса, мин	Выход, % мас.			Содержание, % мас.			
		Жидкие продукты	Газ	Кокс	НК-200 ºC	200-360 ºC	НК-360 ºC	>360 ºC
450	15	89,2	7,8	3,0	31,9	35,6	67,5	21,7
	30	77,4	18,4	4,2	36,8	28,9	65,7	8,7
	60	62,7	31,9	5,4	28,3	26,6	54,9	7,8
475	5	82,0	15,4	2,6	35,7	33,8	69,5	12,5
	15	75,6	21,0	3,4	33,6	31,7	65,3	10,3
	30	66,7	26,5	6,8	37,3	23,3	60,6	6,1
500	5	78,8	18,2	3,0	29,6	38,2	67,8	11,0
	10	69,7	27,1	3,2	30,5	31,9	62,4	7,3
	15	66,1	30,2	3,7	34,0	26,6	59,6	6,5
525	1	71,8	22,7	5,5	41,2	25,6	66,8	5,0
	3	68,5	25,7	5,8	41,6	20,1	61,7	6,8
	5	60,2	33,6	6,2	27,4	25,9	53,3	6,9

При максимальной температуре крекинга (525 °C) реакции деструкции протекают активнее. Так, при крекинге в течение 1 минуты выход газа и кокса составил 22,7 и 5,5 % мас. соответственно. Дальнейшее увеличение продолжительности крекинга до 5 минут приводит к линейному росту продуктов уплотнения с 5,5 до 6,2 % мас. В тоже время выход газообразных продуктов резко увеличивается (почти на 8 % мас.) в интервале от 3 до 5 минут. Содержание целевых продуктов при продолжительности крекинга 1 и 3 минуты составило 66,8 и 61,7 % мас. При крекинге смеси пластиковых отходов в течение 5 минут наблюдается, как деструкция компонентов бензиновых фракций с образованием газообразных продуктов, так и обратная реакция, с образованием более тяжелых фракций (200–360 °C и >360 °C), на что указывает уменьшение содержания фракций НК-200 ºC и увеличение содержания фракций 200–360 ºC и >360 ºC.

Заключение

Установлено, что при крекинге исследуемой смеси пластиковых отходов в различных условиях получаются жидкие продукты с высоким содержанием бензиновых и дизельных фракций. Показано, что в процессе крекинга при температуре 450 ºC образуется значительного количества твердых н-алканов, а при 525 ºC – побочных продуктов (газ и кокс). При температуре 475 и 500 ºC и продолжительности 5 минут образуется 69,5 и 67,8 % мас. фракций, выкипающих до 360 ºC соответственно. Установлены оптимальные условия крекинга с целью получения жидких продуктов, обогащенных светлыми фракциями (температура - 475 ºC и время 5 минут).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00058, https://rscf.ru/project/24-73-00058/.

Список литературы

1. Calero M., Solís R. R., Muñoz-Batista M. J., Pérez A., Blázquez G., Martín-Lara M. Á. Oil and gas production from the pyrolytic transformation of recycled plastic waste: An integral study by polymer families // Chemical Engineering Science. – 2023. – Vol. 271. – P. 118569.

УДК 544.653

Коррозионная стойкость легированных магниевых сплавов

Е.Д. Хабибова, И. Амеличкин, Н.И. Каракчиева
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Г.А. Байгонакова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
Email: edh2@tpu.ru

Corrosion resistance of doped magnesium alloys

E.D. Khabibova, I. Amelichkin, N.I. Karakchieva
Scientific Supervisor: Ph.D., G.A. Baigonakova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
Email: edh2@tpu.ru

Abstract. *The article presents the results of studying the corrosion resistance of magnesium alloys Mg95 with the addition of the ligature of the composition $Ti_{49}Al_{49}Me_2$ (Me = Dy, Hf, Y, at. %) using the methods of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic linear polarization (LP). The EIS analysis showed that the addition of ligatures containing Dy, Hf, Y in their composition allowed to increase the overall corrosion resistance by 2.15, 1.61 and 1.40 times compared to the base alloy Mg95. The LP method showed that the shape of the curves remains similar for all alloys, indicating similar electrochemical behavior. The Ti-$_{49}$Al-$_2$Dy ligature reduces Jcorr by 1.35 times, while Ti-$_{49}$Al-$_2$Hf and Ti-$_{49}$Al-$_2$Y increase it by 2.06 and 4.77 times, respectively. The imposition of high potential values leads to the prevalence of continuous corrosion, uniformly thinning the surface of the alloys. This is due to the high reactivity of magnesium and, as a consequence, the absence of a stable passivation region in the entire section of the polarization spectra in 3 % by weight NaCl.*

Key words: *magnesium alloys, electrochemical characteristics, corrosion properties.*

Введение

Магниевые сплавы, благодаря своей низкой плотности (около 1,7 г/см^3) и высокому соотношению прочности к весу, представляют значительный интерес для автомобильной, аэрокосмической и электронной промышленности. Однако их широкое использование ограничивается высокой химической активностью и склонностью к коррозии, особенно в агрессивных средах, содержащих хлориды. В связи с этим актуальным направлением исследований является разработка методов повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов. Одним из перспективных подходов к улучшению коррозионных свойств магниевых сплавов является легирование редкоземельными элементами (РЗЭ). Добавление РЗЭ, приводит к повышению коррозионной стойкости, формируя защитные слои на основе интерметаллических соединений (Al_2Y и пр.), оксидов (HfO_2, Dy_2O_3) в защитных пленках $Mg(OH)_2$ или изменяя микроструктуру [1–3]. В данной работе проводится сравнительный анализ электрохимического поведения базового сплава Мг95 с модифицированными составами Мг95-TiAl-Me, где Me – это иттрий (Y), гафний (Hf) или диспрозий (Dy).

Цель исследования – изучить динамику изменений коррозионных и полупроводниковых свойств этих легированных сплавов Мг95-TiAl-Me по сравнению с Мг95.

Экспериментальная часть

Получение лигатур состава $Ti_{49}Al_{49}Me_2$ (Me = Y, Dy, Hf, ат. %) осуществляли «Гидридной технологией», описанной в работе [4]. По тексту сплавы указаны как Мг95-TiAlY, Мг95-TiAlDy, Мг95-TiAlHf, Мг95. Количество лигатуры в составе для каждого сплава составило 0,1 масс. %. Плавку магниевых сплавов осуществляли в специальном запатентованном устройстве Тигель-ковш, позволяющем проводить процесс плавления

магния в инертной газовой среде аргона [5]. Пробоподготовка поверхности включала этап механической шлифовки образцов на SiC абразивах Р600 ÷ 2500 до зеркального блеска. Электрохимические эксперименты для оценки полупроводниковых и электрохимических свойств выполняли на потенциостате-гальваностате PalmSens-4 в трехэлектродной ячейке. Фоновый электролит – 3 масс. % NaCl (х.ч.). Фиксация потенциала разомкнутой цепи (E_{OCP}) относительно Ag/AgCl-электрода сравнения производилась в течение 30 минут. Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) регистрировалась относительно E_{OCP} при амплитуде сигнала 10 мВ в диапазоне частот от 10^5 до 0,05 Гц. Обработка ЭИС производилась подбором эквивалентных электрических схем (ЭЭС) в ПО EIS Spectrum Analyser 1.0 при условии, что критерий согласия Пирсона (χ^2) ≤ 10^{-3}. Тафелевские кривые получали методом потенциодинамической линейной поляризации (ЛП) при скорости линейной развертки потенциала 1 мВ/с и диапазоне потенциалов от – 2000 до + 1100 мВ. Все исследуемые образцы имели форму плоских параллелепипедов толщиной ~ 2 мм и площадью рабочей поверхности (0,55 ÷ 0,77) $см^2$. Морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific) при ускоряющем напряжении 10 кэВ.

Результаты

На рис. 1, а, б представлены результаты анализа ЭИС в координатах Найквиста и Боде для исходного Мг95 и легированных Мг95-TiAl-Me, где смоделированные импедансные спектры обозначены сплошными линиями.

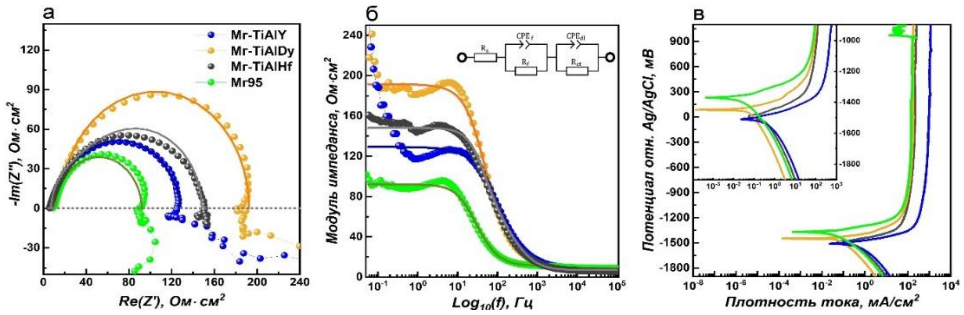


Рис. 1. Спектры ЭИС в координатах Найквиста (а) и Боде (б), а также ЛП (в), полученные в 3 масс. % NaCl

В данной работе рассматривается вариант ЭЭС (вставка к рис. 1, б), который включает сопротивление раствора (R_s); сопротивление переноса заряда (R_{ct}) и ёмкость двойного электрического слоя (ДЭС) (CPE_{dl}), возникающие в результате явлений переноса заряда на границе раздела фаз; сопротивление и ёмкость оксидно-гидроксидного слоя (R_f и CPE_f). В табл. 1 показаны результаты подгонки каждого параметра в цепи.

Таблица 1

Расчетные значения элементов эквивалентной схемы, модулирующей спектры ЭИС исследуемых образцов

Наименование образов	R_s, Ом·см²	R_{ct}, Ом·см²	R_f, Ом·см²	CPE_f, $Ом^{-1}·см^{-2}·с^n$	CPE_{dl}, $Ом^{-1}·см^{-2}·с^n$	$\|Z\|_{0,05Hz}$, Ом·см²
Мг95-TiAlY	6,96	15,59	106,18	$3,25·10^{-5}$	$4,79·10^{-4}$	129
Мг95-TiAlDy	6,37	14,02	171,87	$2,60·10^{-5}$	$1,95·10^{-4}$	198
Мг95-TiAlHf	7,18	63,03	77,97	$1,59·10^{-5}$	$4,12·10^{-5}$	148
Мг95	8,78	3,67	79,62	$9,71·10^{-5}$	$1,43·10^{-5}$	92

Общее сопротивление поверхности материала к коррозионным токам независимо от сдвига фаз между током и напряжением характеризует величина модуля импеданса $|Z|_{0,05Hz}$, значения которого снижаются в ряду Dy > Hf > Y > Мг95. Таким образом, добавление в сплав лигатур TiAlMe (Me = Y, Dy, Hf,) способствует повышению устойчивости исследуемых сплавов к деградации на фоне исходного Мг95 в ~ 2,15; 1,61 и 1,40 раз, соответственно.

Для оценки скорости коррозии и анализа электрохимических характеристик магниевых сплавов был задействован метод ЛП, основанный на измерении зависимости плотности тока (J_{corr}) от приложенного потенциала вблизи коррозионного потенциала (E_{corr}). Типичные поляризационные кривые изображены на рис. 1, в. Анализ поляризационных кривых выявил их морфологическую идентичность при наличии легирующих элементов. Электрохимическое поведение материалов остается схожим, что подтверждается неизменной формой кривых. Также результаты указывают на отсутствие области пассивации образцов в 3 % масс. NaCl на протяжении всего эксперимента. Это связано с тем, что в нейтральных и слабощелочных растворах формируется барьерный слой гидроксида магния, который отличается низкой адгезией, подвержен растрескиванию и частичному отслаиванию вследствие инициации водородных и кислородных деполяризационных процессов, сопровождающихся выделением газообразного водорода [5]. Однако, исследуя данные аппроксимации Тафелевских зависимостей в табл. 2, было обнаружено, что плотность тока коррозии (J_{corr}) после добавления лигатуры TiAlDy снижается в ~ 1,35 раз, в то время как добавление лигатур TiAlHf и TiAlY увеличивает J_{corr} в ~ 2,06 и ~ 4,77 раза. При линейной поляризации с высокими значениями потенциалов наблюдается преимущественно сплошная коррозия, характеризующаяся равномерным распределением по поверхности металла и отсутствием локализованных очагов разрушения. Данный тип коррозии инициируется под воздействием агрессивной среды и приводит к однородному истончению металлического образца.

Таблица 2

Результаты экстраполяции Тафелевских зависимостей для исследуемых образцов в 3 масс. % NaCl

Наименование образцов	E_{OCP}, мВ	E_{corr}, В	J_{corr}, мА·см$^{-2}$	R_p, Ом·см^2
Мг95-TiAlY	–1,60	–1,51	1,0980	23
Мг95-TiAlDy	–1,58	–1,45	0,1708	148
Мг95-TiAlHf	–1,59	–1,49	0,6073	50
Мг95	–1,61	–1,37	0,2304	1

Заключение

Полученные данные подчеркивают значимость выбора легирующих элементов для управления коррозионными свойствами магниевых сплавов и указывают на необходимость дальнейшей оптимизации их состава для повышения защитных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2025-0010.

Список литературы

1. Liu X. et al. Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg–Y binary magnesium alloy // Journal of Magnesium and alloys. – 2017. – Vol. 5, № 1. – P. 26–34.

2. Staišiūnas L. et al. Anticorrosion performance of hafnium oxide ultrathin films on AZ31 magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 397. – P. 126046.

3. Kiani F. et al. Improvements in mechanical, corrosion, and biocompatibility properties of Mg–Zr–Sr–Dy alloys via extrusion for biodegradable implant applications // Journal of Magnesium and Alloys. – 2023. – Vol. 11, № 10. – P. 3840–3865.

4. Каракчиева Н.И., Абзаев Ю.А., Князев А.С., Сачков В.И., Курзина И.А. Фазовый состав композиционных материалов Ti-Al-Me (Me = Sc, Y, Dy, Ho, Ta), полученных «Гидридной технологией» // Южно-Сибирский научный вестник : [электронный журнал]. 2022. – № 5. – С. 28–33.

5. Патент RU 2798498 C1. Способ получения магниевых сплавов системы магний–цинк–кальций и устройство для его осуществления (ИЗ) / Е.С. Марченко, И.А. Жуков, А.П. Хрусталев, А.Б. Ворожцов. Заявлено 12.07.2022; Опубл. 22.06.2023, Бюл. № 18. – 14 с.

УДК 544.653

Влияние наночастиц серебра на коррозионные характеристики пористого никелид-титанового сплава, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Е.Д. Хабибова
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Г.А. Байгонакова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
Email: edh2@tpu.ru

Effect of silver nanoparticles on the corrosion properties of porous nickel-titanium alloy obtained by self-propagating high-temperature synthesis

E.D. Khabibova,
Scientific Supervisor: Ph.D., G.A. Baigonakova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
Email: edh2@tpu.ru

Abstract. *In this work, the corrosion and electrochemical properties of porous TiNiAgx alloys obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) are investigated. Silver was used as an alloying element in concentrations of 0, 0.1, 0.5, 1 and 5 at. %. The main attention is paid to assessing the effect of the Ag content on the corrosion resistance of the alloys in a physiological solution of 0.9 wt.% NaCl. The methods of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic linear polarization (LP) and cyclic voltammetry (CVA) were used. The results showed that the addition of silver in a concentration of up to 0.5 at. % helps to maintain the corrosion resistance of the alloy. With a significant increase in the silver content, deterioration in the corrosion characteristics, as well as an increase in the foci of corrosion destruction, were noted. This is due to the enhancement of the galvanic effect between the titanium nickelide phases (TiNi and Ti_2Ni) and the silver phase (Ag). The data obtained can be used to optimize the composition of biomedical implants with improved anti-corrosion and antimicrobial properties.*
Key words: *galvanic corrosion, porous TiNi alloy, silver alloying.*

Введение

Пористые сплавы на основе никелида титана (TiNi) представляют высокий научный и практический интерес благодаря эффекту памяти формы, сверхэластичности и высокой биосовместимости [1]. Эти характеристики делают TiNi востребованным материалом для медицинских имплантатов, особенно в области остеопластики, где пористая структура способствует интеграции тканевых клеток и биологических жидкостей [2]. В частности, серебро (Ag) известно своей антибактериальной активностью и низкой токсичностью при концентрациях до 35 ppb, обеспечивая дополнительную защиту имплантатов от инфекций [3]. Исследования показывают, что добавление Ag в диапазоне 0,5÷1,5 ат. % улучшает коррозионную устойчивость, биосовместимость и стабилизирует пассивный оксидный слой [4, 5]. Несмотря на обилие данных о монолитных сплавах TiNiAg, свойства пористых сплавов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), остаются малоизученными. В частности, всесторонний электрохимический анализ пористых сплавов TiNiAg после СВС до настоящего времени не проводился. Поэтому цель работы – изучение коррозионных и электрохимических свойств пористых сплавов TiNi с различным содержанием легирующей добавки Ag (0, 0.1, 0.5, 1 и 5 ат. %) и оценка их пригодности для биомедицинских применений.

Экспериментальная часть

Для синтеза пористых образцов использовали порошки никеля марки ПНК ОТ-4, титана – ПТОМ-2 и нанопорошки серебра (размер частиц ~8 нм) в концентрациях 0÷5 ат. %. Смесь подвергалась самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) в атмосфере аргона для предотвращения процессов окисления. Синтез инициировали электродугой при предварительном нагреве до 520 °C, после чего образцы охлаждали погружением в воду до комнатной температуры. Для электрохимических испытаний сплав нарезался на плоские параллелепипеды толщиной ~ 3 мм и с площадью рабочей поверхности 0,8÷1,3 см². Финишная обработка включала механическую полировку на абразивной SiC-бумаге в градации от P600 до P2500 для достижения зеркального блеска матрицы. Электрохимические эксперименты проводились на потенциостате-гальваностате P40-X в трехэлектродной ячейке с использованием в качестве фонового электролита 0,9 % масс. NaCl. Фиксация потенциала разомкнутой цепи (E_{OCP}) относительно Ag/AgCl-электрода сравнения производилась в течение часа. Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) регистрировалась относительно E_{OCP} при амплитуде сигнала 10 мВ в диапазоне частот от 10^5 до 0,05 Гц. Обработка ЭИС производилась подбором эквивалентных электрических схем (ЭЭС) в ПО EIS Spectrum Analyser 1.0 при условии, что критерий согласия Пирсона (χ^2) ≤ 10^{-3}. Тафелевские кривые получали методом потенциодинамической линейной поляризации (ЛП) при скорости линейной развертки потенциала 1 мВ/с и диапазоне потенциалов от –600 до +1300 мВ. Морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific) при ускоряющем напряжении 10 кэВ.

Результаты

На рис. 1, а, б изображены спектры ЭИС в координатах Найквиста и Боде для исходного $TiNAg_0$, а также легированных наночастицами серебра сплавов $TiNAg_{0.1–5}$. Смоделированные импедансные спектры представлены в виде сплошных линий.

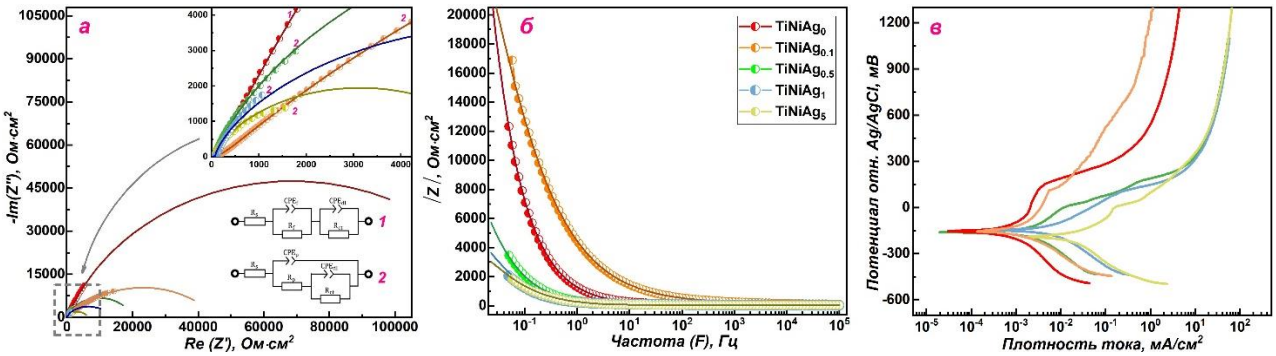


Рис. 1. Спектры ЭИС в координатах Найквиста (а) и Боде (б), а также ЛП (в), полученные в 0,9 масс. % NaCl

На вставке к рис. 1, а обозначены две наиболее подходящие ЭЭС, которые включают следующие элементы: сопротивление раствора (R_s); сопротивление переноса заряда (R_{ct}) и ёмкость двойного электрического слоя (ДЭС) (CPE_{dl}), возникающие в результате явлений переноса заряда на границе раздела фаз; сопротивление и ёмкость оксидного слоя (R_f и CPE_f). В табл. 1 отображены результаты подгонки каждого параметра предложенных цепей.

Таблица 1

Коррозионные и электрохимические характеристики для образцов $TiNAg_x$, полученные в 0,9 масс. % NaCl

Название	E_{OCP}, мВ	$E_{корр}$, мВ	$J_{корр}$, мкА/см²	R_p, кОм·см²	R_{ct}, Ом·см²	R_f, Ом·см²	$\|Z\|_{0,05Hz}$, Ом · см²
$TiNAg_0$	–65,1	–153,1	0,8470	74,2	68	136 890	12 324
$TiNiAg_{0.1}$	–81,9	–155,2	1,7909	35,3	45 454	345	16 874
$TiNiAg_{0.5}$	–67,9	–160,4	1,9424	23,4	20 435	35	3 465
$TiNiAg_1$	–90,1	–164,3	6,2555	8,6	14 000	90	2 042
$TiNiAg_5$	–131,4	–189,1	18,9054	2,3	6 512	44	1 843

В данном случае R_{ct} и R_f отражают общий защитный эффект покрытия: чем выше эти значение, тем более затруднёнными считаются процессы на границе двойного электрического слоя (ДЭС), и, как следствие, тем лучше устойчивость сплава к деградации. В соответствии с результатами аппроксимации ЭИС из табл. 1, на поверхности отполированной матрицы образца $TiNAg_0$ сопротивление оксидного слоя составляет R_f = 137 кОм·см^2, что свидетельствует о высокой барьерной функции пассивной пленки.

Анализ поляризационных кривых выявил их морфологическую схожесть, выраженную в отсутствии области пассивного состояния для образцов, содержащих Ag. Исследуя результаты ЛП в координатах Тафеля (рис. 1, в, табл. 1), было обнаружено, что увеличение серебра в сплаве $TiNAg_x$ приводит к увеличению скорости и плотности тока коррозии ($J_{корр}$) с 0,85 до 18,91 мкА/см^2, а также уменьшению области пассивного состояния сплавов. Поляризационное сопротивление R_p снижается от 74,2 кОм·см^2 ($TiNiAg_0$) до 2,3 кОм·см^2 ($TiNiAg_5$), что указывает на ухудшении защитных свойств материала и увеличение кинетики анодного растворения. На снимках РЭМ (рис. 2) также зафиксировано значительное увеличение размеров коррозионных повреждений с ~ 10 до ~ 109 мкм, найденных близ скоплений частиц серебра. Интенсивное смещение анодной кривой вправо на рис. 1, в характеризуется растворением фаз TiNi и Ti_2Ni, служащих основой отполированной матрицы TiNi, с последующим выходом ионов никеля в раствор. Предположительно, такая деградация матрицы вызвана контактной коррозией вследствие контакта серебра (Ag) и фаз TiNi и Ti_2Ni, имеющих различные электродные потенциалы.

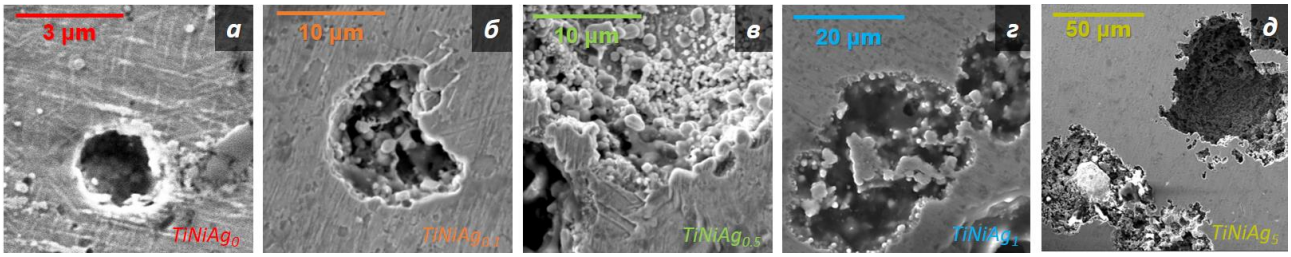


Рис. 2. РЭМ-изображения морфологии поверхности образцов $TiNiAg_x$ после потенциодинамической поляризации

Заключение

Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию того, как легирование серебром может повлиять на свойства имплантатов на основе TiNi, сказываясь на безопасности и долговечности медицинских изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания №FSWH-2025-0009.

Список литературы

1. Alferi D. et al. Corrosion behaviour of the NiTiX (X= Si, Mg, Al) alloy prepared by self-propagating high-temperature synthesis // Koroze a ochrana materiálu. – 2021. – Vol. 65, № 2. – P. 57–64.

2. Yu Y. et al. Segregation in porous NiTi fabricated by SHS in flow reactor // Proc: Intl. Conf. on Shape Memory Biomaterials and Implants in Medicine. – 2017. – P.168–175.

3. Baigonakova G. et al. Influence of silver addition on structure, martensite transformations and mechanical properties of TiNi-Ag alloy wires for biomedical application // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 21. – P. 4721.

4. Pratten J. et al. In vitro attachment of Staphylococcus epidermidis to surgical sutures with and without Ag-containing bioactive glass coating // Journal of biomaterials applications. – 2004. – Vol. 19, № 1. – P. 47–57.

5. Chambers C.W., Proctor C.M., Kabler P.W. Bactericidal effect of low concentrations of silver // Journal-American Water Works Association. – 1962. – Vol. 54, № 2. – P. 208–216.

УДК 581:53

Сверхвысокочастотные воздействия (СВЧ): влияние на всхожесть и энергию прорастания семян хлопчатника сорта «Флора» в лабораторных условиях

А.Т. Ходжаев, М.И. Солихова
Научный руководитель: профессор д.мед.н. Е.Г. Чурина
Национальный Исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

Ultrahigh frequency effects (UHF): the effect on germination and germination energy of cottonseeds of the "Flora" variety in laboratory conditions

A.T. Khodzhaev, M.I. Solikhova
Scientific Supervisor: Prof. Dr. E.G. Churina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

Abstract. *The purpose of this work is to study the effect of microwave treatment on cotton seeds of the Flora variety for 20 seconds at various capacities, as well as to evaluate its effectiveness in comparison with traditional processing methods. The study will examine changes in the physiological and biochemical parameters of seeds, as well as their impact on subsequent vegetation and crop yields. The results of this study may contribute to the development of new seed treatment technologies, which, in turn, will have a positive impact on the agricultural sector as a whole. Ultrahigh frequency radiation, known as microwave, is a type of electromagnetic radiation that covers the decimeter, centimeter, and millimeter ranges of radio waves. The frequency range of microwaves varies from 300 MHz to 300 GHz, which corresponds to a wavelength from 1 meter to 1 millimeter. This spectrum includes radio communication devices, television, cellular base stations, mobile phones, Wi-Fi routers, microwave ovens, and specialized medical devices. The energy of electric (EP), magnetic (MP) and electromagnetic fields of ultrahigh frequency (microwave EMF) is used in various technological processes in the agricultural sector. It should also be noted that biological objects exhibit protective reactions that depend on the magnitude of the threshold and resonant values of the electromagnetic field (EMF) of this object. This means that achieving certain levels of exposure to the ultrahigh frequency (UHF) electromagnetic field is a prerequisite for obtaining the appropriate result.*
Key words: *Microwave, seeds, cotton, germination energy.*

Введение

В недавнем прошлом использование мягких миллиметровых электромагнитных полей стало ключевым в медицине, биологии и аграрном секторе. Однако исследования воздействия таких полей конкретно на растениях и семенах остаются крайне ограниченными. Установлено: взаимодействие с излучением миллиметрового диапазона позитивно сказывается на жизнеспособности живых организмов, улучшая их адаптивные способности к стрессовым условиям. Таким образом, использование данного фактора для стимуляции прорастания семян, всхожесть которых снизилась из-за длительного хранения, является обоснованным. Применение облучения в миллиметровом диапазоне демонстрирует значительные перспективы и эффективность по сравнению с другими физическими факторами. [1].

Установлено, что электромагнитные излучения (ЭМИ) различного происхождения, отличающиеся по мощности и интенсивности, оказывают существенное влияние на живые организмы. В числе электромагнитных излучений высокой частоты, диапазон СВЧ проявляет наиболее сильное воздействие на биологические объекты. [2].

На сегодняшний день российские и международные ученые, а также их научные школы, занимаются научно-исследовательской деятельностью в области обработки семян различных

сельскохозяйственных культур с помощью электромагнитных полей высокой и сверхвысокой частоты. Исследователи отмечают устойчивое увеличение урожайности семян после аналогичной процедуры. Причина кроется в кардинальном улучшении их посевных характеристик: значительно возрастает энергия прорастания, всхожесть и интенсивность роста растений. Данное исследование посвящено анализу СВЧ-установок и технологий, применяемых для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур. [3].

Экспериментальная часть

В рамках экспериментальной части исследования планируется изучить воздействие СВЧ-обработки на семена хлопчатника сорта «Флора» в течение 20 секунд при варьировании мощности (низкая, средняя, высокая). Целью эксперимента является выявление оптимальных параметров обработки, которые способствуют максимально возможному повышению всхожести и энергичности прорастания семян.

В ходе экспериментальных исследований планируется использовать семена хлопчатника сорта «Флора», прошедшие тщательный отбор на соответствие качественным параметрам и подтвердившие свою всхожесть. Семена будут разделены на три экспериментальные группы и одну контрольную. Каждая экспериментальная группа будет подвергнута воздействию СВЧ-излучения различной мощности: 348 Вт, 464 Вт и 580 Вт соответственно. Контрольная группа семян не будет подвергаться такому воздействию.

Семена каждой группы подвергнутся воздействию СВЧ-излучения в течение двадцати секунд. По окончании обработки семена будут остужены до комнатной температуры и подготовлены к последующим исследованиям.

Для определения степени всхожести семян будет проведен тест прорастания. Семена будут высеяны в стандартных условиях на термостате с поддержанием температуры 25 °С и наблюдаться в течение семи суток. В ходе анализа будут оценены следующие параметры:

1. Процент всхожести, то есть соотношение количества проросших семян к общему числу.
2. Энергия прорастания, определяемая количеством семян, проросших на третий день после посева.

Результаты

В настоящем разделе работы представлены результаты экспериментального исследования, посвященного изучению воздействия обработки семян хлопчатника сорта «Флора» микроволнами в течение двадцати секунд при различной мощности излучения.

Экспериментальные данные свидетельствуют о положительном влиянии обработки микроволнами на процент всхожести семян. В контрольной группе, не подвергавшейся обработке, показатель всхожести составил 73,3 %. При малой мощности (348 Вт) процент всхожести увеличился до 84,4 %, при средней мощности (464 Вт) – до 62,2 %. При высокой мощности (580 Вт) наблюдалось снижение процента всхожести до 42,2 %.

Исследование показало положительную динамику энергии прорастания семян хлопчатника сорта «Флора», измеряемой процентом проросших семян на третий день после посева (табл. 1). В контрольной группе этот показатель составил 33,3 %. При воздействии низкой интенсивности энергии он повысился до 55,5 %, при средней – до 44,4 %, а при высокой – до 35,5 %.

Наиболее значимый эффект был зафиксирован в группе с низкой интенсивностью воздействия, что позволяет предположить о ее оптимальности для повышения всхожести и энергии прорастания семян данного сорта хлопчатника (рис. 1).

Таблица 1

Параметры прорастания семян хлопчатника сорта «Флора» при СВЧ-обработке

№		Конт.	СВЧ м.м	СВЧ с.м	СВЧ б.м
1	Первые всходы, %	33,3	55,5	44,4	35,5
2	Общ. Всхожесть, %	73,3	84,4	62,2	42,2
3	Длина проростка, см	11,8	13,7	12,3	14,5
4	Длина корней, см	10,6	13,9	13,5	15,7
5	Масса корней, гр	1,17	1,42	1,15	0,92
6	Масса проростка, гр	3,68	4,37	3,34	2,81

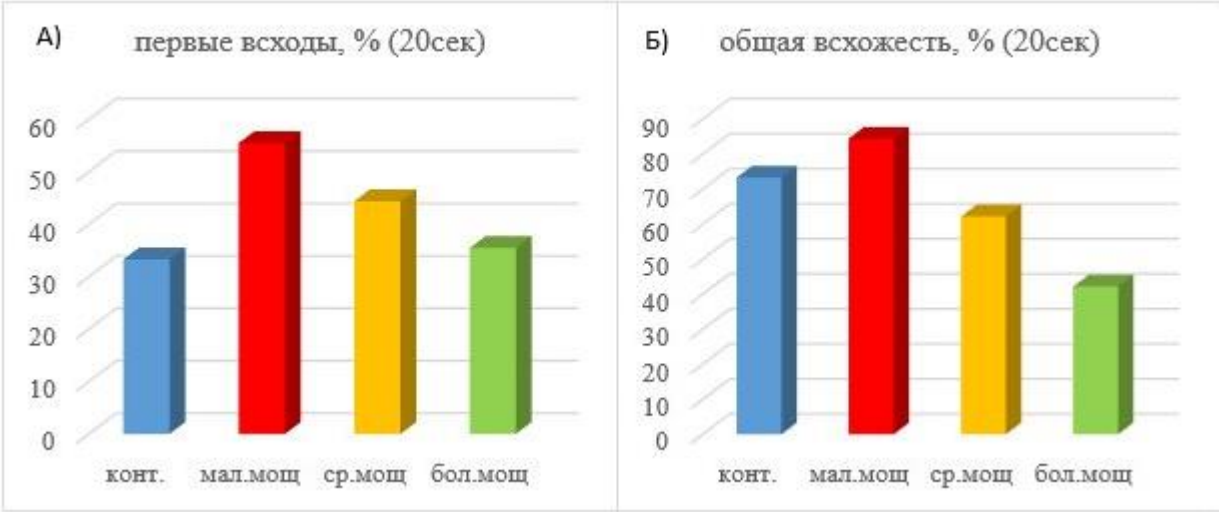


Рис. 1. Первые всходы (а); общая всхожесть семян Хлопчатника (б)

Заключение

Экспериментальным путем установлено, что кратковременная (20 секунд) СВЧ-обработка семян хлопчатника сорта «Флора» при различных мощностях приводит к повышению показателей всхожести и энергии прорастания. Наиболее выраженный положительный эффект наблюдается при использовании низкой мощности (348 Вт), что свидетельствует о возможности оптимизации параметров обработки для достижения максимального результата.

Полученные данные подтверждают гипотезу о потенциальной эффективности СВЧ-технологий в агрономической практике, направленной на повышение урожайности и качества хлопка. Данное исследование открывает новые перспективы применения СВЧ-обработки в сельском хозяйстве, способствуя более рациональному использованию ресурсов и совершенствованию агротехнических приемов.

Список литературы

1. Мамедова С.А., Ахмедова В.Э., Гулиева С.К., Ахундова Э.М. Стимуляция прорастания семян электромагнитным излучением // Актуальные исследования. – 2023. – № 2 (132). – С. 22–25.

2. Гаврилова А.А., Егорашин В.Г., Чурмасов А.В., Кревский М.А. Применение СВЧ технологии сверхнизкой интенсивности в сельском хозяйстве // Журнал радиоэлектроники. – 2014. – № 11. – С. 1–24.

3. Бастрон А.В., Заплетина А.В., Логачев А.В. Обзор СВЧ-установок для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур // Вестник КрасГАУ. – 2015. – № 5. – С. 63–68.

УДК 54-116

Получение скаффолдов на основе поликапролактона методом экструзионной 3Д-печати

У.В. Хомутова, О.А. Лапуть, Р.Т. Садыков
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

Production of polycaprolactone-based scaffolds using extrusion 3D-printing

U.V. Khomutova, O.A. Laput, R.T. Sadykov
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

Abstract. *This study describes the process of selecting parameters for obtaining three-dimensional frameworks based on polycaprolactone by 3D printing. The elemental composition of the surface of the samples before and after plasma treatment was studied using X-ray photoelectron spectroscopy. The wetting angle was measured using the fixed drop method. The values of free surface energy were studied. The surface morphology was assessed using scanning electron microscopy.*
Key words: *polycaprolactone, 3D-scaffolds, 3D-printing.*

Введение

Заболевания и травмы опорно-двигательной системы занимают второе место среди причин травматизма среди взрослого населения. По данным Минздрав России, ежегодно в нашей стране травмы получают около 15 млн человек. Традиционно для лечения заболеваний опорно-двигательной системы используются систематический прием лекарственных препаратов и гормональная терапия [1]. Как правило данные методы имеют ряд недостатков (временная эффективность и многочисленные побочные эффекты) и в процессе лечения возникает необходимость компенсации травм при помощи костных имплантатов, которые обеспечивали бы правильное функционирование поврежденной ткани. В связи с этим возрос интерес к получению костных материалов, способных временно заменять костную ткань и способствовать ее естественной регенерации [2]. Таким образом, разработка полимерных и композитных материалов для костной имплантологии является актуальной задачей. Использование в качестве костных имплантатов биосовместимых полимеров показало хорошие результаты в последние годы. Биополимеры на основе сложных полиэфиров – полигликолевая кислота, полимолочная кислота и, в частности, поликапролактон (ПКЛ) привлекли большое внимание для биомедицинского применения. Поликапролактон – алифатический полукристаллический полимер с температурой плавления в диапазоне от 59 до 64 °C (т.е. выше температуры тела) и температурой стеклования – 60 °C. При физиологической температуре тела человека полукристаллический ПКЛ достигает эластичного состояния, что приводит к его высокой ударной вязкости и улучшенным механическим свойствам (высокая прочность, эластичность, удлинение при растяжении). ПКЛ не является токсичным и совместим с живыми тканями, что позволяет его использовать в качестве основы для скаффолдов в регенеративной медицине. Среди большинства синтетических полимеров, ПКЛ в последнее время уделяют большое внимание в области разработки новых материалов для медицины, включая инженерию костной ткани.

В настоящее время имплантаты являются традиционным методом лечения костных дефектов. 3D-печать является перспективным методом изготовления имплантатов, ориентированных на конкретного пациента. Кроме того, с ее помощью можно контролировать структуру и архитектуру пор, задавая при этом необходимые размеры

имплантата. Поликапролактон является одним из самых распространенных биосовместимых полимеров, используемых в 3D-печати [3]. Целью данной работы является получение трехмерных скаффолдов на основе поликапролактона методом экструзионной 3Д-печати.

Экспериментальная часть

В качестве полимера для экструзионной 3Д-печати были выбраны гранулы поликапролактона от Macklin Biochemical Technology Co., Ltd со среднечисловой молекулярной массой (M_n) 80000 г/моль. Трехмерные скаффолды на основе ПКЛ были получены методом экструзионной 3Д-печати на биопринтере Regemat3D с применением гранульного экструдера, который имеет 3 оси движения (X, Y, Z) (рис. 1). Предварительно перед печатью скаффолдов были спроектированы модели в программном обеспечении о Regemat3D Designer. Размер скаффолдов составлял 15×15×5 мм в длину, ширину и высоту, соответсвенно. В процессе печати гранулы ПКЛ порционно подавались в головку сопла, где подвергались равномерному плавлению при 110 °С и плавной подаче в виде экструзионного расплава на стеклянную подложку. Температура подложки во время экструзии поддерживала постоянную температуру 30 °С.



Рис. 1. Схема установки биопринтера Regemat3D: 1– гранульный экструдер; 2 – контейнер для загрузки гранул; 3 – экструзионное сопло; 4 – стеклянная подогреваемая подложка

Результаты

Оптимизация параметров процесса 3Д-печати является ключевым фактором, от стабильности и результатов которого зависят желаемые свойства полимерных 3Д-скаффолдов. Размеры 3Д-печатных скаффолдов на основе ПКЛ были установлены 15×15×5 мм. Температура стеклянной подложки оставалась постоянной и составляла 30 °С. Скорость печати для всех образцов (№ 1–8) была одинаковой – 10 мм/с. Общие режимы подбора технологических параметров 3Д-печати представлены в табл. 1. Согласно результатам, можно отметить зависимость наличия/отсутствия дефектов от варьирования параметров процесса (температура плавления, скорость подачи расплава) 3Д-печати 3Д-скаффолдов ПКЛ.

Согласно литературным данным [4], температура начала плавления ПКЛ составляет 59–64 °С. В ходе эксперимента было выявлено, что данная температура плавления, заданная программой Regemat3D Designer, не является достаточной для получения расплава ПКЛ из гранульного экструдера, что может быть вызвано погрешностью температуры нагрева 3Д-принтера (образец № 1–5). Для последующих образцов проводилось постепенное увеличение температуры плавления с шагом 10 °С (табл. 1). Было выявлено, что оптимальная температура для обеспечения экструзии расплава составила 110 °С (образец № 6), так как нагревание до 120 °С приводило к чрезмерному плавлению и деформации нити вследствие повышенной текучести полимерного расплава (рис. 2, б).

Таблица 1

Параметры 3Д-печати скаффолдов на основе ПКЛ

№ образца	Температура плавления ($T_{пл}$), °C	Скорость подачи расплава ($v_п$), мм/с	Дефектность скаффолдов	Примечание
1	60	1,2	+	Недостаточная $T_{пл}$
2	70	1,2	+	Недостаточная $T_{пл}$
3	80	1,2	+	Недостаточная $T_{пл}$
4	90	1,2	+	Недостаточная $T_{пл}$
5	100	2,0	+	Недостаточная $T_{пл}$
6	110	2,8	+	Оптимальная $T_{пл}$, низкая $v_п$
7	**110**	**3,2**	**–**	**Оптимальная $T_{пл}$ и $v_п$**
8	120	3,2	+	Высокая $T_{пл}$

Помимо температуры плавления, одним из ключевых параметров для послойной печати являются скорость подачи расплава из экструзионного сопла и скорость перемещения головки сопла относительно стеклянной подложки. Оптимальная скорость подачи расплава была подобрана экспериментально (образец № 7) (рис. 2, а)

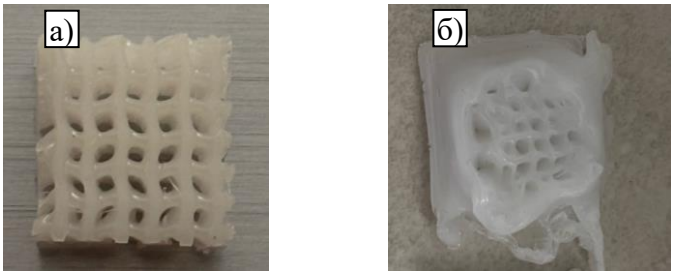


Рис. 2. 3Д-скаффолды ПКЛ с не дефектной (а) и дефектной (б) структурой

Заключение

В результате проведенных исследований выявлено, что, варьирование параметров процесса экструзионной 3Д-печати оказывает влияние на форму и равномерность распределения экструзионного расплава для получения скаффолдов на основе ПКЛ с размером пор 1×1 мм. Подобраны оптимальные параметры для получения 3Д-скаффолдов: температура плавления – 110 °C; скорость подачи расплава – 3,2 мм/с; скорость печати – 10 мм/с; скорость подачи раствора 3 мл/ч.

Исследование поддержано грантом РНФ 24-43-20044.

Список литературы

1. Lewiecki et al. Healthcare Policy Changes in Osteoporosis Can Improve Outcomes and Reduce Costs in the United States // JBMR Plus. – 2019. – Vol. 3. – P. 1–7.

2. Li et al. Nanocomposite multifunctional hydrogel for suppressing osteosarcoma recurrence and enhancing bone regeneration // Chemical Engineering Journal. – 2022. –№ 435. – P. 23–41.

3. Liu D. et al. 3D printed PCL/SrHA scaffold for enhanced bone regeneration // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 362. – P. 269–279.

4. Breger-Lee D.E, et al. Properties of Thermoplastic Splinting Materials // Journal of Hand Therapy. –1992. – Vol. 5. – P. 202–211.

УДК 543.552

Определение ионов серебра потенциометрическим титрованием с использованием модифицированного углеродсодержащего композитного электрода

И.А. Хритина
Научный руководитель: к.х.н. С.В. Шумар
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: iran_x2002@bk.ru

Determination of Silver Ions by Potentiometric Titration Using a Modified Carbon-Containing Composite Electrode

I.A. Khritina
Scientific Supervisor: Ph.D. S.V. Shumar
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: iran_x2002@bk.ru

Abstract. *The article presents the results of potentiometric determination of silver ions using a carbon-containing composite electrode modified with silver ions. The determination conditions (titrant solution, pH, linear range of detectable concentrations, and composition of the background electrolyte) have been established. The electrode characteristics of the new sensor have been studied.*
Key words*: potentiometric titration, silver ions (Ag+), modified carbon composite electrode (CCE).*

Введение

Ионы серебра обладают мощным противомикробным действием и широко используются в медицине (фармацевтические препараты, антисептические покрытия, перевязочные материалы и др.) Внедрение нано-технологий позволяет значительно расширить возможности применения серебра, включая разработку новых антибактериальных покрытий, имплантатов и других медицинских средств.

Контроль за содержанием серебра в различных объектах важен для обеспечения безопасности и эффективности препаратов, так как избыточные количества могут вызывать нежелательные токсические эффекты. Разработка высокочувствительных методик анализа позволяющих проводить определение тяжелых металлов в области низких концентраций является актуальной задачей. Определение содержания ионов серебра в различных объектах, часто проводится с помощью современных физических и физико-химических методов анализа [1–3]. Метод потенциометрии, благодаря широкому диапазону определяемых концентраций, высокой точности и простоте обладает заметными преимуществами. Кроме того, метод не требует дорогостоящего оборудования и обеспечивает точные измерения даже при низких концентрациях определяемых веществ. Разработка и внедрение в серийный анализ новых, высокочувствительных электродных индикаторных систем (сенсоров) позволяет проводить определение в области низких концентраций достаточно селективно и без использования сложной и трудоемкой пробоподготовки объекта исследования.

Новые углеродные композиционные электроды в потенциометрии обеспечивают высокую стабильность, долговечность и возможность многократного использования, что делает их удобными для аналитических измерений [4]. Возможность модификации поверхности данного электрода позволяет существенно улучшить электродные характеристики электрохимического сенсора. В работе изучена возможность модификации углеродного композиционного электрода ионами серебра и условия потенциометрического определения ионов серебра из модельных растворов.

Экспериментальная часть

Модельные растворы серебра в диапазоне концентраций $1 * 10^{-2}$–$1 * 10^{-8}$ М готовили последовательным разбавлением исходного стандартного раствора. Потенциометрические измерения проводили на pH-метре/иономере ИТАН производства ООО НПП «Томьаналит» (г. Томск) в режиме измерения Э.Д.С.

В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод, который соединяли с измерительной ячейкой и индикаторным электродом с помощью ионообменного мостика, помещенного в раствор KNO_3 0,1 М. Модификация поверхности углеродного композитного электрода (УКЭ) проводилась методом инверсионной вольт-амперометрии из раствора, содержащего ионы серебра. Для определения точки эквивалентности, кривые потенциометрического титрования обрабатывали методом фрагментарной линейной аппроксимации с использованием вычислительного алгоритма, разработанного Б.М. Марьяновым [5]

Результаты

Электродные характеристики углеродного композитного электрода модифицированного ионами серебра (УКЭ- Ag) изучены и определены на основе построения зависимости (E-lga Ag^+), представленной на рис. 1. В диапазоне концентраций ионов серебра $1 * 10^{-2}$–$1 * 10^{-8}$ М изучаемый индикаторный электрод обладает лучшими характеристиками в сравнении с альтернативными сенсорами. В качестве альтернативных сенсоров были изучены электродные характеристики: углерод композитного (УКЭ), металлического серебряного (Ag-мет), ионоселективного электрода (ИСЭ- Ag).

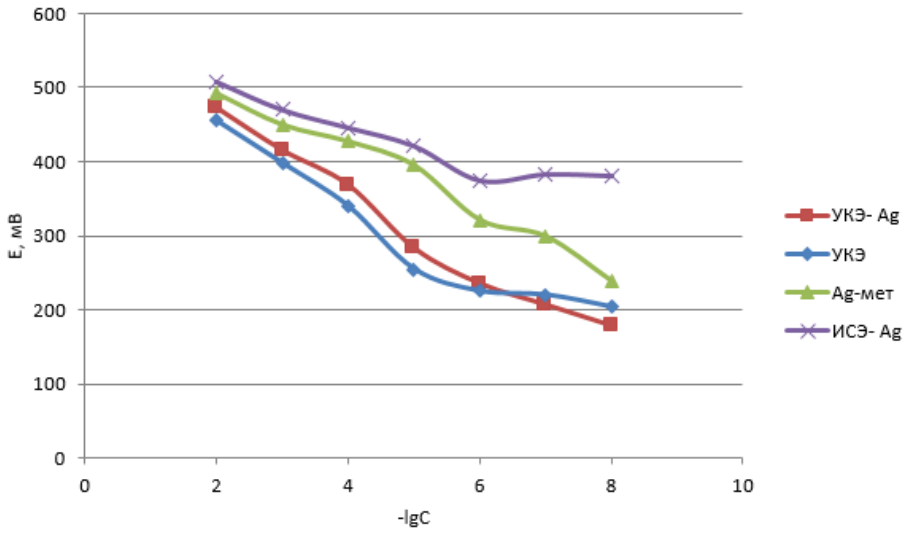


Рис. 1. Зависимость потенциала системы от концентрации раствора Ag^+ для УКЭ-Ag, УКЭ, Ag-мет, ИСЭ-Ag сенсоров

Изучаемый сенсор обладает большей чувствительностью и более широким диапазоном линейности, имеет малое время отклика, при этом обладает близкой к теоретическому значению (59,16 мВ/дек) крутизной электродной функции. Крутизна электродной функции альтернативных электродов, отличается более значимо, что может говорить о погрешности прямых определений с использованием данных электродов. Отклонение от теоретических значений крутизны электродной функции может свидетельствовать о неполной обратимости потенциала в растворах с меняющимися концентрациями потенциалопределяющего иона и деградации поверхности сенсора. Для потенциометрического титрования значение величины электродной функции не является столь значимым. В качестве титранта для определения ионов серебра были изучены растворы хлорида натрия, йодида калия,

диэтилдитиокарбамата натрия (DDTC-Na). Полученные на изучаемом электроде (УКЭ- Ag) кривые осадительного титрования имеют нисходящую форму с одним скачком потенциала в точке эквивалентности. На основании проведенных исследований была выявлена следующая зависимость: при увеличении концентрации определяемых веществ увеличивается величина скачка потенциала, с разбавлением раствора уменьшается величина скачка потенциала индикаторного электрода УКЭ-Ag, что связано с уменьшением чувствительности данного электрода, а, следовательно, росту погрешности определения. Титрование концентрированных растворов серебра затруднено большим количеством образуемого осадка, который адсорбируется на стенках электрохимической ячейки, экранирует поверхность электрода и может приводить к искажению результатов анализа. Сильно разбавленные растворы электролитов обычно титруют в ионных буферных растворах, которые обеспечивают постоянство ионной силы и препятствуют процессу гидролиза на протяжении всего титрования. Добавление фонового электролита способствует стабилизации электродного потенциала индикаторного электрода и приводит к более быстрому достижению равновесия. В качестве фоновых электролитов для стабилизации системы путем связывания введенного серебра в комплексы с целью предотвращения его потерь были исследованы буферные растворы с различным значением pH: 4,01; 6,86; 9,18. Наиболее информативные кривые получены в нейтральной и слабощелочной среде.

Заключение

Проведен сравнительный анализ сенсорных систем для определения серебра методом потенциометрического титрования. Определены основные электродные характеристики электродной функции: 59,16 мВ/дек) нового индикаторного электрода УКЭ-Ag. Изучены оптимальные условия потенциометрического определения ионов серебра (диапазон кислотности среды pH 4–9, состав фоновых электролитов, оптимальный интервал определяемых концентраций серебра $1 * 10^{-3}$–$1 * 10^{-6}$ Погрешность определения ионов серебра в модельных растворах при оптимальных условиях не превышает 0,2 %

Список литературы

1. Kholmogorova A.S., Chernysh M.L., Neudachina L.K., Puzyrev I.S. Method of adsorption-atomic-absorption determination of silver (I) using a modified polysiloxane // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Vol. 152. – P. 104596.

2. Terzioğlu D. Combination of Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry and Dispersive Liquid–Liquid Microextraction for the Trace Determination of Silver in Electroplating Rinse Bath // Analytical Letters. – 2021. – Vol. 54, № 5. – P. 761–771.

3. Wu H., Tong C. Ratiometric fluorometric determination of silver(I) by using blue-emitting silicon- and nitrogen-doped carbon quantum dots and red-emitting N-acetyl-L-cysteine-capped CdTe quantum dots // Microchimica Acta. – 2019. – Vol. 186, № 723.

4. Кузьминская Е.А., Шумар С.В. Исследование использования твердого композитного электрода для потенциометрического определения тяжелых металлов // Многофункциональные химические материалы и технологии-2015. Сборник трудов конференции / под ред. Ю.Г. Слижова. – Томск: Томский государственный университет, 2015. – Т. 3. – С. 226–228.

5. Марьянов Б. М., Зарубин А. Г., Шумар С. В. Определение тяжелых металлов методом потенциометрии // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58, № 4. – С. 342–346.

УДК 666.3.017

Влияние добавки Ni на плотность и твердость керамики на основе W_2B_5, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания

Ху Чуаньнин, О.С. Толкачёв, Д.Е. Деулина
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: chuannin1@tpu.ru

Effect of the Ni additive on the density and hardness of W_2B_5-based ceramics produced by spark plasma sintering

Hu Chuanning, O.S. Tolkachev, D.E. Deulina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: chuannin1@tpu.ru

Abstract. *In this study, the effect of Ni sintering additives on the hardness and relative density of W2B5 ceramics manufactured by spark plasma sintering was investigated.*
Key words*: Sintering Additives, Tungsten Boride, Spark plasma sintering.*

Введение

Соединения вольфрама с бором обладают чрезвычайно высокой твердостью, термостойкостью и устойчивостью к механическим нагрузкам и истиранию. Эти свойства делают этот материал перспективным для изготовления режущего и бурового инструмента, а также создания сверхтвердой керамической брони. Получение высокоплотной керамики на основе боридов вольфрама является сложной задачей, в том числе, из-за высокой температуры спекания и низкого коэффициент самодиффузии [1]. Известно, что использование технологии электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, SPS) позволяет достичь быстрого нагрева (до 3000 °С/мин), что ускоряет спекание, минимизируя рост зерен. С другой стороны, для повышения плотности керамики на основе боридов вольфрама при ЭИПС можно использовать добавки металлов Fe, Co или Ni. Данные добавки при высоких температурах образуют жидкую фазу, которая улучшает диффузию атомов, способствуя уплотнению структуры [2].

Целью работы является исследование влияния добавки Ni на плотность и твердость керамики на основе W_2B_5, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали коммерческий порошок W_2B_5 (FUNCMATER, Китай). Размер частиц порошка, по данным производителя, составляет 10 мкм, а его чистота 99,9 %. В качестве спекающей добавки использовали порошок Ni с размером частиц ~ 50 мкм. Плотность порошка W_2B_5 измеряли методом пикнометрии в дистиллированной воде. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка W_2B_5 проводили на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Подготовку порошковых смесей W_2B_5 + 1-5 мас. % Ni проводили методом мокрого смешивания в изопропиловом спирте в течение 48 часов при помощи шаровой мельницы МЛШ-01 (Промстроймаш, Россия). ЭИПС проводили на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония) при температуре 1800 °С, максимальное давление на момент изотермической выдержки (5 мин.) составило 50 МПа.

В результате ЭИПС были получены цилиндрическое образцы, диаметром 14 мм, толщиной 2–3 мм. Далее была проведена механическая обработка – шлифовка и полировка торцевых поверхностей образцов, для проведения дальнейших исследований.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Обработку полученных дифрактограмм проводили с использованием международной кристаллографической базы «PDF-4» и свободно распространяемого программного обеспечения «PowderCell 2.4». Измерение твердости проводили по методу Виккерса на микротвердомере ПМТ-3М.

Результаты

Измеренная плотность с помощью пикнометра порошка W_2B_5 составляет литературе. W_2B_5 имеет на один атом бора больше, чем WB_2, оба имеют гексагональную структуру ($P6_3/mmc$) и схожие свойства. Потому рентгенограммы этих фаз выглядят практически одинаково (рис. 1). W_2B_5 не всегда удается получить в чистом виде – часто формируются смеси с другими боридами вольфрама (WB, WB_2, WB_4). В случае исследуемого порошка, несколько сниженное значение плотности может быть следствием морфологии частиц или же вызвано наличием фаз, с плотностью более низкой, чем у W_2B_5. Для расчета значения относительной плотности спеченных образцов использовали значение плотности порошка W_2B_5, измеренное с помощью пикнометра.

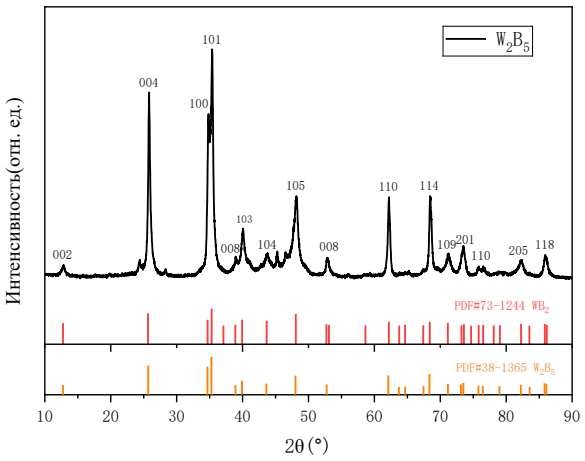


Рис. 1. Рентгенограмма порошка W2B5

Добавка порошка Ni оказалась эффективным способом повышения плотности спекаемой керамики на основе W_2B_5. Наблюдается значительный рост плотности по мере увеличения содержания Ni с 67 ± 4 % до 88 ± 4 % для 0 и 5 мас. % Ni, соответственно. Наиболее эффективной с точки зрения плотности оказалась добавка 5 мас. % Ni.

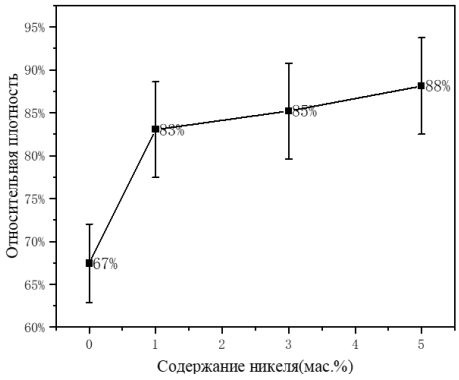


Рис. 2. Относительная плотность спеченных образцов в зависимости от содержания Ni

График, представленный на рис. 3, показывает зависимость твердости по Виккерсу (HV) от содержания никеля (мас. %) в керамике при нагрузке 4,9 N. На графике видно, что с увеличением содержания никеля твердость керамики постепенно снижается. Точки на графике имеют погрешности (вертикальные отрезки), указывающие на разброс значений. Трещины, исходящие из вершин отпечатков, оказались значительно меньше для образцов с добавкой Ni. Таким образом, добавление Ni вводит металлические связи в керамическую матрицу, делая материал менее хрупким, но одновременно и менее твердым.

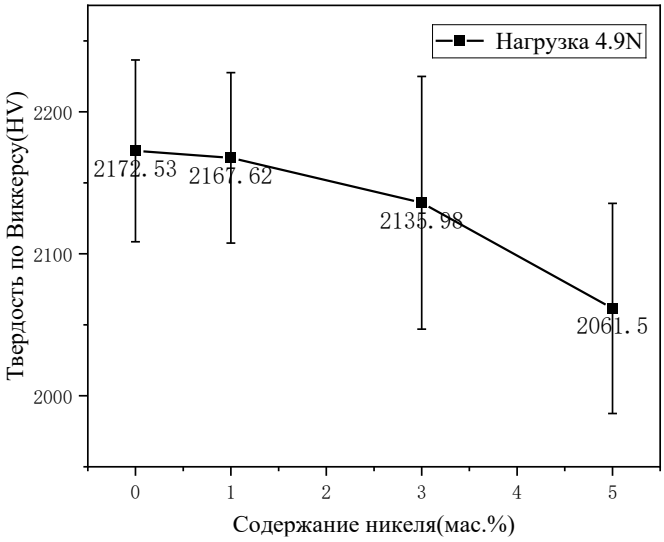


Рис. 3. Твердость спеченных образцов в зависимости от содержания Ni

Заключение

Добавление Ni помогает увеличить плотность керамики на основе W_2B_5. Наиболее эффективной с точки зрения плотности оказалась добавка 5 мас. % Ni. Добавление Ni делает материал менее хрупким, но одновременно и менее твердым.

Работа выполнена при поддержке Госзадания «Наука» № 075-03-2023-105 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Ke M., Xiaozhou C., Tao J., He Y., Xiangxin X. In situ synthesis, mechanical properties, and microstructure of reactively hot pressed WB_4 ceramic with Ni as a sintering additive // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – P. 19442–19450.

2. Xiaozhou C., Chao W., Lihan S., He Y., Xianxin X., Haitao L. Effect of Ni addition on pressureless sintering of tungsten diboride // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. –V. 41. – P. 597–602.

3. The Materials Project. Crystal Structure W_2B_5. – 2025. – URL: https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-570938?formula=W_2B_5.

УДК 546.05

Плазмодинамический синтез оксидов вольфрама в среде углекислого газа

А.И. Циммерман, А.Р. Насырбаев, Д.С. Никитин
Научный руководитель:доцент, к.т.н., И.И. Шаненков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: alextsimmer@yandex.ru

Plasma dynamic synthesis of tungsten oxides in carbon dioxide medium

A.I. Tsimmerman, A.R. Nassyrbayev, D.S. Nikitin
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. I.I. Shanenkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: alextsimmer@yandex.ru

Abstract. *In the present study, we synthesized utrafine tungsten oxide predominantly containing cubic phase (> 90 wt. %) when spraying the high-speed plasma jet in the carbon dioxide medium. Interaction between high-energy plasma and CO_2 medium results in releasing oxygen, which oxidizes tungsten-containing plasma generated by a coaxial magnetoplasma accelerator. The mentioned process provides the formation of ultrafine tungsten oxide powder. X-ray diffractometry analysis allowed determining the dominance of cubic phase in the product structure. The revealed feature of the obtained powder gives a ground to consider the plasma dynamic synthesis as a promising technique for further investigations in W-O system.*
Key words*: Tungsten oxide; thermal plasma spraying; carbon dioxide; ultrafine powder; XRD.*

Введение

Оксиды вольфрама отличаются высокими оптическими и электрическими свойствами, что обуславливает их широкое распространение в приложениях фото- и электрокатализа, детектирования газов, накопления энергии (например, в составе литиевых батарей) [1]. Структуры оксидов вольфрама и, в частности, WO_3 чрезвычайно разнообразны, что связано с широким диапазоном возможных положений элементарных WO_6 октаэдров, благодаря чему могут образовываться триклинная (δ-WO_3), моноклинная (γ-WO_3), орторомбическая (β-WO_3) и тетрагональная (α-WO_3) модификации. При этом, согласно фазовой диаграмме переходов в зависимости от температуры отжига (δ-WO_3 (от –27 до 20 °C) → γ-WO_3 (от 20 до 339 °C) → β-WO_3 (от 339 до 740 °C) → α-WO_3 (от 740 до 1470 °C), самой термодинамически стабильной при комнатной температуре является моноклинная фаза γ-WO_3 [2]. Однако в литературе встречается также упоминание более редкой, кубической модификации c-WO_3, синтез которой затруднен из-за узкого температурного диапазона существования и фазовых превращений в системе W-O при снижении температуры.

Несмотря на имеющиеся в литературе отдельные сообщения о синтезе кубической фазы оксида вольфрама [3–5], все они преимущественно получаются при использовании опасных газов (например, аммиак) или кислот и в процессе ряда сложных термохимических реакций. В данной работе продемонстрирован принципиально новый подход к получению данной фазы, представляющий собой плазмохимическую реакцию взаимодействия импульсной электроразрядной плазмы, распыляемой в среде углекислого газа, с кислородом, высвобождаемым в результате высокоэнергетического разложения CO_2, что позволяет получить на выходе дисперсный продукт с содержанием c-WO_3 более 90 мас. %.

Экспериментальная часть

Для получения кубического карбида вольфрама c-WO_3 использован метод плазмодинамического синтеза, основанный на применении коаксиального магнитоплазменного

ускорителя как генератора низкотемпературной плазмы [6]. При подведении разности потенциалов от емкостного накопителя энергии (зарядное напряжение $U_{зар}$ = 2,5 кВ, емкость C = 14,4 мФ), служащего в качестве источника электропитания, между центральным электродом и электродом-стволом ускорителя возникает дуговой разряд, формирующий плазменный поток. При его ускорении происходит электрическая эрозия электода-ствола, за счет чего в плазму вовлекается вольфрам, как прекурсор плазмохимической реакции. Второй компонент, кислород, поступает в реакционную зону при истечении плазменного потока в камеру-реактор, наполненную углекислым газом (1 атм, комнатная температура), что сопровождается его частичным разложением $CO_2 \rightarrow CO + O_2$. В результате происходит окисление эродированного вольфрама и кристаллизация продукта. Его сбор осуществляется со стенок камеры-реактора через 1 час. В табл. 1 представлены энергетические параметры экспериментальной серии, включая напряжение на дуговой стадии $U_д$, максимальные ток $I_м$ и мощность $P_м$, выделившуюся энергию W, время импульса $t_{имп}$, величину эрозии электродов Δm и массу собранного порошка m.

Таблица 1

Энергетические параметры экспериментальной серии

$U_д$, кВ	$I_м$, кА	$P_м$, кВт	W, кДж	$t_{имп}$, мкс	Δm, г	m, г
0,88	129,60	112,67	24,75	450,4	1,0	1,1

Результаты

Синтезированный продукт исследован современными аналитическими методами, включая рентгеновскую дифрактометрию и сканирующую электронную микроскопию. На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма продукта. Особенность фазового состава продукта состоит в формировании оксидов вольфрама в присутствии чистого вольфрама. В процессе плазменного воздействия жидкофазный вольфрам частично окисляется с образованием кристаллических фаз WO_3, но также остается и в неокисленной форме, причем в виде двух модификаций: устойчивой α-фазы в виде структуры кубической сингонии (ОЦК, пространственная группа Im3m, no. 229, a = 3,1648 Å) и метастабильной β-фазы в виде структуры кубической сингонии (пространственная группа Pm3n, no. 223, a = 5,05 Å). Преимущественно в продукте образуется устойчивая α-модификация (примерно в 2,5 раза больше). В части оксидов в продукте образуется практически однофазный состав, содержащий кубический c-WO_3 (Pm-3m, no. 221, a = 3,8380 Å), количественный выход которого составляет ~ 90 мас. %, также есть следы фазы δ-WO_3. Таким образом, плазменное воздействие в среде CO_2 в системе W-O при отмеченных энергетических параметрах приводит к образованию стехиометрической метастабильной модификации оксида вольфрама. Это, по-видимому, связано с времени высокотемпературного воздействия и последующего сверхбыстрого охлаждения, поскольку c-WO_3 чувствителен к изменениям температуры.

На рис. 2 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии продукта плазмодинамического синтеза.

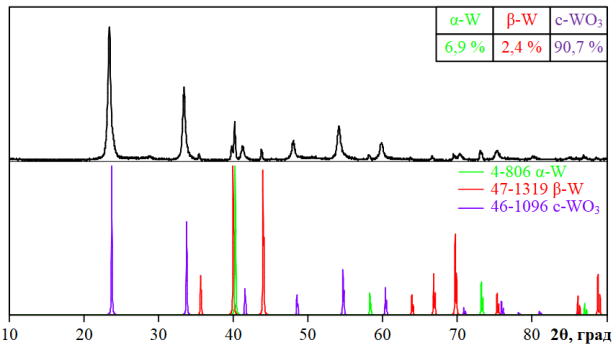


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма продукта плазмодинамического синтеза

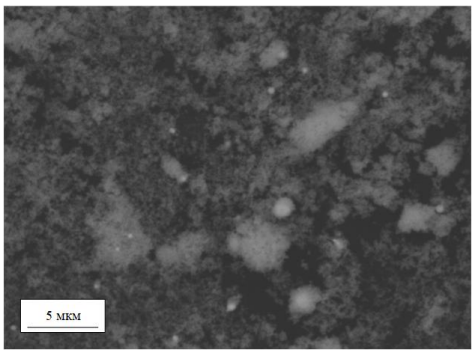


Рис. 2. Микрофотография продукта плазмодинамического синтеза

Представленный микроснимок свидетельствует о высокой дисперсности получаемого продукта: фактически немногочисленное количество частиц выходят за пределы 1 мкм. Остальная часть материала находится в пределах сотен нм.

Заключение

В результате проведенных исследований показана возможность плазмодинамического синтеза оксида вольфрама в среде углекислого газа. При использовании одноимпульсного режима работы коаксиального магнитоплазменного ускорителя зафиксировано разложение CO_2, приводящее к частичному окислению эродированного вольфрама. Согласно данным рентгенофазового анализа, ключевой особенностью получаемого в таких условиях продукта является доминирование кубической фазы c-WO_3 при незначительном присутствии чистой металлической составляющей. Результаты сканирующей электронной микроскопия демонстрируют образование высокодисперсного продукта с размером частиц до сотен нм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 24-79-10113, https://rscf.ru/project/24-79-10113/.

Список литературы

1. Kong Y., Sun H., Zhao X., Gao B., Fan W. Fabrication of hexagonal/cubic tungsten oxide homojunction with improved photocatalytic activity // Applied Catalysis A: General. – 2015. – Vol. 505. – P. 447–455.
2. Mardare C.C., Hassel A.W. Review on the versatility of tungsten oxide coatings // Physica Status Solidi (a). – 2019. – Vol. 216, № 12. – P. 1900047.
3. Siedle A.R., Wood T.E., Brostrom M.L., Koskenmaki D.C., Montez B., Oldfield E. Solid-state polymerization of molecular metal oxide clusters: aluminum 12-tungstophosphate // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – Vol.111, № 5. – P. 1665–1669.
4. Guery C., Choquet C., Dujeancourt F., Tarascon J.M., Lassegues J.C. Infrared and X-ray studies of hydrogen intercalation in different tungsten trioxides and tungsten trioxide hydrates // Journal of Solid State Electrochemistry. – 1997. – Vol. 1. – P. 199–207.
5. Xu Z., Tabata I., Hirogaki K., Hisada K., Wang T., Wang S., Hori T. Preparation of platinum-loaded cubic tungsten oxide: A highly efficient visible light-driven photocatalyst // Materials Letters. – 2011. – Vol. 65, № 9. – P. 1252–1256.
6. Shanenkov I., Nikitin D., Ivashutenko A., Shanenkova Y., Vympina Y., Butenko D., Han W., Sivkov A. Studies on the thermal stability of nanosized powder of WC1-x-based product prepared by plasma dynamic method, compaction feasibility of the powder and preparation of composite with aluminium // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, № 5. – P. 6884–6895.

УДК 675.043.84

Получение карбиамидосодержащих смол пластификацией супрамолекулярными системами

В.С. Черепов, А.Э. Ухов
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: cherepov.viktor@mail.ru

Production of carbamide-containing resisn by plasticization of supramolecular systems

V.S. Cherepov, A.E. Ukhov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: cherepov.viktor@mail.ru

Abstract. *This study investigates the synthesis of glycoluril-melamine-formaldehyde resins (GU-MEFA) through plasticization using cucurbit[6]uril and its supramolecular complex with 1,4-bis(2-hydroxyethyl)piperazine dihydrochloride. The results show that CB[6]@HCl and CB[6]@Pipa*2HCl act as catalysts in polymer resin synthesis, reducing the curing time significantly to 10 minutes. The obtained samples were characterized using FTIR spectroscopy, confirming the presence of cucurbituril in each case.*
Key words: *glycoluril-melamine-formaldehyde resins, plasticization, supramolecular complexes, cucurbituril.*

Введение

Среди множества полимерных материалов особое место в современной науке занимают давно известные смолы, включая фенол-формальдегидную, мочевино-формальдегидную и меламино-формальдегидную. Меламин-формальдегидная смола (МФС) используется как самостоятельно в составе целлюлозосодержащих композитов, так и в сочетании с мочевино-формальдегидной смолой для повышения её прочности и огнестойкости [1]. Одним из перспективных направлений является внедрение супрамолекулярных структур в мочевино-формальдегидные (МФС) и меламино-формальдегидные (МГФС) смолы. Например, использование макроциклических соединений, таких как циклодекстрины или каликсарены, позволяет контролировать выделение формальдегида. Также существуют исследования, показывающие возможность использования в качестве «зеленого» пластификатора оэксиэтилиденифосфоновую кислоту, которая позволяет получать смолы с низким содержанием свободного формальдегида [2, 3]. Получаемые смолы показали высокий уровень гемосовместимости и повышенную антибактериальную активность за счет выделение формальдегида [4]. Существуют исследования о получении супрамолекулярных комплексов на основе кукурбит[6]урила и дигидрохлорида 1,4-бис(2-гидроксиэтил)пиперазина [5], который в свою очередь может служить с одной стороны эффективным источником кислоты для пластификации, а с другой повышать биосовместимость получаемых биоматериалов. Таким образом, целью данной работы является получение гликольурил-меламин-формальдегдных (ГУМЕФА) смол путем пластификации кукурбит[6]урилом и супрамолекулярным комплексом на основе кукурбит[6]урила (CB[6]) и дигидрохлорида 1,4-бис(2-гидроксиэтил)пиперазина (Pipa*2HCl).

Экспериментальная часть

Для исследования процесса отверждения полученной смолы в качестве пластификаторов использовали макроциклические соединения, которые в свою очередь после

перекристаллизации содержали соляную кислоту в связанном виде – CB[5]@HCl, CB[6]@HCl, 1,4-бис(2-гидроксиэтил)пиперазина (CB[6]@Pipa*2HCl). На первом этапе был синтезирован комплекс гликольурила и меламина (ГУ-МЕ). Для этого 0,61 г (0,0043 моль) гликольурила, 2,15 г (0,0171 моль) меламина и 55 мл дистиллированной воды помещают в круглодонную колбу и перемешивают смесь при температуре 90 °С в течение 3 часов. Далее, без предварительного охлаждения, фильтруют раствор через воронку Бюхнера, осадок сушат до постоянной массы. На следующем этапе для получения смолы к 1,4 г. ГУ-МЕ приливают 8,5 мл 36,6 % водного раствора формальдегида (0,1 моль) и добавляют 0,3 мл 25 % водного раствора аммиака (0,0044 моль). Затем при перемешивании в смесь вносят 3,1 г (0,246 моль) меламина, нагревают до 60 °С и перемешивают до полной гомогенизации и растворения всех компонентов. Далее к полученной не отверждённой смоле добавляли 0,5 г. пластификатора и отмеряли время полного затвердевания массы. Полученный эксперимент повторяем используя CB[5]@HCl, CB[6]@HCl, CB[8]@HCl и CB[6]@Pipa*2HCl, а также без добавления пластификатора для выявления времени отверждения без пластификатора.

Результаты

После проведения синтеза сравнили время пластификации полимеров (табл. 1).

Таблица 1

Время пластификации синтезируемых полимеров

Наименование соединений	Время пластификации, мин.
CB[5]@HCl	20
CB[6]@HCl	17
CB[8]@HCl	27
CB[6]@Pipa*2HCl	10
ГУМЭФА	40

Самое быстрое время отверждения у соединения с добавлением CB[6]@Pipa*2HCl, минут. Полученные ГУМЕФА измельчали в мельнице и исследовали с помощью ИК-спектроскопии (рис. 1).

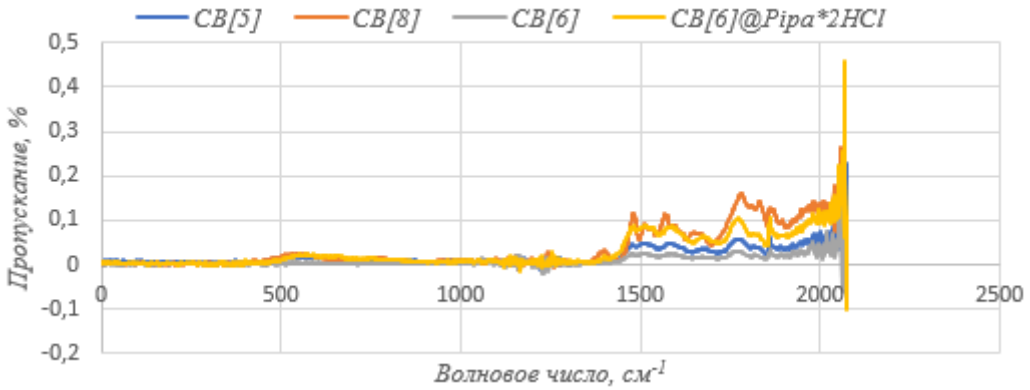


Рис. 1. ИК-спектр синтезируемых полимеров

По результатам ИК-спектроскопии обнаружены характерные полосы поглощения для соединений: CB[5]@HCl, CB[6]@HCl, CB[8]@HCl и CB[6]@Pipa*2HCl. Во всех образцах обнаружены характеристические полосы поглощения (табл. 2).

Таблица 2

Характеристические полосы поглощения синтезируемых полимеров

Характеристическая полоса	CB[5]@HCl ($см^{-1}$)	CB[8]@HCl ($см^{-1}$)	CB[6]@HCl ($см^{-1}$)	CB[6]@Pipa*2HCl ($см^{-1}$)
C=O (карбонильная группа, возможна в кукурбитуриле)	1798	1798	1798	1798
C-H (алкильные группы)	2998	2998	2998	2998
C-N (меламин, гликольурил)	1348	1348	1348	1348

Заключение

Таким образом, в ходе работы был получен ГУМЕФА путем пластификации кукурбит[6]урилом и супрамолекулярным комплексом на основе кукурбит[6]урила (CB[6]) и дигидрохлорида 1,4-бис(2-гидроксиэтил)пиперазина (CB[6]@Pipa*2HCl). Выявлено, что и CB[6]@PiPa*2HCl обладают каталитическим эффектом в реакции получения полимерных смол ГУМЕФА, а наименьшее время пластификации составило 10 минут. Полученные образцы исследовались с помощью ИК-спектроскопии. Показано, что кукурбитурил присутствует в структуре каждого образца.

Список литературы

1. Sopt P., Konnerth J., Gindl-Altmutter W. Katner, W. Moser J., Mitter R., van Herwijnen, H. Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2019. – Vol. 94. – P. 99–131.

2. Kanasheva N., Ukhov A., Malkov V.S., Gubankov A., Sergazina S., Issabayeva M.A., Mashan T., Kolpek A., Ryskaliyeva R., Bakibaev A., et al. The Synthesis of a New Glycoluryl–Melamine–Formaldehyde Polymer under the Action of HEDP and the investigation of he Content of Methylol Groups and Free Formaldehyde // Polymers. – 2024. – Vol. 16, № 2877.

3. Патент № 2822105, МПК C08G 12/26. Полимер на основе гликольурила и меламина и способ его получения / А.А. Бакибаев, А.Э. Ухов, А.Н. Гусляков, А.А. Губанков, В.С. Мальков, А.С. Князев. Заявлено 14.09.2023; Опубл. 01.07.2024, Бюл. № 19. – 5 с.

4. Федоришин Д.А., Ухов А.Э., Канашева Н.К., Мальков В.С., Бакибаев А.А. Оценка гемосовместимости и антимикробной активности гликольурил-меламин-формальдегидной смолы, пластифицированной ОЭДФ // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2024. – № 34. – С. 224–236.

5. Burkhanbayeva T., Guslyakov A.N., Tarikhov F.F., Pavlov D.I., Bakibaev A.A., Potapov A.S., Yanovsky V.A., Malkov, V.S. Синтез и исследование нового супрамолекулярного комплекса «хозяин– гость» на основе кукурбит[6]урила и дигидрохлорида 1,4-бис(2-гидроксиэтил)пиперазина // Journal of Saudi Chemical Society. – 2024. – V. 28. – P. 101819.

УДК 54.056

Preparation of chitosan-based nanoparticles for targeted delivery of protein molecules and study of physicochemical properties

E.E. Chernikova[1], A. Brussevich[2], D. Wang[1]
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. S.A. Ulasevich[2]
[1] Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634045
[2] ITMO University, Russia, St. Petersburg, Kronverksky av., 49, 197101
E-mail: abby.wase@mail.ru

Abstract. *In this work, nanoparticles based on chitosan cross-linked with glutaraldehyde by aldol condensation mechanism were prepared by ionotropic gelation method. Bovine serum albumin (BSA) was used as a model protein molecule and introduced into the chitosan matrix by encapsulation and chemisorption techniques. The qualitative composition, stability and average particle size of the materials were studied by IR spectroscopy and electrophoretic light scattering method respectively.*

Key words*: chitosan, nanoparticles, glutaraldehyde, aldol condensation, IR spectroscopy.*

Introduction

Research on the proteins delivery system based on chitosan is a promising branch in modern biomedical engineering. Chitosan, as a kind of natural polysaccharide, has been widely used in drug delivery system due to good biocompatibility, biodegradability and non-toxicity. According to statistics, the application research of chitosan in the field of drug delivery has increased nearly three times in the past decade, showing its great potential and application value in this field. In addition, protein is an important part of the delivery system, and its combination with chitosan can not only improve the targeting and stability of the drug, but also optimize the therapeutic effect by regulating the release rate. For example, through covalent binding of chitosan to specific proteins, targeted therapeutic drugs for specific diseases such as cancer can be designed to improve efficacy and reduce side effects [1].

In the development of these kinds of materials, the selection and functionalization of proteins are a crucial step. Proteins are selected as active components in drug delivery systems based on their biocompatibility, stability, and ability to interact with target drugs. For example, bovine serum albumin (BSA) is often chosen as a drug carrier due to its excellent biocompatibility and stability. During functionalization, chemical modification techniques such as acylation, sulfonation, or glycosylation can enhance protein targeting or prolong their *in vivo* circulation. For example, by binding chitosan to albumin, a new type of polymer can be formed that not only retains the pH sensitivity of chitosan but also enhances the stability and targeting of albumin. In the construction of drug delivery systems, the stability analysis of these compositions is particularly important, because it is directly related to the drug release rate and bioavailability [2].

The aim of this research was to obtain chitosan-based nanoparticles by ionotropic gelation with encapsulated and chemisorbed BSA, to study the qualitative composition of the obtained materials by IR spectroscopy, and to evaluate the stability and average particle size by electrophoretic light scattering method.

Experimental part

The following reagents were used in the course of synthesis: low molecular weight chitosan ($[C_{12}H_{22}O_8N_2]n$), calcium chloride ($CaCl_2$), sodium hydrophosphate ($Na_2HPO_4 * 12H_2O$), sodium hydroxide (NaOH), glutaraldehyde ($C_5H_8O_2$), bovine serum albumin (69 kDa), distilled water.

In this work, we used our previously developed technique for particle preparation. In brief, the first step of the synthesis was the preparation of a 10 % $Na_2HPO_4 * 12H_2O$ solution and 0.5 % solution of low molecular weight chitosan in 0.5 % aqueous acetic acid solution. Then the obtained

solution was introduced through a separating funnel into the $Na_2HPO_4 * 12H_2O$ solution slowly dropwise with constant stirring. After mixing, the prepared solution was raised to pH = 10 with aqueous NaOH solution and stirred for 20 minutes on a magnetic stirrer [3].

Activation and cross-linking of intermolecular segments of chitosan was carried out by aldol condensation method using glutaraldehyde. Thus, 2 mL of an aqueous solution of glutaraldehyde was added to an alkalinized solution of chitosan, and the resulting solution was stirred for 1 hour. The colloidal solution was washed 4 times with distilled water and filtered on a vacuum unit.

BSA encapsulation was achieved by adding 7.5% BSA during the initial synthesis step. Chemisorption was carried out by soaking the prepared cross-linked nanoparticles in BSA solution for 24 hours.

Results

Fig. 1 shows the IR spectra of the chitosan particles. The first at 1636 cm^{-1} can be attributed to an imine bond (N = C) and the second at 1559 cm^{-1} is associated with an ethylenic bond (C = C). On the other hand, there is no evidence of the characteristic band related to free aldehydic group near 1720 cm^{-1}, which indicates the completeness of aldol condensation and formation of Shiff base. Additional evidence of a Schiff base adduct is supported by the new band at 1438 cm^{-1}. This vibrational band is analogous to the deformation of the C-H band observed for aldehydes; however, the signature is for a Schiff base adduct.

Thus, vibrations of the hydroxyl group (3414 cm^{-1}), free amino group (1636 cm^{-1}), tertiary hydrocarbon bond (1618 cm^{-1}) were detected for chitosan, the triplet of the bound methyl group (1438 cm^{-1}, 1362 cm^{-1} and 1312 cm^{-1}), and the triplet of the cyclic backbone consisting of carbonyl (1151 cm^{-1}), nitrile (1062 cm^{-1}) groups and carbon σ-bond (1028 cm^{-1}).

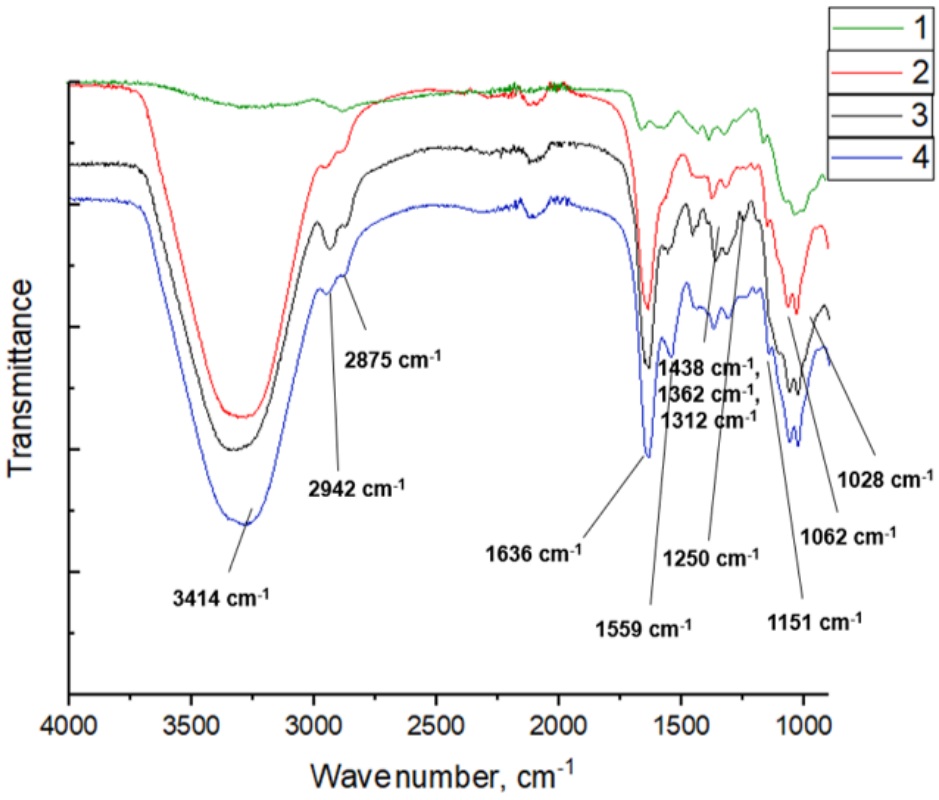


Fig. 1. IR spectra of particles. 1 – chitosan, 2 – chitosan nanoparticles, 3 – chitosan nanoparticles with encapsulated BSA, 4 - chitosan nanoparticles with chemisorbed BSA

The stability and average size were determined for the obtained nanoparticles. The results are presented in Table 1.

Table 1

Determination of ζ-potential and average nanoparticle size

Type of nanoparticle	ζ-potential, mV	Average size, nm
Chitosan	45.2 ± 1.1	128 ± 1.1
Chitosan + encapsulated BSA	40.3 ± 0.9	135 ± 1.5
Chitosan + chemosorbed BSA	37.8 ± 0.6	108 ± 0.8

Conclusion

In this study, chitosan-based nanoparticles with encapsulated and chemisorbed BSA were prepared. Analysis of IR spectra showed the completeness of aldol condensation. The incorporation of BSA contributes to a decrease in the stability and average particle size, which may lead to applicability of such materials for the delivery of proteins/drugs with an explosive release pattern.

This study is supported by the State assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. FSWM-2025-0013).

References

1. Seghir B.B., Henhamza M.E.H. Preparation, optimization and characterization of chitosan polymer from shrimp shells // Journal of Food Measurement and Characterization. – 2017. – V. 11. – P.1–11.

2. Aghbashlo M., Amiri H., Basri S.M.M., Rastegari H. Tuning chitosan's chemical structure for enhanced biological functions // Trends in Biotechnology. – 2022. – V. 41. – P. 1137–1147.

3. Chernikova E.E., Zagvozkin M.D., Kurzina I.A., Brusevich A. Poluchenie i issledovanie pH-chuvstvitel'nyh system dostavki incapsulirovannyh belkovyh molekul na osnove hitozana [Preparation and study of pH-sensitive delivery systems for encapsulated protein molecules based on chitosan] // Tomsk State University Journal of Chemistry. – 2024. – V. 36. – P. 126–138.

УДК 665.753.4

Депрессорный эффект различных нефтяных смол

С.Е. Шафер, А.В. Макаркина, И.А. Абашин
Научный руководитель: доцент, к.т.н. М.В. Киргина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mkirgina@tpu.ru

Depressant effect of different oil resins

S.E. Shafer, A.V. Makarkina, I.A. Abashin
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. M.V. Kirgina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mkirgina@tpu.ru

Abstract. *In this paper, a comparison of the depressant effects of resins extracted from fuel oil and crude oil is carried out. The objects of comparison in the paper are represented by a sample of commercial diesel fuel and its mixtures with additional concentrations (0.0025 and 0.0500 wt. %) of oil benzene resins. The subject of the comparison is the depressant effect of resins, expressed in the influence on the low-temperature properties of diesel fuel. As a result of the work, it was established that the depressant effect of oil resins extracted from fuel oil in relation to diesel fuel pour point is stronger than effect of oil resins extracted from crude oil. This difference in the depressant effect can be explain by the difference in the molecular weight of the oil resins.*
Key words*: diesel fuel, oil resins, depressant effect, molecular weight.*

Введение

В соответствии с данными [1], в период с 2017 по 2024 гг. наблюдался рост объемов производства и потребления дизельного топлива (ДТ). Наряду с этим, потребность в повышении объемов производства низкозастывающих ДТ для регионов с холодным климатом все еще актуальна. Наиболее эффективным, с экономической и технологической точки зрения, способом получения низкозастывающего ДТ является использование депрессорных присадок (депрессоров).

Тем не менее, применение депрессорных присадок в некоторых случаях не обеспечивает достижения необходимых низкотемпературных свойств ДТ. Содержание нефтяных смол в нефти и нефтепродуктах влияет на их поведение в условиях низких температур, поскольку они обладают депрессорным эффектом [2]. Их присутствие в составе нефти оказывает влияние на процессы кристаллообразования н-парафинов. Характер влияния выражен не только диспергирующим эффектом, но и глубокими изменениями формы и структуры самих кристаллов [3]. Вследствие этого их добавление в состав ДТ, способно улучшить его низкотемпературные свойства.

Наличие длинных алкильных цепей в молекулах смол позволяет образовывать с парафинами сокристаллы. Полициклическая полярная часть молекул ориентируется наружу, чем затрудняет доступ н-парафиновых молекул к поверхности кристаллов и останавливает дальнейший рост. Наличие таких смол приводит к образованию мелких кристаллов неправильной формы [3].

Однако молекулы смол, в составе которых нет длинных алкильных цепей, не способны образовывать с н-парафинами смешанные кристаллы. При этом они обладают некоторой поверхностной активностью, за счет которой адсорбируются на поверхности кристаллов твердых углеводородов. Результатом адсорбции таких смол на поверхности кристаллов является поверхностное перенапряжение, усиливающиеся в связи с одномерным ростом и сжатием кристаллов из-за снижения температуры, что приводит к деформации поверхности

кристаллов ввиду смещения слоев. Активные участки, образованные в результате деформаций, не блокированные в момент образования смолами, выполняют роль новых центров кристаллизации [3].

Целью работы является сравнение депрессорных эффектов нефтяных смол, полученных из различного сырья.

Экспериментальная часть

В работе производилось определение низкотемпературных свойств образца товарного ДТ, его смесей с добавочными концентрациями нефтяных бензольных смол, выделенных из мазута и нефти (БМ и БН). Смолы были добавлены в концентрациях 0,0025 и 0,0500 % мас.

Выделение нефтяных смол проводилось согласно методике, представленной в [4]. Смеси были приготовлены путем ввода смол в 100 мл ДТ при температуре 80 °С.

Низкотемпературные свойства, такие как, температура помутнения (Тп), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания (Тз) определялись по методикам, представленным в [5–7].

Результаты

Результаты определения низкотемпературных свойств представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Низкотемпературные свойства ДТ и их изменение при добавлении БН

Концентрация БН, % мас.	Тп	Δ Тп	ПТФ	Δ ПТФ	Тз	Δ Тз
	°С					
0,0000	-14		-20		-25	
0,0025	-14	0	-20	0	-27	-2
0,0500	-14	0	-29	-9	-34	-9

Таблица 2

Низкотемпературные свойства ДТ и их изменение при добавлении БМ

Концентрация БМ, % мас.	Тп	Δ Тп	ПТФ	Δ ПТФ	Тз	Δ Тз
	°С					
0,0000	-14		-20		-25	
0,0025	-14	0	-20	0	-29	-4
0,0500	-14	0	-30	-10	-38	-13

Согласно данным, приведенным в таблицах 1 и 2, добавление БМ и БН в исследуемых концентрациях не влияет на Тп. Также добавление нефтяных смол в концентрации 0,0025 % мас. не приводит к изменению ПТФ, однако увеличение концентрации смол БМ и БН до 0,0500 % мас. приводит к снижению ПТФ на 9 и 10 °С соответственно. При этом добавление нефтяных смол в обеих исследуемых концентрациях способствует снижению Тз. Наибольшие эффекты достигаются при добавлении БМ и БН в концентрации 0,0500 % мас.; депрессия Тз при этом составляет 9 и 13 °С соответственно. В результате ввода нефтяных смол в концентрации 0,0500 % мас. климатическая марка ДТ изменилась с Е (межсезонное) на З (зимнее) [8].

Механизм депрессорного эффекта нефтяных смол может проявляться в их адсорбции на поверхности начальных центров кристаллизации н-парафинов, вызывающей деформацию поверхности кристалла. Данная деформация приводит к образованию новых начальных центров кристаллизации в виде неблокированных молекулами смол участков начальных кристаллов, обладающих меньшей поверхностной активностью.

Согласно вышеописанному механизму, добавление нефтяных смол в концентрации 0,0025 % мас. недостаточно для образования менее активных начальных центров

кристаллизации в количестве, обеспечивающем замедление процессов сокристаллизации и образования парафинового каркаса. Однако даже такое количество адсорбированных смол препятствует процессу упрочнения парафинового каркаса вследствие уменьшения поверхностной активности кристаллов и обеспечению пространственных затруднений при агрегации кристаллов (улучшение Тз). Увеличение концентрации нефтяных смол до 0,0500 % мас. замедляет процессы образования и упрочнения парафинового каркаса (улучшение ПТФ и Тз).

Различие в степени замедления упрочнения парафинового каркаса, проявляющееся в различном уменьшении Тз, при добавлении нефтяных смол БН и БМ может объясняться разницей в их молекулярной массе. Мазут, являясь остатком атмосферной перегонки, содержит в своем составе более тяжелые смолы, чем те, что содержатся нефти, поскольку смолы в нефти распределены по ее фракциям, в том числе и по светлым.

Большая молекулярная масса смол указывает на бо́льший размер их молекул, в результате чего при адсорбции они сильнее влияют на пространственные затруднения в процессе агрегации кристаллов. Вследствие этого при добавлении нефтяных смол БМ Тз снижается сильнее, чем при добавлении нефтяных смол БН.

Заключение

В результате выполнения работы было установлено, что депрессорный эффект нефтяных смол, выделенных из мазута, в отношении Тз ДТ сильнее, чем нефтяных смол, выделенных из нефти. Данное различие в депрессорном эффекте объясняется разницей в молекулярной массе смол.

Список литературы

1. Министерство энергетики РФ. – Текст: электронный. – URL: https://minenergo.gov.ru (дата обращения: 15.03.2025).

2. Шафер С.Е., Титаева А.М., Ефанова А.О., Морозова Я.П., Киргина М.В. Повышение эффективности действия депрессорных присадок добавлением нефтяных смол // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2023. – № 10. – С. 29–33.

3. Волкова Г.И., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Березина Е.М. Подготовка и транспорт проблемных нефтей : монография. – Томск: ТГУ, 2015. – 134 с.

4. ГОСТ 11858-66 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ». – Текст: электронный. – URL: https://docs.cntd.ru/document/822914389 (дата обращения: 15.03.2025).

5. ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации». – Текст: электронный. – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200007918 (дата обращения: 15.03.2025).

6. ГОСТ EN 116-2013 «Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости». – Текст: электронный. – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200107899 (дата обращения: 15.03.2025).

7. ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания». – Текст: электронный. – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200005428 (дата обращения: 15.03.2025).

8. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия (Переиздание)». – Текст: электронный. – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200107826 (дата обращения: 15.03.2025).

УДК 666.3.046.44:535.345.1

Применение комплексного критерия для оценки качества армированной прозрачной керамики $MgAl_2O_4$

И.Н. Шевченко, В.Д. Пайгин, Д.Е. Деулина
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ins16@tpu.ru

Application of a complex criterion for assessing the quality of reinforced transparent ceramics $MgAl_2O_4$

I.N. Shevchenko, V.D. Paygin, D.E. Deulina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ins16@tpu.ru

Abstract. *In this study, the optical characteristics of transparent ceramics based on $MgAl_2O_4$ reinforced with Al_2O_3 nanofibers were investigated. A comprehensive quality criterion was used to evaluate the properties of reinforced ceramics. The maximum value of the comprehensive quality criterion corresponded to samples with the highest transmittance. Among the obtained transparent reinforced ceramics, the highest transmittance (52 % at a wavelength of 600 nm) was demonstrated by the sample containing 0.1 vol. % Al_2O_3 nanofibers.*
Key words*: transparent ceramic, optical properties, $MgAl_2O_4$.*

Введение

Прозрачная керамика находится в центре внимания многих исследователей в течение последние десятилетий, поскольку является перспективной заменой для монокристаллов и стёкол. Основной интерес, вызываемый данным материалом, обусловлен высоким потенциалом использования изделий керамических составов, как в гражданском приборостроении, так и в качестве активных и пассивных оптических элементов [1]. Для этих целей алюмомагниевая шпинель ($MgAl_2O_4$; АМШ), зарекомендовала себя в качестве крайне перспективного материала, благодаря своим выдающимся свойствам: высокой прозрачности в видимом и инфракрасном диапазонах и хорошими механическим свойствам (твердостью, трещиностойкостью и прочностью) [2].

В настоящее время для изготовления прозрачной керамики на основе АМШ существует ряд традиционных методов: холодное прессование, горячее, в том числе изостатическое прессование и электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) [3].

Улучшения прочностных свойств прозрачной керамики на основе АМШ реализуются двумя разными подходами. В первом случае исследователи предлагают формирование дополнительного слоя оксида алюминия на поверхности АМШ-керамики в процессе спекания [4, 5]. Другой метод предлагает введение добавки упрочняющих (армирующих) частиц или волокон в исходные порошковые смеси [6, 7]. Оба данных метода показали свою эффективность в улучшении механических свойств, однако использование дополнительных компонентов в составе керамического материала приводит к формированию новых границ раздела и может негативно сказаться на оптических свойствах готового продукта.

Таким образом, в рамках данной работы была поставлена цель – с помощью комплексного критерия качества провести оценку свойств армированной нановолокнами (НВ) Al_2O_3 прозрачной керамики $MgAl_2O_4$ полученной методом ЭИПС.

Экспериментальная часть

Для синтеза прозрачных армированных керамик использовали коммерческий нанопорошок АМШ (Baikowski, Франция) и коммерческие нановолокна Al_2O_3 (Sigma-Aldrich, США). Порошковые смеси готовили путем смешивания в изопропиловом спирте с использованием шаровой мельницы и мелящих тел из диоксида циркоий. Полученную суспензию сушили до полного испарения влаги. Консолидацию прозрачных керамик состава АМШ: x масс. % Al_2O_3 (где x = 0–10) проводили методом ЭИПС на установке SPS-515S (SPS SYNTEX INC, Япония). Процесс спекания проводили в вакууме (10^{-3} Па) с температурой до 1400 °C под давлением.

В качестве критериев оптимизации оптических и прочностных свойств прозрачной керамики на основе АМШ использовали постоянные коэффициенты аппроксимации показателя ослабления μ для текущего значения длины волны λ излучения, проходящего через прозрачную керамику [8]. Показатель ослабления μ для рассеивающих сред определялся, как D/h и приравнивался к соотношению, предложенному в работе [9]:

$$\mu = \frac{D}{h} \equiv \frac{1}{k \cdot ln\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) + h_{0.1}},$$

где D – оптическая плотность; h – толщина материала; k – коэффициент, характеризующий интенсивность нарастания светопропускания с увеличением длины волны λ; $h_{0.1}$ – коэффициент, характеризующий толщину материала, на которой поток проходящего излучения с заданной (600 нм) длиной волны λ_i падает в 10 раз.

Результаты

На рис. 1 представлены спектры прямого пропускания образцов армированной прозрачной керамики на основе $MgAl_2O_4$ в диапазоне длин волн от 200 до 7800 нм.

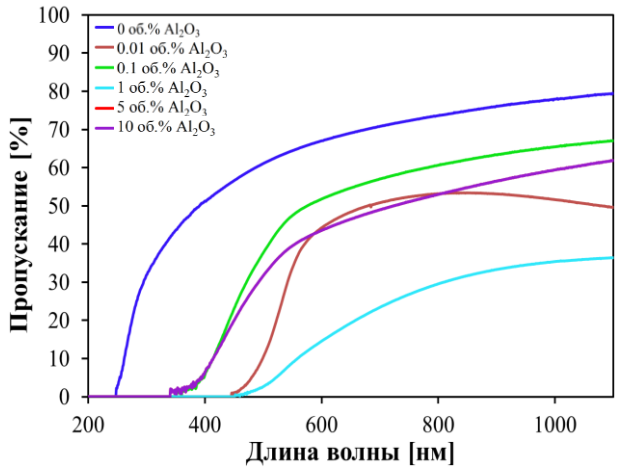


Рис. 1. Результаты исследования пропускания образцов АМШ-керамики: (а) видимый, (б) ИК-спектр

Левая граница пропускания АМШ-керамики лежит в области 250 нм. Пропускание образцов в ультрафиолетовой области достигает 51 %, в видимой области пропускание достигает 71 %, в ближней ИК-области (в диапазоне длин волн от 700 до 1100 нм) достигает 79 %. Армирование прозрачной керамики нановолокнами Al_2O_3 в количестве от 0,01 до 10 об. % приводит к смещению границы пропускания в область 360-460 нм и понижению пропускания в ультрафиолетовой области до 0–6 %, в видимой области до 23–57 %, в ближней ИК-области (в диапазоне длин волн от 700 до 1100 нм) до 36–67 %.

Видно, что максимальное значение комплексного критерия качества соответствует образцам с наибольшим пропусканием (табл. 1). Среди полученных прозрачных армированных

керамик наибольшее пропускание (52 % на длине волны 600 нм) демонстрирует образец, содержащий 0,1 об. % НВ Al_2O_3. Величина комплексного критерия качества составляет 7,90 мм^2.

Таблица 1

Оптические характеристики и комплексный критерий качества образцов прозрачной керамики на основе $MgAl_2O_4$, армированной нановолокнами Al_2O_3

Al_2O_3, об. %	T_λ=600, %	k, мм	$h_{0.1}$, мм	$k \cdot h_{0.1}$, мм2
0	67	5,59	4,41	24,63
0,01	44	2,60	2,45	6,37
0,1	52	3,37	2,34	7,90
1	15	1,26	0,91	1,15
5	44	2,97	1,93	4,57
10	26	0,97	1,26	1,22

Заключение

Применение комплексного критерия оценки качества армированной прозрачной керамики $MgAl_2O_4$ позволяет характеризовать образцы с лучшими оптическими свойствами. Произведение коэффициентов ($k \cdot h_{0.1}$) является комплексным критерием качества, который позволяет количественно охарактеризовать спектр пропускания образцов оптически прозрачных керамик.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-73-01241 на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Akinribide O.J., Mekgwe G.N., Akinwamide S.O., Gamaoun F., Abeykoon C., Johnson O.T., Olubambi P.A. A review on optical properties and application of transparent ceramics // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Vol. 21. – P. 712–738.

2. Benitez T., Gómez S.Y., Oliveira A.P.D, Travitzky N., Hotza D. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, № 16. – P. 13031–13046.

3. Shi Z., Zhao Q., Guo B., Ji T., Wang H. A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel (MgAl2O4): Sintering techniques, material properties and machinability // Materials & Design. – 2020. – Vol. 193. – P. 108858

4. Liu L., Morita K. Effect of sintering conditions on optical and mechanical properties of $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ laminated transparent composite fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42, № 5. – P. 2487–2495.

5. Liu L., Morita K. Fabrication of $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ laminated transparent composite by spark-plasma-sintering (SPS) processing // Scripta Materialia. – 2021. – Vol. 205. – P. 114205.

6. Paygin V.D., Shevchenko I.N., Deulina D.E., Dvilis E.S., Khasanov O.L., Stepanov S.A., Valiev D.T. Transparent magnesium aluminate spinel ceramics reinforced by alumina nanofibers // Russian Physics Journal. – 2024. – V. 67, № 9. – P. 1456–1462.

7. Nassajpour-Esfahani A.H., Emadi R., Alhaji A., Bahrami A., Haftbaradaran-Esfahani M.R. Towards high strength $MgAl_2O_4/Si_3N_4$ transparent nanocomposite, using spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 830. – P. 154588.

8. Пайгин В.Д. Разработка технологии оптически прозрачных керамических материалов на основе диоксида циркония и оксидных соединений алюминия методом электроимпульсного плазменного спекания: дис. … канд. техн. наук : 2.6.14 : защищена 22.11.22. – Томск, 2022. – 201 с.

9. Paygin V., Stepanov S., Dvilis E., Khasanov O., Alishin T., Valiev D. Effect of technological parameters on optical and mechanical properties of spark plasma sintered transparent YSZ ceramics // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, № 8. – P. 11169-11175.

УДК 542.65:66.093:661.887

Получение висмута субнитрата фармакопейного

О.Д. Шеина[1], А.С. Даминов[2]
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Ю.М. Юхин
[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, у. Кутателадзе, 18, 630090
[2]ООО «Завод редких металлов»,
Россия, Новосибирская обл., р.п. Кольцово, ш. Векторное, зд. 24, 630559
E-mail: lesschein@yandex.ru

Production of pharmacopoeial bismuth subnitrate

O.D. Sheina[1], A.S. Daminov[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Y. M. Yukhin
[1]Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS, Russia, Novosibirsk, Kutateladze, str., 24, 630559
[2]OOO Rare Metals Plant, Russia, Novosibirsk region, Koltsovo village, Vector, 24, 630559
E-mail: lesschein@yandex.ru

Abstract. *The dissolution of metallic bismuth in the presence of ammonium nitrate makes it possible to eliminate the release of nitrogen oxides into the gas phase, reduce nitric acid consumption and obtain solutions of bismuth nitrate with a higher bismuth concentration. It has been shown that processing of bismuth-containing nitric acid solution by sequential hydrolysis by adding an aqueous solution of ammonia until mixture pH is 1,0 can be used to obtain pharmacopoeial bismuth subnitrate. It was found that separate precipitation of bismuth and impurity metals with the direction of the bismuth-containing precipitate and ammonium nitrate solution to the stage of dissolution of metallic bismuth allows the use of bismuth and ammonium nitrate solution in the production of pharmacopoeial bismuth subnitrate.*
Key words*: pharmacopoeial bismuth subnitrate, nitric acid, hydrolytic precipitation.*

Введение

Висмут субнитрат используется в качестве вяжущего, обволакивающего и антацидного средства [1, 2]. Получают висмут субнитрат (азотнокислый основной) обычно из металла марки Ви1 (содержащего не менее 98,0 % Bi) путем растворения его гранул в азотной кислоте с концентрацией 7−9 моль/л. При этом на стадии получения раствора порядка 50 % азотной кислоты выделяется в газовую фазу в виде токсичных оксидов азота, а процесс растворения может быть описан следующим уравнением [3, 4]:

$$Bi + 6HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O \quad (1)$$

Известно [5], что взаимодействие оксидов азота с растворами нитрата аммония в азотной кислоте протекает с дефиксацией связанного азота по реакции:

$$2NO_2 + NH_4NO_3 \rightarrow 2HNO_3 + N_2\uparrow + H_2O \quad (2)$$

В связи с этим появляется возможность устранять выделение в газовую фазу токсичных оксидов азота в результате растворения металлического висмута в азотной кислоте в присутствии нитрата аммония по реакции:

$$10Bi + 28HNO_3 + 20NH_4NO_3 \rightarrow 10Bi(NO_3)_3 + 19N_2\uparrow + 54H_2O \quad (3)$$

Гидролитическую очистку висмута от примесных металлов предложено осуществлять на стадии осаждения висмута из азотнокислого раствора в виде основного нитрата постепенным добавлением водного раствора аммиака при сохранении pH раствора в области 1,5−2,0 согласно уравнению [4]:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiONO_3\downarrow + 2HNO_3 \quad (4)$$

При этом также отмечено, что эффективная очистка висмута от примесных металлов может быть достигнута в результате добавления насыщенного отфильтрованного раствора нитрата висмута в 5%-й азотной кислоте в кипящую воду.

В настоящей работе определены условия экологически чистого растворения металлического висмута в азотной кислоте в присутствии нитрата аммония, а также эффективной очистки полученного азотнокислого раствора от металлов примесей в результате осаждения висмута в виде азотнокислого основного.

Экспериментальная часть

В работе использовали азотную кислоту, аммиак водный, аммоний углекислый кислый квалификации «хч», а также металлический висмут марки Ви1 ТОО «Казцинк» (г. Усть-Каменогорск), содержащий (в %): 98,1 висмута; 1,2 свинца; $1{,}4\cdot10^{-4}$ цинка; $2{,}8\cdot10^{-3}$ железа; $8{,}2\cdot10^{-4}$ сурьмы; $1{,}2\cdot10^{-3}$ меди; $1{,}2\cdot10^{-1}$ серебра; менее $1\cdot10^{-4}$ мышьяка; $1\cdot10^{-5}$ кадмия и менее $1\cdot10^{-4}$ теллура. Исходные висмутсодержащие растворы получали растворением 1,0 кг гранул металлического висмута в 2,2 л азотной кислоты с концентрацией 7,15 моль/л, содержащей 940 г нитрата аммония при перемешивании и температуре (70 ± 5) °С в фарфоровом стакане емкостью 3,0 л.

Определение содержания оксидов азота проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией на приборе Agilent 7000B GC/MS. Концентрацию висмута в растворе и его содержание в твердых продуктах реакции определяли титрованием раствора комплексона (III) с использованием в качестве индикатора ксиленолового оранжевого. Металлический висмут и его соединения предварительно растворяли в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л. Содержание микроколичеств висмута и примесных металлов определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Varian AA 280FS (Австралия). Концентрацию свободной азотной кислоты в растворах определяли методом кислотно-основного титрования после предварительного маскирования висмута комплексоном III. Значения pH растворов измеряли на pH-метре ОР-264/1 (Венгрия) со стеклянным электродом.

Результаты

В таблице приведены данные по растворению в азотной кислоте металлического висмута, а также по его растворению в присутствии нитрата аммония. Из таблицы видно, что при растворении висмута могут быть получены растворы, содержащие 372–413 г/л висмута, но содержание оксидов азота в газовой фазе составляет при этом 66–69 %. Растворение висмута в азотной кислоте в присутствии нитрата аммония при молярном отношении нитрата аммония к висмуту, равном 1,5–3,5, позволяет получать растворы, содержащие 415–447 г/л висмута и устранить выделение в газовую фазу оксидов азота.

Таблица 1

Растворение металлического висмута марки Ви1 (98,1 % Bi) в азотной кислоте (14,3 моль/л) при температуре (65±5) °С в течение 4 ч

№ п/п	Условия растворения						Полученный раствор				
	V_{H_2O}, мл	V_{HNO_3}, мл	HNO_3 исх., моль/л	Bi, г	NH_4NO_3, г	$\frac{NH_4NO_3}{Bi}$	NO_2, %	V, мл	Bi, г/л	HNO_3 равн., моль/л	R, %
1	130	70	5,0	70	–	–	–	185	238	0,83	64,1
2	115	85	6,1	70	–	–	48,8	183	329	0,85	87,7
3	100	100	7,15	80	–	–	66,0	183	372	0,92	86,7
4	85	115	8,2	90	–	–	69,2	182	413	1,04	85,1
5	100	100	7,15	90	25	0,74	2,8	186	397	0,85	83,6
6	100	100	7,15	90	50	1,48	0,02	199	413	0,62	93,1
7	100	100	7,15	90	70	2,07	0,01	205	415	0,62	96,4
8	100	100	7,15	90	100	2,96	<0,01	215	447	0,60	98,0
9	100	100	7,15	90	120	3,55	<0,01	220	441	0,60	98,8

Гидролитическую переработку полученного висмутсодержащего азотнокислого раствора проводили добавлением данного раствора в нагретую до 60 ºС воду при объемном отношении воды и висмутсодержащего раствора 9:1 с последующим доведением pH смеси водным раствором аммиака до 1,0, а промывку осадка проводили водой при температуре 25 ºС [6]. Последовательный гидролиз висмута водой и раствором аммиака при pH 1 позволяет эффективно отделять висмут от примесных металлов и получать висмута субнитрат высокой чистоты. Содержание висмута в продукте в пересчете на сухое вещество составляет 72,8 %, потери в массе при высушивании 1,6 %, содержание хлоридов 0,003 %, а основных примесных металлов – свинца 0,001 %, серебра 0,0008 %, меди 0,0006 %, железа 0,0003 %, кальция 0,0001 %, натрия 0,002 %, магния 0,0003 %, что соответствует требованиям фармакопейной статьи ФС.2.2.0052.

Переработку маточного и промывных растворов проводили доосаждением висмута при pH 3 добавлением раствора карбоната аммония, а примесных металлов – при pH 8. Висмутсодержащий осадок и раствор нитрата аммония направляли на стадию растворения металлического висмута, что позволяет полностью использовать висмут и раствор нитрата аммония в производстве висмута субнитрата фармакопейного.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что растворение металлического висмута в азотной кислоте в присутствии нитрата аммония при молярном отношении нитрата аммония к висмуту, равном 1,5–3,5, позволяет получать растворы, содержащие 415–447 г/л висмута и устранить выделение в газовую фазу оксидов азота

Показано, что переработка висмутсодержащего азотнокислого раствора последовательным гидролизом висмута добавлением данного раствора в нагретую до 60 ºС воду с последующим доведением pH смеси водным раствором аммиака до 1,0 позволяет получать висмута субнитрат фармакопейный высокой чистоты.

Установлено, что переработка маточного и промывных растворов доосаждением висмута при pH 3 в результате добавления раствора карбоната аммония, а примесных металлов – при pH 8 с направлением висмутсодержащего осадка и раствора нитрата аммония на стадию растворения металлического висмута позволяет полностью использовать висмут и раствор нитрата аммония в производстве висмута субнитрата фармакопейного.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – 16-е изд., перераб., испр. и доп. – М. : Новая волна, 2012. – 1216 с.

2. Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Логутенко О.А. Висмут и его соединения в медицине / М. : РАН, 2022. – 234 с.

3. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.

4. Куанышева К.З., Кунаев А.М., Лайкин В.К. О растворении свинца, висмута и их сплавов в растворах азотной кислоты // Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН Каз.ССР. – 1978. – Т. 53. – С. 68–75.

5. Терещенко А.Б., Позина М.Б., Башлачева Н.Н. Взаимодействие окислов азота с растворами нитрата аммония // Журн. прикл. хим. – 1969. – Т. 42, вып. 12. – С. 2678–2683.

6. Патент № 2657663 RU, МПК C01G 29/00, C22B 30/06, C22B 3/44. Способ получения висмута нитрата основного / А.С. Даминов, Ю.М. Юхин, В.С. Даминов. Заявлено 09.08.2017; Опубл. 14.06.2018, Бюл. №17. – 7 с.

УДК 581.192

Исследование биологических эффектов и функциональных свойств лабдановых спиртов из древесной зелени *Abies sibirica*

А.А. Шейченко, А.Д. Бояринцева, И.О. Волошанин, Е.Г. Шаповалова
Научный руководитель: к.т.н., Е.Г. Шаповалова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: shey4enko@mail.ru

Investigation of biological effects and functional properties of Abies sibirica labdane alcohols

A.A. Sheychenko, A.D. Boyarintseva, I.O. Voloshanin, Ye.G. Shapovalova
Scientific Supervisor: Ph.D., Ye.G. Shapovalova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: shey4enko@mail.ru

Abstract. *The woody green parts of the Abies sibirica can be a source of polyphenolic compounds with pharmacological activity. It was found that the fraction of labdanum alcohols obtained by distillation of the diced residue of Abies sibirica meal (sample 2) has the potential to isolate polyphenolic compounds – 159249 mg/dm^3, thus it is interesting for the production of drugs, cosmetics, food additives.*
Key words*: polyphenols, flavonoids, Abies sibirica, labdanum alcohols.*

Введение

В настоящее время наблюдается рост популярности натуральных лекарственных средств на основе растительного сырья. Отходы лесопереработки (зелень, кора, опилки, щепа) требуют утилизации или переработки для предотвращения экологических проблем, могут служить источником биологически активных веществ (БАВ), применяемых в медицине. Интерес к ним обусловлен способностью нейтрализовать окислительные процессы, снижать риск патологий и защищать клеточные структуры. Шроты, полученные при экстрагировании, содержат БАВ, обладающие антиоксидантными свойствами, включая сапонины, алкалоиды, витамины Е и С, дубильные вещества и фенольные соединения [1]. Достоинством биологически активных веществ является их комплексное воздействие на все системы организма. Полифенолы, включая флавоноиды, являются важными антиоксидантами, обладающими фармакологическими свойствами. Их активность напрямую зависит от содержания в сырье [2].

Особое внимание привлекают хвойные породы, богатые терпенами, фенолами, витаминами и микроэлементами, что обеспечивают выраженные терапевтические эффекты. Пихта сибирская (*Abies sibirica)* – уникальный источник биологически активных соединений. Её экстракты обладают противовоспалительными, противовирусными, антибактериальными и антиоксидантными свойствами, что делает их перспективными для производства лекарств, косметики и пищевых добавок. Особый интерес представляют терпеновые соединения в составе экстрактов пихты [3].

CO_2-экстракция позволяет получать водную фракцию и масляно-эфирный концентрат (МЭК), сохраняя БАВ в естественном составе. Лабдановые спирты, относящиеся к дитерпеноидам, проявляют широкий спектр биологической активности, включая противовирусную, противогрибковую, противовоспалительную и противоопухолевую, однако их влияние на иммунную систему человека изучено недостаточно [4].

Экспериментальная часть

Источниками выделения фракции лабдановых спиртов служили масляная фракция CO_2-экстракта древесной зелени пихты сибирской (МЭК) и углеводородный экстракт шрота, полученного после CO_2-экстракции древесной зелени пихты сибирской. Проводили исследование образцов, полученных из МЭК (образец 1), углеводородного экстракта шрота (образец 2) древесной зелени пихты сибирской и препарат «Силбиол» (образец 3). Образцы предоставлены компанией ООО «Солагифт».

Анализ полученных исследуемых образцов на предмет количественного содержания полифенольных соединений и флавоноидов осуществляли спектрофотометрическим методом на приборе UV/VIS Spectrometer T6U («PERSEE», КНР). Определение суммарного содержания полифенольных соединений проводили модифицированным методом Фолина-Чокальтеу [5]. Изучение суммарного содержания флавоноидов основано на образовании кислотоустойчивых комплексов алюминия (III) с С-4 кето- и/или с С-3 или С-5 гидроксильными группами в составе флавоноидов [6]. В качестве стандартов использовали галловую кислоту и рутин, соответственно.

Результаты

Научными группам [7, 8] исследована антиоксидантная активность экстрактов и выявлена корреляционная связь между содержанием полифенолов и антиоксидантной активностью экстрактов. Было проведено определение суммарного содержания полифенольных соединений и флавоноидов (табл. 1).

Таблица 1

Суммарное содержание полифенольных соединений и флавоноидов

№ образца	Содержание полифенольных соединений, мг/дм^3	Содержание флавоноидов, мг/дм^3
1	438	721
2	1592	468
3	45	471

В результате проведенных исследований было установлено, что наибольшее количество полифенольных соединений обнаружено в образце № 2 (1592 мг/дм^3), значительно меньше в образце № 1 (438 мг/дм³) и минимальное – в образце № 3 (45 мг/дм^3) (рис. 1).

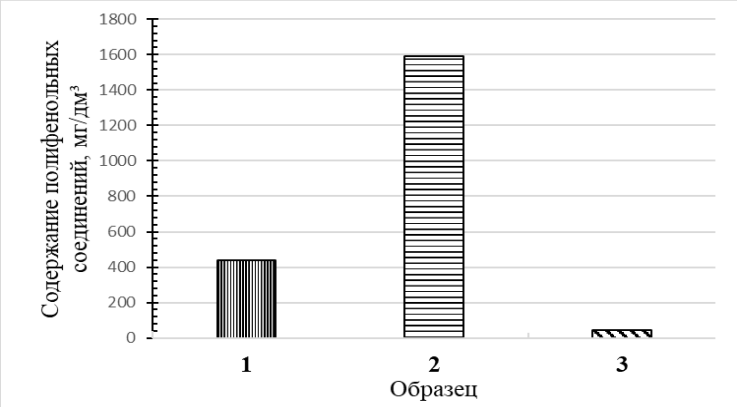


Рис. 1. Суммарное содержание полифенольных соединений в анализируемых образцах

Обнаружено, что содержание флавоноидов в исследуемых экстрактах значительно ниже, чем полифенольных соединений (таблица 1). Концентрация флавоноидов в образце № 1 (721 мг/дм³) существенно выше, чем в образцах № 2 и № 3, которые показывают близкие значения (468 мг/дм³ и 471 мг/дм³, соответственно) (рис. 2).

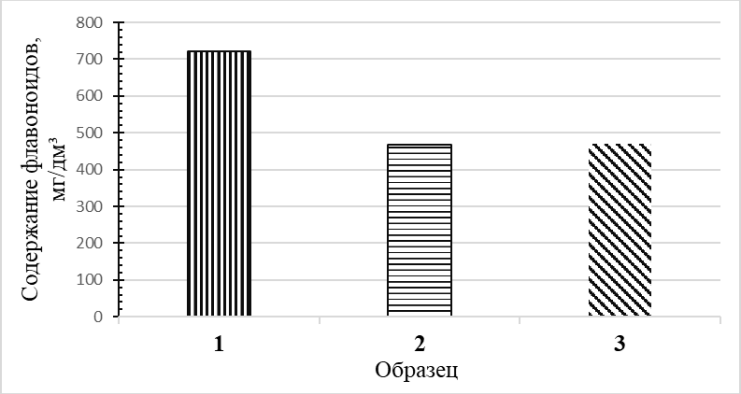


Рис. 2. Суммарное содержание флавоноидов в анализируемых образцах

Установлено, что потенциальным источником по содержанию флавоноидов и полифенольных соединений являются образцы № 1 и № 2 (721 мг/дм³ и 1592 мг/дм^3, соответственно).

Заключение

В рамках данного исследования был проведен анализ содержания полифенолов и флавоноидов в образцах экстрактов пихты сибирской, полученных методом углеводородной и CO_2-экстракции, а также препарата «Силбиол». Проведенное исследование показало, что образец № 2, являющийся продуктом переработки хвойной зелени, может быть использован в качестве источника полифенольных соединений, обуславливающих антиоксидантными свойствами.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2024-0009.

Список литературы

1. Ушанова В.М. Переработка древесной зелени и коры пихты сибирской с получением биологически активных продуктов // Хвойные бореальной зоны. – 2013. – № 1. – С. 138–142.
2. Зверев Я.Ф. Флавоноиды глазами фармаколога. Антиоксидантная и противовоспалительная активность // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии, 2017. – Т. 15, № 4. – С. 5–13.
3. Аюпова Р.Б. Применение препаратов пихты сибирской в медицине // Вестник КГМА им. И.К. Ахунбаева. – 2011. – № 1. – С. 99–101.
4. Zhou J., Xie X., Tang H The bioactivities of sclareol: A mini review // Front Pharmacol. – 2022. – Vol. 13. – A. 1014105.
5. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – с. 124.
6. Тутельян В.А., Эллер К.И., Аристархова Т.В. и др. Методы анализа минорных биологически активных веществ пищи. – М. : Династия, 2010. – 180 с.
7. Федосеева А.А., Лебедкова О.С., Каниболоцкая Л.В. Антиоксидантная активность настоев чая // Химия растительного сырья. – 2008. – № 3. – С. 123–127.
8. Кулиев В.Б. Антиоксидантная активность экстрактов из плодов Crataegus Meyeri (Rosaceae) // Растительные ресурсы. – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 275–286.

УДК 544.016.5:544.77.022.532:54-148:547.563:615.22

Микроэмульсионная лекарственная форма для высоколипофильного лекарственного средства

М.О. Шкробова, А.П. Лакеев
Научный руководитель: к.х.н. В.А. Яновский
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: mshkrobova17@mail.ru

Microemulsion dosage form for highly lipophilic drug

M.O. Shkrobova, A.P. Lakeev
Scientific Supervisor: Ph.D. V.A. Yanovsky
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: mshkrobova17@mail.ru

Abstract. *Currently, there are a lot of promising drags, that are difficult to use. The reason for this is their poor solubility in water. One of this drugs is the object of this study, 4-methyl-2,6-diisobornylphenol (IBP). IBP belongs to the group of sterically hindered phenols. It has many biologically active properties: neuro- and cardioprotective, antioxidant and etc. Therefore using 4-methyl-2,6-diisobornylphenol as an active substance in multi-target drags is justified. IBP can help in the treatment of diseases caused by oxidative stress. For example, the active oxygen species are one of the risk factors for cardiovascular diseases. It's the most popular death causes in the world. Therefore, the aim of this study was develop the dosage form of IBP with higher oral bioavailability and research its physicochemical properties.*

Key words: *4-methyl-2,6-diisobornilphenol, microemulsion, phase diagram, particle size, bioavailability*

Введение

В настоящее время существует множество перспективных лекарственных средств, применение которых крайне затрудненно ввиду их низкой растворимости в воде. Одним из таких средств является объект настоящего исследования 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (ИБФ). Он входит в группу пространственно-затрудненных фенолов и обладает антиоксидантными, антитромбоцитарными, нейро- и кардиопротекторными свойствами [1–3]. Этим обусловлена возможность применения 4-метил-2,6-диизоборнилфенола в качестве действующего вещества в препаратах широкого спектра действия, в частности направленных на терапию сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ). ССЗ занимают ключевые позиции среди причин смертности населения всего мира. Поэтому цель настоящего исследования заключалась в разработке и изучении физико-химических свойств микроэмульсионной лекарственной формы для повышения биодоступности 4-метил-2,6-диизоборнилфенола при его внутрижелудочном введении.

Экспериментальная часть

В качестве системы доставки 4-метил-2,6-диизоборнилфенола была выбрана микроэмульсия типа «масло-в-воде», содержащая жирные кислоты подсолнечного масла (ЖКПМ), этоксилированный лауриловый спирт ($C_{12}EO_{24}$), этанол (EtOH) и воду. Для определения оптимального количественного состава микроэмульсии были построены диаграммы фазового состояния методом титрования с визуальным детектированием состояния системы (рис. 1). По осям диаграммы отложены массовые концентрации (в %) компонентов системы.

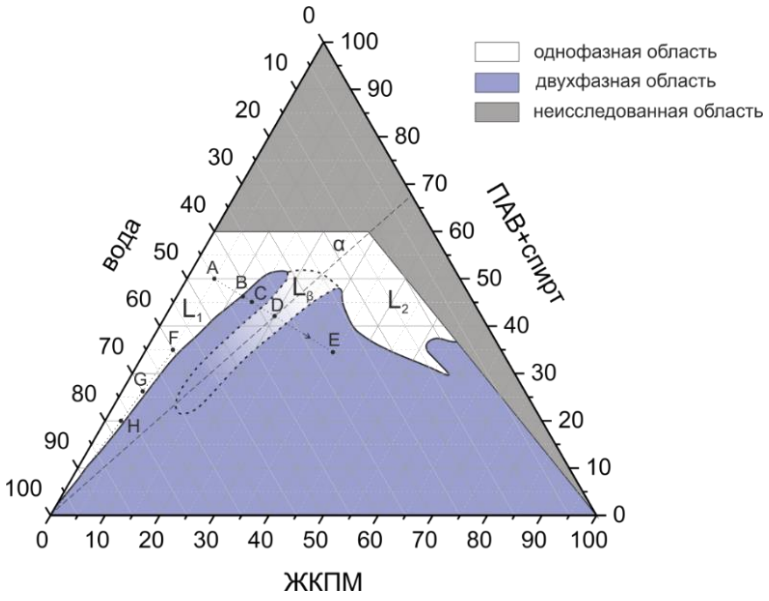


Рис. 1. Псевдо-трехкомпонентная фазовая диаграмма ЖКПМ-$C_{12}EO_{24}$-EtOH-Вода

Наибольший интерес для данного исследования имеет однофазная область L_1, поскольку представляет собой область существования прямой микроэмульсии «масло-в-воде». В состав должно входить наименьшее количество ПАВа, которого будет достаточно для поддержания стабильности системы, и наибольшее количество масла, для эффективной загрузки ИБФ. Таким образом, оптимальный состав отмечен на рис. 1, как точка F и содержит 5 % ЖКПМ, 35 % ПАВ + спирт, 60 % воды.

Влияние разбавления модельным желудочным соком и водой на размер мицелл в получаемой микроэмульсии исследовался методом динамического светорассеяния (DLS) при 37 °C. Кратность разбавления составляла 0 (микроэмульсия без разбавления), 2, 5, 10 и 50 раз. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние разбавления на размер частиц

Кратность разбавления	Разбавление желудочным соком		Разбавление водой	
	Размер (нм)	Индекс полидисперсности	Размер (нм)	Индекс полидисперсности
0	2,14	0,969	2,15	1,000
2	2,29	0,539	3,80	1,000
5	5,79	0,320	4,44	0,595
10	8,68	0,249	4,51	0,483
50	12,20	0,241	3,48	0,359

Исследование изменения биодоступности 4-метил-2,6-диизоборнилфенола в микроэмульсионной лекарственной форме (состав F) проводилось на крысах-самцах Вистар массой 350 ± 50 г. Концентрацию ИБФ в плазме крови определяли методом жидкостной тандемной хромато-масс-спектрометрии через 30 мин., 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24, 30, 48 и 72 ч. после внутрижелудочного введения 10мг/кг ИБФ. Для сравнения количественных данных были построены фармакокинетические кривые (рис. 2) для ИБФ, растворенного в микроэмульсии, жирных кислотах подсолнечного масла и крахмальной суспензии.

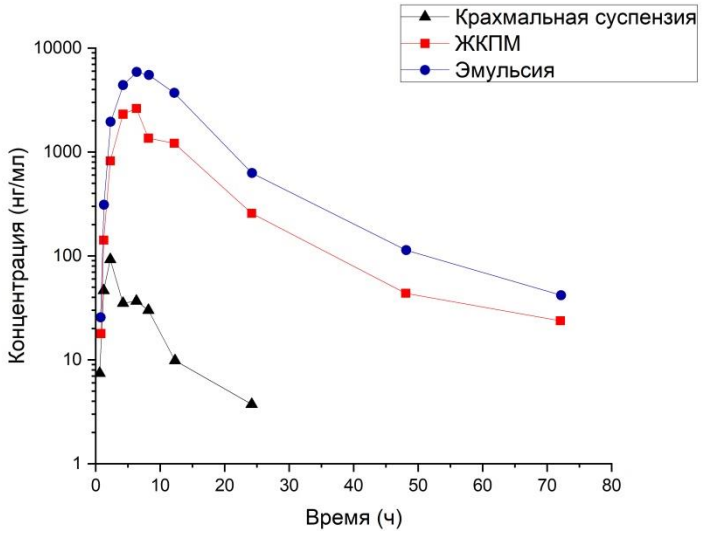


Рис. 2. График зависимости концентрации ИБФ в плазме крови от времени после введения

Значения максимальной концентрации ИБФ в плазме крови для микроэмульсии, жирных кислот и крахмальной суспензии составили 6236.92 ± 561.47, 2982.80 ± 1466.10 и

Результаты

Основная задача настоящего исследования заключалась в разработке микроэмульсионной лекарственной формы с более высокой биодоступностью 4-метил-2,6-диизоборнилфенола, чем в масляной форме. В результате была выбрана микроэмульсия, состоящая из 5 % жирных кислот подсолнечного масла, 35 % этоксилированного лаурилового спирта и этанола, 60 % воды. Полученная микроэмульсионная система характеризовалась термодинамической стабильностью и прозрачностью, за счет малого размера капель, который не превышал 13 нм. Многократное разбавление (до 50 раз) не оказывало существенного влияния на размер частиц в системе. Выполненные фармакокинетические исследования показали, что введение ИБФ в микроэмульсионной форме увеличило биодоступность в 2,1 раз относительно жирнокислотной формы, и в 67,8 раз относительно крахмальной суспензии.

Заключение

В настоящем исследовании была разработана микроэмульсионная лекарственная форма, которая может быть использована в качестве системы доставки 4-метил-2,6-диизоборнилфенола.

Список литературы

1. Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Краснов Е.А. Антиоксидантная активность производного о-изоборнилфенола при ишемии головного мозга у крыс // Вопр. биол., мед. и фармацевт. химии. – 2010. – № 5. – С. 22–24.

2. Плотников М.Б., Чернышева Г.А., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., и др. Нейропротекторные эффекты и механизмы действия диборнола при ишемии головного мозга // Вестник Российской АМН. – 2009. – № 11. – С. 12–17.

3. Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Краснов Е.А. Синтез и биологическая активность производных оизоборнилфенола // Хим.-фар. журн. – 2010. – Т. 44, № 10. – С. 28–31.

УДК 616-74

Влияние β-глицина на морфологию, кристаллическую структуру, свойства поверхности и пьезоэлектрический отклик полимерных нановолокон для тканевой инженерии

Л.Е. Шлапакова, М.А. Сурменева
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: les2@tpu.ru

The influence of β-glycine on the morphology, crystalline and chemical structure, and piezoelectric response of polymer nanofibers for tissue engineering

L.E. Shlapakova, M.A. Surmeneva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: les2@tpu.ru

Abstract. *Electrospun materials are able to mimic the native extracellular matrix of various tissues by comprising a network of polymer nanofibers with a high surface area providing a template with multiple binding sites to promote cellular functions and to restore damaged tissue. Self-powered piezoelectric (PE) implants show tremendous potential in regulation cellular activities in vitro and tissue repair in vivo. Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) has gained attention due to the natural origin, slow-rate biodegradation, and PE capacity; however, for successful practical application, PHB's low PE coefficient needs to be improved. Herein, we have fabricated electrospun PHB scaffolds with addition of homogeneously distributed crystals of piezoactive β-glycine (Gly) in concentrations of 5, 15, 20, and 30 wt%. Gly incorporation improves the fibers' nanotopography by the formation of cracks/pores on their surface. Based on X-ray photoelectron spectra, we suggest interactions on the PHB/Gly interfaces, including the formation of amide bonds, hydrogen bonding, and dipolar interactions. This provides an increase in the free surface energy and, consequently, in the wettability of the PHB-Gly composites compared to the neat PHB. Using piezoelectric force microscopy, we have obtained distributions of PE response in multiple points within the fibrous mats. We managed to achieve a 24-fold increase in the average PE coefficient for the PHB-Gly-30 scaffolds (from 0.1 to 3.0 pm/V). The described effects of β-Gly may promote cellular activity and tissue regrowth on the PHB-Gly scaffolds making this material promising for tissue engineering applications.*

Key words*: poly(3-hydroxybutyrate), glycine, electrospinning, piezoelectricity, tissue engineering.*

Введение

Разработки в области тканевой инженерии направлены на восстановление, сохранение и улучшение функций биологических тканей [1]. Электроформованные скаффолды имитируют структуру и функции утраченного внеклеточного матрикса поврежденной ткани, обеспечивая стимуляцию и механическую поддержку восстановления дефекта. Помимо благоприятной нановолокнистой топографии, эффективность скаффолдов может быть усилена путем добавления физических и/или биохимических стимулов для регенерации ткани. Скаффолды на основе пьезоэлектрических (ПЭ) полимеров под действием механических деформаций способны генерировать биоэлектрические сигналы для восстановления различных тканей, включая нервы, кости, кожу, сердечнососудистую систему [2]. Для усиления ПЭ отклика полимерных скаффолдов применяются пьезокерамические и другие неорганические нанофиллеры, которые могут обладать цитотоксическим эффектом [3]. В качестве биосовместимой альтернативы мы предлагаем

глицин (Gly), который в β-форме обладает высокой пьезоактивностью [4]. Целью данного исследования является получение электроформованных скаффолдов на основе биоразлагаемого ПЭ поли(3-оксибутирата) (ПОБ), функционализированных β-Gly в различных концентрациях, а также комплексное исследование влияния наполнителя на свойства материала, включая морфологию, кристаллическую и химическую структуру, свойства поверхности и пьезоотклик.

Экспериментальная часть

Композитные скаффолды на основе ПОБ бактериального происхождения с добавлением 5, 15, 20 и 30 мас.% Gly были получены методом электроформования (ЭФ). Морфология образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Кристаллическая структура, а также фазовый и химический состав были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Химический состав поверхности образцов исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). ПЭ отклик скаффолдов измерен с применением метода пьезоэлектрической силовой микроскопии (ПСМ).

Результаты

Мы оптимизировали систему растворителей (гексафторизопропанол (ГФИП)-вода 4:1 об./об.) и параметры ЭФ для получения композитных скаффолдов на основе ПОБ с включением равномерно распределенного β-Gly в концентрациях 5, 15, 20 и 30 мас. %. Добавление Gly не изменяет диаметр волокон, который составляет ≈665 нм, однако приводит к формированию трещин и пор на поверхности волокон (рис. 1) за счет фазового разделения композитного раствора ПОБ-Gly в ходе ЭФ и более быстрого испарения ГФИП по сравнению с водой. Более развитая нанотопография скаффолдов ПОБ-Gly может стимулировать регенерацию тканей.

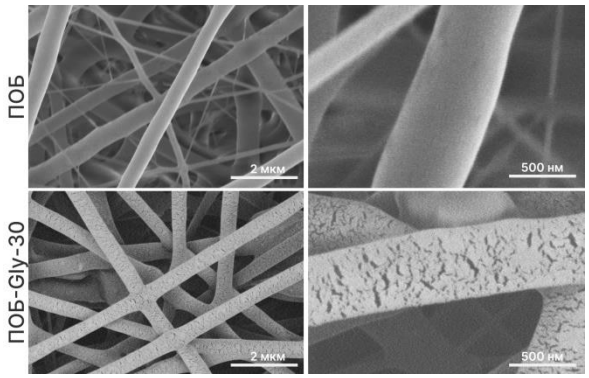


Рис. 1. СЭМ-изображения исследуемых скаффолдов

Методы РФА и КР-спектроскопии позволили установить формирование стабильной β-фазы Gly внутри волокон ПОБ в ходе ЭФ, предположительно, за счет практически мгновенного испарения растворителей и затвердевания полимера, который предотвращает дальнейший переход β-Gly в более стабильные формы. Включение β-Gly в волокна приводит к снижению размера кристаллитов ПОБ (d_{020}, d_{110}), рассчитанных по уравнению Шеррера. В дополнение, 30 мас. % Gly повышает степень кристалличности (X_c) скаффолда от 40 до 46 % (табл. 1). Таким образом, кристаллы β-Gly выступают в роли агента нуклеации для ПОБ.

Таблица 1

Свойства исследуемых скаффолдов

Образец	d_{020}, нм	d_{110}, нм	T_m, °C	X_c, %	Латеральный пьезоотклик, пм/В
ПОБ	22	18	179,3	39,9	0,12±0,03
ПОБ-Gly-5	18	17	177,7	39,9	0,17±0,08
ПОБ-Gly-15	12	13	178,7	40,9	1,40±0,04
ПОБ-Gly-30	21	16	180,3	45,8	2,40±0,6

РФЭС позволила установить образование ковалентных амидных связей на границе раздела ПОБ/Gly. Кроме того, возможны водородные и дипольные взаимодействия между указанными фазами. Изменения химического состава поверхности композитных волокон привело к повышению свободной поверхностной энергии, а также смачиваемости материала. Скаффолд из чистого ПОБ проявляет гидрофобные свойства с контактным углом смачивания ≈ 130 °, неизменным в течение 3 минут наблюдения. В то же время, в случае каждого из образцов ПОБ-Gly угол смачивания снижается за 3 минуты, например, от 110 ° до 25 ° в случае ПОБ-Gly-30. Повышенные гидрофильность и поверхностная энергия могут благоприятно повлиять на адгезию, пролиферацию и дифференцировку клеток на поверхности композитов ПОБ-Gly.

Измерения ПСМ показали, что модификация кристаллами β-Gly приводит к значительному повышению пьезоотклика скаффолдов ПОБ-Gly-30 от 0,12 ± 0,03 до 2,40 ± 0,6 пм/В (таблица 1) вследствие наличия пьезоактивного β-Gly, а также увеличения кристаллической фазы пьезополимера ПОБ. Таким образом, новые композитные скаффолды перспективны для электростимуляции восстановления различных тканей [2].

Заключение

В результате проведенных исследований был предложен эффективный способ управления различными свойствами электроформованного биоматериала, включая нанотопографию, кристаллическую и химическую структуру, смачиваемость и свободную энергию поверхности, а также пьезоотклик, путем включения в раствор для ЭФ Gly в различных концентрациях. Нановолокнистые скаффолды ПОБ/Gly с гидрофильной шероховатой поверхностью и усиленным ПЭ откликом перспективны для применения в терапии травм различных видов тканей.

Выражаем благодарность проф., д-ру В.В. Шварцману (Университет Дуйсбурга-Эссена, Германия) за проведение исследований ПСМ.

Список литературы

1. Koushik T.M., Miller C.M., Antunes E. Bone tissue engineering scaffolds: function of multi-material hierarchically structured scaffolds // Advanced healthcare materials. – 2023. – Vol. 12, № 9. – P. 2202766.

2. Gomes M. R., Ferreira F. C., Sanjuan-Alberte P. Electrospun piezoelectric scaffolds for cardiac tissue engineering // Biomaterials advances. – 2022. – Vol. 137. – P. 212808.

3. Chen P. et al. Ultrasound-driven electrical stimulation of peripheral nerves based on implantable piezoelectric thin film nanogenerators // Nano Energy. – 2021. – Vol. 86. – P. 106123.

4. Guerin S. et al. Control of piezoelectricity in amino acids by supramolecular packing // Nature materials. – 2018. – Vol. 17, № 2. – P. 180–186.

УДК 622.276; 544344.9

Синтез гидрофильных глубоких эвтектических растворителей на основе принципов зелёной химии для повышения нефтеотдачи в Арктических регионах

М.Р. Шолидодов, А.Р. Сайденцаль
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.К. Алтунина
Институт химии нефти СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: sholidodov93@inbox.ru

Synthesis of hydrophilic deep eutectic solvents based on green chemistry principles for enhanced oil recovery in Arctic regions

M.R. Sholidodov, A.R. Saidentsal
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.K. Altunina
Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 4, 634055
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sholidodov93@inbox.ru

Abstract. *The paper presents the results of synthesis and development of innovative DES-based oil-displacing compositions for enhanced oil recovery in the Arctic regions. The studies demonstrate that the created composition has a high oil-displacing ability and is characterized by a low freezing point. These properties make it particularly effective for use in the harsh climatic conditions of the Arctic, contributing to more efficient oil production.*
Key words*: deep eutectic solvents, enhanced oil recovery methods, oil displacing composition, surfactants.*

Введение

В связи с растущей сложностью добычи нефти в Арктических регионах возникает необходимость разработки новых технологичных решений, направленных на повышение нефтеотдачи пластов. Одним из перспективных направлений является использование гидрофильных глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), созданных на основе принципов зеленой химии [1].

Однако работ по созданию реагентов и технологий для увеличения нефтеотдачи на основе ГЭР крайне мало, а в промышленном масштабе до сих пор ни в мире, ни в России они не реализованы. ГЭР представляет собой эвтектическую смесь кислот и оснований Льюиса или Бренстеда, которая имеет более низкую температуру плавления по сравнению с температурой плавления отдельных её компонентов за счет образования межмолекулярной водородной связи, наличия объемных несимметричных ионов с малой энергией решетки, комплексообразования и делокализации заряда, опосредованных наличием донорно-акцепторных водородных связей. Один из компонентов ГЭР выступает в роли акцептора водородных связей, другой – их донора [2]. ГЭР, имеют такие преимущества, как биоразлагаемость и биосовместимость, возможность использования в качестве «зеленых» растворителей, химическая совместимость с водой, простота приготовления, нетоксичность и низкая температура плавления.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и разработки новых гидрофильных глубоких эвтектических растворителей для эффективного и экологически безопасного увеличения нефтеотдачи в сложных условиях арктических пластов.

Экспериментальная часть

Экспериментальная работа заключалась в определении температуры плавления бинарных систем, образуемых компонентами: глицерин, борная кислота и карбамид. Все компоненты (реагенты) бинарных систем характеризовались степенью чистоты «х.ч.». Последовательность экспериментов состояла в следующем: в чистые сухие колбы засыпали предварительно взвешенные на аналитических весах навески исходных веществ в различном соотношении их молярных концентраций. Колбы нагревали на песчаной бане при постоянном перемешивании, до образования прозрачного расплава. При получении прозрачного расплава нагревание останавливали и помещали колбу с исследуемым составом в термостат на 4 часа при 80 °С для получения ГЭР и ее дальнейшего исследования. Остывшие полученные расплавы растирали в ступке в порошок до мелких частиц. Затем небольшое количество тонко растертого сухого расплава помещали в запаянный с одного конца тонкостенный стеклянный капилляр. После этого стеклянный капилляр помещали в прибор измерения температуры плавления «Stuart SMP 30» и устанавливали температуру приблизительно на 10 °С ниже предполагаемой температуры плавления. По достижению заданной температуры, включали нагрев и нагревали стеклянный капилляр со скоростью 1°С/мин. Постоянным наблюдением определяли температуру, при которой последняя твердая частичка переходит в жидкую фазу. Температура, при которой последний кристалл расплава переходил в жидкую фазу, регистрировалась как температура плавления исследуемой смеси.

Также в работе представлены результаты экспресс-оценки нефтевытесняющей способности химической композиции. Фильтрационные эксперименты проводились на установке физического моделирования фильтрационных процессов с использованием насыпных моделей неоднородного пласта Усинского месторождения. Подробности о геолого-физических характеристиках Усинского месторождения приведены в работе [1].

Результаты

Для создания новой нефтевытесняющей композиции были синтезированы и исследованы бинарные системы и тройная система ГЭР на основе пентаэритрита (ПЭР), карбамида (КА) и хлорида холина (ХХ) (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики ГЭР на основе пентаэритрита, карбамида и хлорида холина

ГЭР на основе	Донор водородных связей	Акцептор водородных связей	Соотношение компонентов, % мол.	Температура застывания / кристаллизации, °С	Плотность, г/см^3
ПЭР и ХХ	ПЭР	ХХ	50,0:50,0	98	1,2458
ПЭР и КА	ПЭР	КА	400: 60,0	96	1,2346
КА и ХХ	КА	ХХ	67,0: 33,0	18	1,2158
ПЭР, КА и ХХ	ПЭР и КА	ХХ	27,0:51,5: 21,5	минус 14	1,2387

В результате исследования бинарных и тройной систем ГЭР на основе пентаэритрита, карбамида и хлорида холина показано, что самая низкая температура плавления/застывания (минус 14,5 °С) характерна для эвтектического состава тройной системы ГЭР. Наличие одной точки эвтектики и отсутствие других экстремумов на линии солидуса в бинарных и тройной системах свидетельствует об отсутствии образования новых химических соединений. В результате донорно-акцепторного взаимодействия компонентов тройной системы ГЭР «пентаэритрит – карбамид – хлорид холина» образуется молекулярный комплекса. Водородные связи являются основным фактором снижения температуры застывания эвтектической смеси.

На основе эвтектического состава тройной системы ГЭР, путем его растворения в воде и добавлением ПАВ, была создана нефтевытесняющая композиция ГЭР и ПАВ. Концентрация воды в композиции составляет от 26 до 85 %. В состав нефтевытесняющей композиции входят поверхностно-активные вещества (ПАВ) для улучшения отмывающей способности растворов и облегчения их взаимодействия с породой-коллектором. Композиция обладает высокой нефтевытесняющей способностью, совместимостью с минерализованными водами и снижает набухаемость глин, что способствует извлечению остаточной нефти из зон с различной проницаемостью.

Для того, чтобы оценить применимость созданной нефтевытесняющей композиции на основе тройной системы ГЭР «пентаэритрит – карбамид – хлорид холина» и ПАВ к разным геолого-физическим условиям и на разных стадиях разработки месторождений, а также их влияние на коэффициент нефтевытеснения и коэффициент охвата пласта заводнением или паротепловым воздействием, были проведены исследования фильтрационных характеристик и нефтевытесняющей способности композиции в условиях Усинского месторождения с карбонатным коллектором.

В табл. 2 представлены результаты влияния нефтевытесняющей композиции на основе тройной системы ГЭР и ПАВ на фильтрационные характеристики модели пласта Усинского месторождения при температурах 23, 90 и 150 °С, что моделирует пластовую температуру и паротепловое воздействие на пласт.

Таблица 2

Прирост коэффициента нефтевытеснения в зависимости от объема оторочки закачанной композиции на основе ГЭР

Модель	T, °C	№ закачки	Объем закачанной композиции, $V_{пор}$	ΔKв, %		
				1 колонка	2 колонка	Суммарный
1	23	1	1	0,0	2,5	2,5
		2	1	6,0	9,6	15,6
	90	за счет температуры		2,0	0,0	2,0
		3	1	5,3	3,0	8,3
	150	за счет температуры		0,0	0,0	0,0
		4	1	3,7	2,8	6,5
		5	1	3,4	5,6	9

Заключение

Исследование фильтрационных характеристик моделей неоднородного пласта месторождений с карбонатным типом коллектора в процессе вытеснения нефти с помощью разработанной композиции показало ее высокую эффективность. Прирост коэффициента нефтевытеснения за счет обработки композицией составил от 15,3 до 50,1 % в целом по моделям пласта во всех экспериментах. Эффективность композиции обусловлена как высокими нефтеотмывающими свойствами, так и ее способностью к выравниванию фильтрационных потоков внутри пласта за счет увеличения его охвата заводнением. Результаты определения подвижности жидкостей внутри отдельных колонок, составляющих модель пласта, позволили проследить изменение направления фильтрационных потоков: отношения подвижности жидкостей при большой разнице на стадии фильтрации воды после обработки композицией существенно снизилось и стремилось к единице, то есть наблюдалось выравнивание фильтрационных потоков.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Список литературы

1. Sholidodov M.R., Kozlov V.V., Altunina L.K., Kuvshinov V.A. and Stas'eva L.A. Laboratory testing of acidic EOR oil-displacing compositions based on surfactants, inorganic acid adduct and polyols // J. Sib. Fed. Univ. Chem. – 2022. – Vol. 15, № 2. – P. 186–196.

2. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // Chem. Commun. – 2003. – № 1. – P. 70–71.

УДК 547.785.51

Производные гексаазаизовюрцитана и бензимидазолов как кандидаты в лекарственные средства

Е.Ю. Шумилова, С.В. Строкова, Ю.А. Балахнин
Научный руководитель: профессор, д.х.н. С.В. Сысолятин
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322
E-mail: Esumilova87@mail.ru

Hexaazaisovurcitan and benzimidazole derivatives as drug candidates

E.Yu. Shumilova, S.V. Strokova, Yu.A. Balakhnin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.V. Sysolyatin
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS, Russia, Biysk, Socialist str., 1, 659322
E-mail: Esumilova87@mail.ru

Abstract. *The search and development of innovative pharmacologically active substances is a priority task of medical chemistry. It is important to increase the number of biologically active isovurcitanes when modifying them with functional groups, for example, benzimidazoles. The study analyzed the biological activity of tetraacetylhexaazaisovurcitan and benzimidazole derivatives. An innovative compound 4,10-di(2-(2-methyl-1H-benzimidazolyl-1)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [5,5,0,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$]dodecane was obtained with a product yield of 95 %, which presumably has anti-inflammatory activity according to the PASS Online web resource.*
Key words*: benzimidazole, biological activity, hexaazaisovurcitan.*

Введение

В современном мире разработка новых лекарственных средств с высокой биологической активностью является приоритетной задачей фармацевтической промышленности. Увеличивающаяся устойчивость различных микроорганизмов к воздействию существующих лекарственных препаратов, обуславливает острую потребность разработки и изучения инновационных фармакологически активных веществ.

Сотрудниками ИПХЭТ СО РАН ведутся работы по разработке уникальных биологически активных веществ на основе гексаазаизовюрцитана. С помощью технологии направленного синтеза, было получено соединение 4-(3,4-дибромтиофен-карбонил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$]додекан (тиовюрцин), которое обладает выраженной анальгетической, противовоспалительной активностью. В ходе исследования было выявлено, что тиовюрцин по выраженности противовоспалительного действия соответствует диклофенаку натрия и превосходит кеторолак [1]. В ходе исследования биологической активности других ацильных производных гексаазаизовюрцитана была подтверждена противосудорожная, антигипоксическая, прогипоксическая активности [2]. Данные работы указывают на перспективность использования изовюрцитанов в качестве основы для создания инновационных, малотоксичных и высокоэффективных лекарств для лечения социально значимых заболеваний различной этиологии.

Актуальным является увеличение ряда биологически активных изовюрцитанов путем модифицирования их функциональными группами, например, бензимидазолами. Бензимидазолы – азотсодержащие гетероциклические соединения, являются бициклическими по своей природе, состоят из соединения бензола и имидазола. Бензимидазольный цикл является одним из наиболее часто встречающихся фармакофоров в лекарственных средствах. Производные бензимидазола зарекомендовали себя как биологически активные вещества

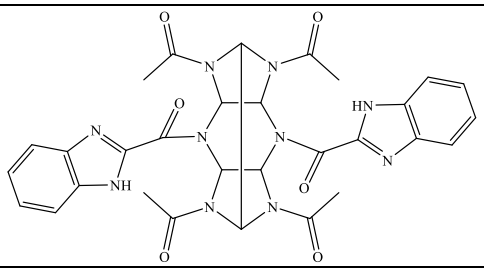
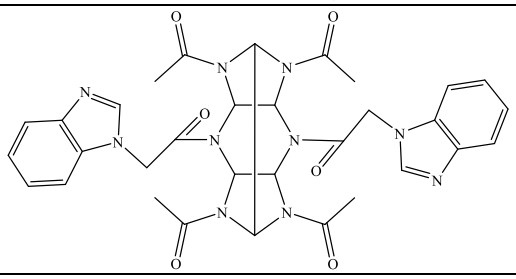
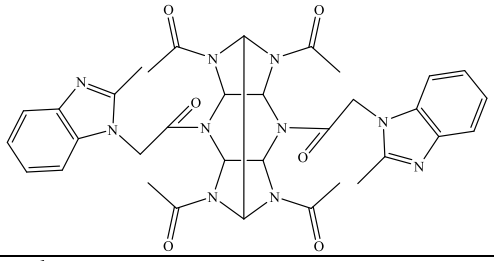
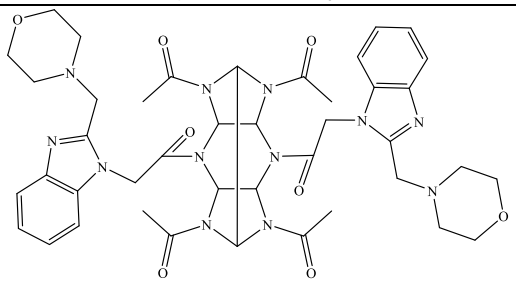
различного спектра действия. Они являются основой ряда антигельминтных, противоязвенных, противоаллергенных лекарственных препаратов.

Экспериментальная часть

Одним из способов определения предполагаемой фармакологической активности соединения, является использование доступного веб-ресурса PASS Online. Данный сайт прогнозирует спектры биологической активности органических молекул по их структурным формулам со средней точностью свыше 95 % [3]. С помощью данного веб-ресурса был выполнен анализ соединений на базе тетраацетилгексаазаизовюрцитана (TAIW), содержащих бензимидазольный фрагмент. Данные анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Прогноз биологической активности

№ п/п	Структурная формула соединения	Биологическая активность	Вероятность наличия активности (Pa)
1		Церебральная противоишемическая активность	0,85
2		Противовоспалительная активность	0,85
3		Противовоспалительная активность	0,83
4		Противовоспалительная активность	0,76

В ходе анализа литературных данных и биологической активности соединений на базе TAIW, было синтезировано соединение 4,10-ди(2-(2-метил-1Н-бензимидазолил-1)ацетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$]додекан.

Функциональная группа 2-метил-1Н-бензимидазолил-1-уксусной кислоты была синтезирована по известной методике [4]. Хлорангидрид карбоновой кислоты был получен

путем её взаимодействия с оксалилхлоридом. Следующая стадия ацилирования TAIW была выполнена в соответствии со стандартной методикой [5]. Выход 95 % от теоретического. Был подобран метод очистки, позволяющий достичь содержания основного вещества в продукте выше 99,9 % (по ВЭЖХ). Определены физико-химические свойства соединения такие как растворимость и температура плавления. Структура полученного соединения была подтверждена методом спектроскопии ЯМР.

Заключение

Изучение и поиск уникальных, фармакологически активных веществ остается приоритетной задачей в области современной фармацевтики. В ходе исследования был проведен анализ in silico биологической активности производных TAIW с функциональной группой, содержащей бензимидазольный фрагмент. Было получено ранее не описанное в литературе соединение 4,10-ди(2-(2-метил-1Н-бензимидазолил-1)ацетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5,5,0,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$]додекан с выходом продукта 95 %, предположительно обладающее противовоспалительной активностью с высокой долей вероятности согласно данным веб-ресурса PASS Online.

Работа выполнена в рамках базового проекта № 124021200030-7 «Разработка методов синтеза биологически активных веществ и технологий их получения на основе азотсодержащих полициклических соединений» при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Список литературы

1. Крылова С.Г. и др. Анальгетическое действие производного гексаазаизовюрцитана на моделях соматической боли, вызванной активацией TRPA1-и TRPV1-ионных каналов // Бюллетень сибирской медицины. – 2020. – Т. 19, № 4. – С. 110–118.
2. Кулагина Д.А. Разработка методов синтеза ацильных производных гексаазаизовюрцитана : дис. … канд. хим. наук : 02.00. 03 : защищена 07.11.2018: утв. 19.09.2018. – Бийск, 2018. – 126 с.
3. Филимонов Д.А. и др. Предсказание спектров биологической активности органических соединений с помощью веб-ресурса PASS ONLINE // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2014. – № 3. – С. 483–499.
4. Kochergin P. M., Palei R. M., Chernyak S. A. Research in the imidazole series. 93. Synthesis of derivatives of benzimidazolyl-1-acetic acid // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1993. – Vol. 29, № 5. – P. 560–562.
5. Патент РФ RU 2736936 C1. 4,10-ди(этоксиацетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5,5,0,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$] додекан в качестве анальгетического средства и способ его получения / С.Г. Крылова, Т.Н. Поветьева, Н.И. Суслов [и др.]; Заявлено 25.06.2020; Опубл. 23.11.2020. – 15 с.

УДК 543.054

Определение родамина 6Ж с использованием полиметакрилатной матрицы

Д.А. Яландаева
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.В. Саранчина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: dariya-2004.13@mail.ru

Determination of rhodamine 6G using polymethacrylate matrix

D.A. Yalandayeva
Scientific Supervisor: Asst. Prof., Ph.D. N.V. Saranchina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: dariya-2004.13@mail.ru

Abstract. *A novel approach for the colorimetric and fluorescent determination of rhodamine 6G using a polymethylmethacrylate (PMM) matrix has been developed. The method is based on the solid-phase extraction of rhodamine into a transparent PMM, followed by spectrophotometric and fluorometric measurements. The absorption of rhodamine in the matrix was recorded at 535 nm, while fluorescence was detected at 554 nm. The calibration curves exhibited high linearity within the concentration ranges of 0,02–0,10 mg/L for colorimetric analysis and 0,002–0,06 mg/L for fluorescence measurements. The proposed method was successfully applied to the determination of rhodamine in groundwater samples. The use of PMM offers a simple, rapid, and highly sensitive approach to rhodamine detection, making it suitable for environmental monitoring and chemical analysis.*
Key words: *rhodamine, solid phase extraction, polymethylmethacrylate matrix, spectrophotometry, fluorometry.*

Введение

Химические трассеры, включая флуоресцентные красители, широко применяются для мониторинга распределения буровых растворов в геологических структурах и водоносных горизонтах [1]. Среди них родамин 6Ж выделяется высокой чувствительностью, устойчивостью к биодеградации и стабильностью в различных средах, что делает его перспективным маркером для гидрогеологических и геохимических исследований. Однако низкие концентрации родамина 6Ж в реальных образцах и матричные эффекты затрудняют его точное определение, требуя эффективных методов предварительного концентрирования.

В данной работе в качестве твердофазного экстрагента для спектрофотометрического и флуоресцентного определения родамина была использована полиметакрилатная матрица (ПММ), которая более проста в обращении, а однородность ее среды обеспечивает высокую воспроизводимость измерений оптического сигнала. Представленные в работе методики отличаются простотой, высокой селективностью и минимальным использованием органических растворителей, что делает их перспективными для анализа сложных природных образцов, включая воды нефтяных месторождений.

Экспериментальная часть

Для экстракции родамина 6Ж была использована прозрачная полиметакрилатная матрица, полученная методом радикальной полимеризации метилметакриловой кислоты в виде прозрачной пластины при температуре 60 °C в течение 4 часов. В качестве пластификатора применялся полиэтиленгликоль PEG-400 в концентрации 4 %. Из полученного образца полимера вырезали пластинки массой 0,03 г, размером 4,0 × 4,0 мм и толщиной 0,60 ± 0,04 мм [2].

Рабочие растворы родамина 6Ж готовили растворение точной навески препарата в дистиллированной воде (Merck, 98,7 %). Для создания необходимого значения pH растворов использовали 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH, стандарт-титры для pH-метрии (ООО Экросхим, Россия), при этом все применяемые реактивы имели аналитическую степень чистоты.

Оптические спектры растворов и ПММ регистрировали на спектрофотометре с точностью 0,1 нм. Флуоресцентные измерения выполняли с использованием спектрофлуориметра Varian Cary Eclipse, настроенного на длину волны 554 нм. Процесс спектрофотометрического и флуоресцентного определения родамина 6Ж с использованием ПММ представлен на рис. 1. Измерения оптического поглощения проводили при 535 нм, а флуоресценции при 554 нм.

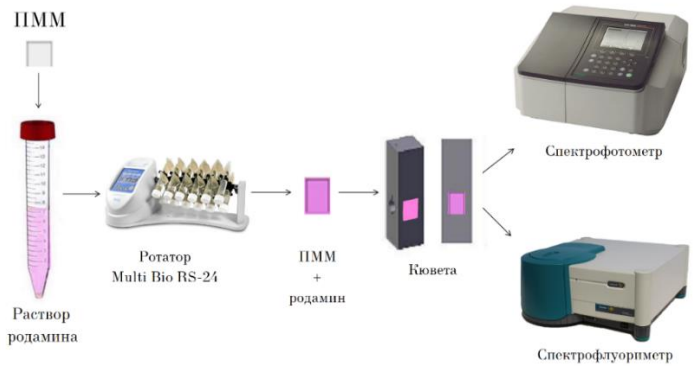


Рис. 1. Схема процедуры определения родамина 6Ж

Результаты

После экстракции родамина 6Ж прозрачная ПММ окрашивается в розово-красный цвет. Спектры поглощения и флуоресценции родамина 6Ж в водных растворах и ПММ представлены на рис. 2.

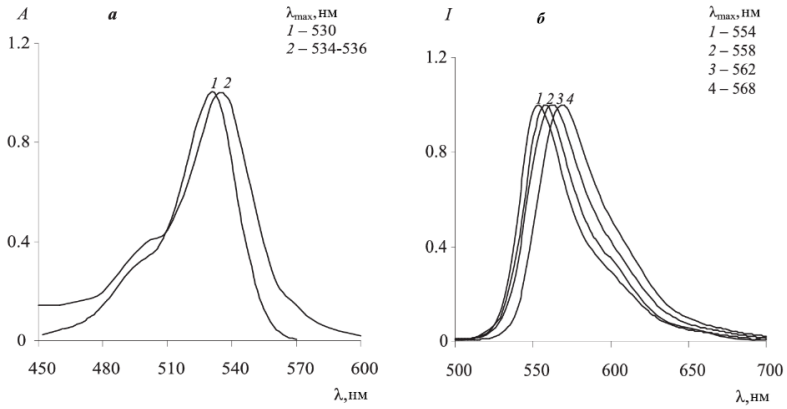


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции родамина 6 Ж: Спектры поглощения родамина 6Ж в водном растворе (1), и в ПММ после контакта с раствором родамина 6Ж концентрации 0,4 мг/л (2) (а); Спектры флуоресценции родамина 6Ж в водном растворе (1) и в ПММ после контакта с растворами родамина 6Ж (б) различных концентраций, мкг/л: (2) – 0,1; (3) – 0,2; (4) – 0,4

Полоса поглощения родамина 6Ж в ПММ (510–550 нм) шире, чем в растворе, а максимум смещён в длинноволновую область (534–536 нм), что свидетельствует об агрегации молекул при низких концентрациях, это, вероятно, может быть обусловлено делокализацией молекулярных орбиталей на малых расстояниях. Флуоресценция родамина в ПММ также смещена в длинноволновую область (554 нм). При увеличении концентрации родамина до 0,4 мг/л спектры изменяются, указывая на изменение поведения молекул.

На рис. 3, а, б представлены градуировочные зависимости, для определения родамина с использование полиметакрилатной матрицы, демонстрирующие линейную зависимость в пределах концентраций аналита 0,02–0,10 мг/л и 0,002–0,06 мг/л для спектрометрических и флуоресцентных измерений соответственно. Рассчитанные пределы обнаружения составили 014 мг/л и 0,0005 мг/л. Эти значения значительно ниже минимальных концентраций родамина, которые содержатся в реальных образцах, что подчеркивает высокую чувствительность предложенных методик.

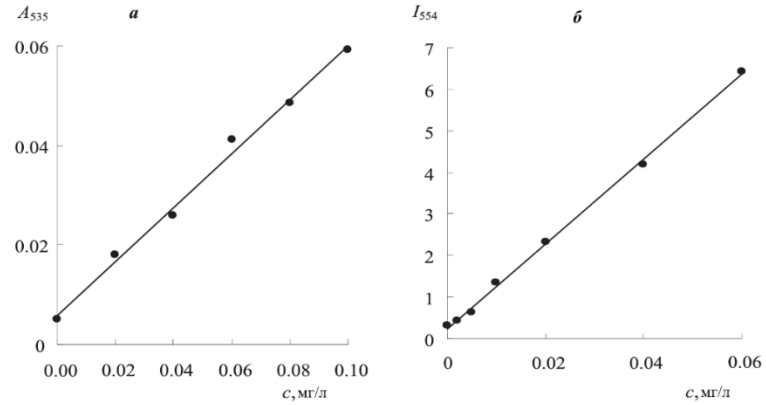


Рис. 3. Градуировочные зависимости для определения родамина 6Ж: при спектрофотометрических измерениях (а); при измерении интенсивности флуоресценции (б)

Разработанные методики были апробированы при анализе проб пластовых вод на содержание в них родамина 6Ж.

Заключение

Разработанные методики твердофазно-спектрофотометрического и твердофазно-люминесцентного определения родамина 6Ж, основанные на его селективном извлечении ПММ с последующим определением непосредственно в фазе матрицы, обладают высокой эффективностью и чувствительностью, просты в выполнении, не требуют использования токсичных растворителей и выполнимы с использованием стандартного оборудования.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ проект FSWM-2025-0013.

Список литературы

1. Serres-Piole C., Preud'homme H., Moradi-Tehrani N., Allanic C., Jullia H., Lobinski R., Water tracers in oilfield applications: guidelines, // J.Pet.Sci.Eng. – 2012. – Vol. 98–99. – P. 22–39.

2. Патент РФ № 2272284 Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ / Н.А. Гавриленко, Г.М. Мокроусов; Заявлено 18.08.2004; Опубл. 20.03.2006, Бюл. № 8. – 9 с.

УДК 547.857.4

Производные теофиллина в лечении заболеваний мочеполовой системы

А.Н. Яременко[1,2], Д.А. Кулагина[2]
Научный руководитель: член-корр. РАН, д.х.н. С.В. Сысолятин
[1]Алтайский государственный медицинский университет
Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 40, 656038
[2]Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322
E-mail: a.n.yaremenko@mail.ru

Theophylline derivatives in the treatment of genitourinary system diseases

A.N. Yaremenko[1,2], D.A. Kulagina[2]
Scientific Supervisor: Corr. Member of RAS, Dr. S.V. Sysolyatin
[1]Altai State Medical University, Russia, Altai Krai, Barnaul, Lenin str., 40, 656038
[2]Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies SB RAS, Russia, Altai Krai, Biysk, Socialisticheskaya str., 1, 659322
E-mail: a.n.yaremenko@mail.ru

Abstract. *The problems of causes of mortality and health preservation of the population are considered. A substrate for chemical modification is proposed for the purpose of creating drugs for the treatment of diseases of the genitourinary system.*
Key words*: theophylline, etamiphylline, diuresis, urogenital system.*

Введение

Основными причинами смертности населения в современном мире являются заболевания, относящиеся к двум группам – сердечно-сосудистым заболеваниям и респираторным. По данным Всемирной организации здоровья, опубликованным в докладе 2020 г, в период с 2000 по 2019 гг. человечество сумело снизить смертность по причинам инфекционных болезней. Однако, за это же десятилетие в топ-10 причин смерти вошли заболевания почек, смертность от которых выросла с 813 тыс. случаев до 1,3 млн. В докладе 2024 г. ВОЗ констатирует перемещение данной причины смерти в мире с 19 места (2000 г.) на 9 (2021 г.) в этом списке, что более характерно для стран с высоким уровнем дохода [1]. Кроме того, функционирование почек, и всей мочеполовой системы в целом, оказывает влияние на качество жизни человека. Ввиду сложившейся тенденции, уместно обратить внимание на данную группу заболеваний.

Цель работы заключается разработке методов синтеза новых производных теофиллина, обладающих биологической активностью в области лечения заболеваний мочеполовой системы.

Теофиллин (1,3-диметилксантин) – природный алкалоид, широко применяющийся в лечении бронхообструктивных патологий дыхательной системы – хроническая обструктивная легочная болезнь (ХОБЛ), эмфиземы, астмы [2, 3]. При этом проявляется противовоспалительный и иммуномодулирующий эффект, а также выраженное влияние на гемодинамику [4].

Ранее теофиллин использовали в качестве мочегонного средства, действие которого основано на увеличении почечного кровотока и скорости клубочковой фильтрации, а также снижении реабсорбции натрия в проксимальных канальцах почек. Однако, к данному эффекту быстро развивается толерантность [4].

В последнее время к теофиллину и его производным снова проявляется интерес. Например, в поисках улучшенных селективных лигандов-антагонистов аденозинового рецептора A_{2B}, которые потенциально могут быть противоастматическими или противодиабетическими препаратами, были синтезированы различные производные

алкилксантина, замещенные в 1-, 3-, 7- и 8-положениях [5]; новые производные теофиллина, содержащие производные ацетилена, а так же содержащие 1,2,3-триазолы с вариантными нуклеозидными производными с целью изучения противораковой и противомикробной активностей [6]; производные тиазолидин-4-он, содержащие ксантиновую группу, в качестве потенциальных противодиабетических препаратов [7].

Экспериментальная часть

Определение физико-химических параметров полученного продукта было проведено на базе Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск): ЯМР-спектрометр «Bruker AM-400».

7,02 г (0,039 моль) теофиллина добавляют к раствору 3,12 г (0,078 моль) гидроксида натрия в 80,0 мл воды. В условиях интенсивного перемешивания в полученную смесь вносят 7,44 г (0,043 моль) гидрохлорида 2-хлоро-N,N-диэтилэтанамина и нагревают. Реакционную колбу прогревают при 100 °С (6 часов), после чего смесь охлаждают и хлороформом извлекают полученное вещество из раствора тройной экстракцией (25 мл). По результатам промывки органических слоев водой, сушки над сульфатом магния (безводным) и упаривания растворителя, получают остаток, который растворяют в 60,0 мл этилового спирта. К спиртовому раствору приливают 60,0 мл эфира и 3,4 мл соляной кислоты, с последующей фильтрацией выпавшего осадка. Выход продукта в виде кристаллов белого цвета с температурой плавления 253–255 °С составляет 65 %.

1Н ЯМР (хлороформ-d, м.д.): 1,46-1,54 (т, 6Н, CH_3), 3,16-3,26 (м, 6Н, CH_2), 3,42 (с, 3Н, CH_3), 3,63 (с, 3Н, CH_3), 5,04 (т, 2Н, CH_2), 8,27 (с, 1Н).

Определение фармакологической активности выполнено на базе кафедры фармакологии имени профессора В.М. Брюханова и Исследовательского центра коллективного пользования ФГБОУ ВО АГМУ Минздрава России.

Эксперименты по определению фармакологической активности проведены на крысах-самцах Wistar (отделение генетики животных и человека Новосибирского ФИЦ ИЦиГ СО РАН). Исследования на животных соответствуют требованиям ФЗ № 498-ФЗ «Об ответственном обращении с животными и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» от 27.12.2018 г. и «Правилам надлежащей лабораторной практики (GLP)», утвержденным Приказом №-708 Минздрава РФ от 23.08.2010 г [8]. Биологическое исследование проведено ежедневным введением препарата зондом внутрижелудочно в дозе 15 мг/кг с определением среднего значения суточного диуреза, а также содержания натрия, калия и креатинина в моче в сравнение с интактной группой.

Результаты

Путем алкилирования теофиллина гидрохлоридом 2-хлор-N,N-диэтилэтанамина был получен этамифиллин. В целях применения препарата в виде различных фармацевтических форм предпочтительнее получение этамифиллина в солевой форме из-за улучшенной растворимости.

По результатам фармакологического эксперимента выявлено: 1) статистически значимый рост суточного диуреза относительно исходного уровня с 6-го дня введения и до конца эксперимента в 1,3-1,9 раза; 2) статистически значимый рост выделения натрия с мочой относительно исходного уровня в 1,4-1,8 раза с 7-го дня введения вещества до конца эксперимента; 3) статистически значимый рост почечной экскреции калия относительно первоначального значения в 2-2,6 раза с 8-го по 10-й день введения исследуемого вещества; 4) суточная экскреция креатинина стабильна на протяжении всего эксперимента.

Заключение

Теофиллин широко применяется в лечении бронхообструктивных заболеваний, оказывая бронходилатирующее действие, механизм которого состоит в ингибировании фосфодиэстеразы. При этом теофиллин не является селективным ингибитором и способен оказывать действие на 5 типов фосфодиэстераз, а также выступает антагонистом аденозиновых рецепторов (A_1 и A_2) [3], что находит отражение во влиянии на мочеполовую систему человека [9]. Если аденозин способен оказывать вазоактивное действие, то теофиллин предотвращает снижение скорости клубочковой фильтрации [10]. Однако, не все исследователи обнаруживают защитное действие теофиллина на функцию почек. В виду этого, перспективен поиск новых производных теофиллина, обладающих большей биологической активностью и терапевтическим индексом, а также имеющим меньшие побочные эффекты в лечении заболеваний мочеполовой системы.

Список литературы

1. Десять основных причин смерти // Всемирная организация здравоохранения: офиц. сайт. – 2024. – URL: https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death (дата обращения 04.03.2025)

2. Регистр лекарственных средств России: офиц. сайт. – URL: https://www.rlsnet.ru (дата обращения 04.03.2025).

3. Белоусов Ю.Б. Современные представления о фармакодинамике теофиллина // Качественная Клиническая Практика. – 2002. – № 3. – С. 4−9.

4. Фарзтдинов К.М. Теофиллин и его производные // Пульмонология. – 1993. – № 3. – С. 79–85.

5. Kim S.A. Structure-Activity Relationships at Human and Rat A2B Adenosine Receptors of Xanthine Derivatives Substituted at the 1-, 3-, 7-, and 8-Positions // Journal of Medicinal Chemistry. – 2002. – Vol. 11, № 45. – P. 2131.

6. Ruddarraju R.R. Design, synthesis, anticancer, antimicrobial activities and molecular docking studies of theophylline containing acetylenes and theophylline containing 1,2,3-triazoles with variant nucleoside derivatives // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2016. – Vol. 123. – P. 379–396.

7. Constantin S. Synthesis and biological evaluation of the new 1,3-dimethylxanthine derivatives with thiazolidine-4-one scaffold // Chemistry Central Journal. – 2017. – Vol. 1, № 11. – P. 1–13.

8. Яременко А.Н. Синтез и перспективы применения этамифиллина в качестве диуретического средства // Южно-сибирский научный вестник. – 2024. – № 1. – С. 351−353.

9. Pingle S.C. Osmotic diuretics induce adenosine A1 receptor expression and protect renal proximal tubular epithelial cells against cisplatin-mediated apoptosis // J Biol Chem. – 2004. – Vol. 279, № 41. – P. 43157−43167.

10. Дунаева А.Р. Контраст-индуцированная нефропатия при коронароангиографии // Практическая медицина. – 2014. – Т. 3, № 79. – С. 35−40.

УДК 615.45

Строение и функциональные свойства препаратов, производимые АО «ОРГАНИКА»

С.А. Яркова
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский Государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д.36, 634050
E-mail: sofa-yarkova@mail.ru

The structure and functional properties of medicines produced by "ORGANIKA"

S.A. Iarkova
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: sofa-yarkova@mail.ru

Abstract. *In the present study, we examined the structure and functional properties of medicines, as well as methods for the quantitative determination of these substances.*
Key words: *functional properties, quantitative determination, substances, structure.*

Введение

Уже в древности люди, используя природные лекарственные вещества, пытались спасти свою жизнь и вылечить какие-либо заболевания. Для этого они могли использовать растительные экстракты или препараты, которые были получены из сырого мяса. В настоящее время сырьём для получения лекарственных средств служат также растения (листья, трава, цветки, семена, плоды, кора, корни) и продукты их обработки. [1].

Лекарственные средства вводятся в организм различными путями и оказывают разнонаправленные эффекты на физиологические процессы. Для реализации терапевтического действия они подвергаются биотрансформации, вступая в химические взаимодействия с электролитами и биологическими жидкостями, что приводит к снижению их токсичности. Выделение метаболитов осуществляется через экскреторные системы: желудочно-кишечный тракт, мочевыделительную систему, респираторный тракт, потовые железы и другие пути выведения.

Фармакологический эффект лекарственных средств обусловлен модификацией физико-химических параметров внутренней среды организма, что может сопровождаться образованием комплексов с биологическими субстратами или прямым воздействием на клеточную протоплазму, в ряде случаев приводящим к её деструкции.

На клеточном уровне препараты проявляют либо стимулирующее, либо ингибирующее влияние на метаболическую активность. Ключевым фактором, определяющим характер и выраженность фармакологического ответа, является дозировка действующего вещества, поскольку она определяет степень изменения гомеостатических параметров.

В рамках данного исследования изучаются биоактивные соединения, обеспечивающие специфические фармакологические свойства препаратов.

Так, например, «Флувоксамин» является мощным ингибитором обратного захвата серотонина, избирательно повышает его активность в клетках головного мозга (нейронах), оказывая, таким образом, антидепрессивный эффект, «Мельдоний» в условиях повышенной нагрузки восстанавливает равновесие между доставкой и потребностью клеток в кислороде, устраняет накопление токсических продуктов обмена в клетках, защищая их от повреждения; оказывает также тонизирующее влияние. «Аминалон» – ноотропное средство, улучшает процессы метаболизма тканей головного мозга, способствует утилизации глюкозы мозгом и удалению из него токсичных продуктов обмена. «Нитразепам» оказывает центральное миорелаксирующее, анксиолитическое и противосудорожное действие [2].

Цель работы: изучить функциональные свойства, показания лекарственных средств, которые производятся компанией АО «Органика».

Экспериментальная часть

В работе было количественно определено содержание активного вещества в четырех препаратах, которые имеются на производстве АО «Органика»: «Флувоксамин», «Мельдоний», «Аминалон», «Нитразепам».

Количественное определение «Флувоксамин».

Приборы: индикаторный электрод, электрод сравнения.

Реактивы: точная навеска субстанции (флувоксамин малеат), уксусная кислота (безводная), хлорная кислота (как индикатор).

Методика: Определение проводили методом титриметрии. Растворили 0,35 г (точная навеска) субстанции в 50 мл уксусной кислоты безводной и титровали 0,1 М раствором хлорной кислоты. Конечную точку титрования определили потенциометрически. Параллельно проводили контрольный опыт: 1 мл 0,1 М раствора хлорной кислоты соответствует 43,44 мг флувоксамина малеата $C_{15}H_{21}F_3N_2O_2 \cdot C_4H_4O_4$.

Количественное определение «Мельдоний»:

Приборы: индикаторный электрод, электрод сравнения.

Реактивы: точная навеска субстанции мельдоний, уксусная кислота (безводная), хлорная кислота (может являться индикатором), индикатор – 0,1 мл 0,5 % раствора кристаллического фиолетового.

Методика: Определение проводили методом титриметрии. Растворили 0,1 г (точная навеска) субстанции в 40 мл уксусной кислоты безводной и титровали 0,1 М раствором хлорной кислоты. Конечную точку титрования определяли потенциометрически (т.е. индикатором будет являться 0,1 М раствор хлорной кислоты) или с индикатором (0,1 мл 0,5 % раствора кристаллического фиолетового) до перехода окраски в голубовато-зелёную. Параллельно проводили контрольный опыт: 1 мл 0,1 М хлорной кислоты соответствует 14,62 мг мельдония $C_6H_{14}N_2O_2$.

Количественное определение «Аминалон»:

Приборы: pH-метр.

Реактивы: таблетки препарата (аминалон), формальдегид, гидроскид натрия, индикатор-фенолфталеин.

Методика: Определение проводили методом титриметрии. В мерную колбу вместимостью 200 мл поместили 10 таблеток препарата, прибавили 100 мл воды и встряхивали в течение 10 минут до полного диспергирования таблеток, доводили объем раствора водой до метки, перемешивали и фильтровали через бумажный фильтр с размером пор 8–15 мкм, отбрасывая первые 25 мл фильтрата (мутность раствора не влияет на результат). Далее устанавливали конечную точку титрования любым из нижеперечисленных способов:

1) Визуальная оценка конечной точки титрования. 10 мл испытуемого раствора помещали в коническую колбу вместимостью 100 мл, прибавляли 10 мл раствора формальдегида, предварительно нейтрализованного 0,1 М раствором натрия гидроксида (индикатор – 0,2 мл фенолфталеина раствор 1 %) до слабо-розового окрашивания, и титровали натрия гидроксида раствором 0,1 М до розового окрашивания.

2) Потенциометрическая фиксация конечной точки титрования. В мерный стаканчик вместимостью 150 мл помещали 10 мл испытуемого раствора, прибавляли 40 мл воды и 10 мл формальдегида раствора 1 %, предварительно нейтрализованного натрия гидроксида раствором 0,1 М до pH 8,8. Полученный раствор титровали потенциометрически натрия гидроксида раствором 0,1 М до pH 8,8.

Содержание γ-аминомасляной кислоты в таблетке в миллиграммах (X) вычисляли по формуле (1):

$$X = \frac{V \cdot 10{,}31 \cdot K \cdot 200}{10 \cdot 10} = V \cdot 10{,}31 \cdot K \cdot 2, \quad (1)$$

где V – количество раствора 0,1 М гидроксида натрия, израсходованного на титрование испытуемого раствора, мл, К – поправочный коэффициент 0,1 М гидроксида натрия, соответствующий 10,31 мг γ-аминомасляной кислоты.

Количественное определение «Нитразепам»:

Приборы: электроды для потенциометрического титрования.

Реактивы: навеска субстанции (нитразепам), уксусный ангидрид, хлорная кислота, индикатор (раствор кристаллического фиолетового).

Методика: Определение проводили методом титриметрии. Около 0,25 г (точная навеска) субстанции растворили в 40 мл уксусного ангидрида и титровали 0,1 М раствором хлорной кислоты. Конечную точку титрования определяли потенциометрически (индикатором выступает хлорная кислота 0,1 М) или с индикатором – 0,1 мл 0,1 % раствора кристаллического фиолетового. Параллельно проводили контрольный опыт: 1 мл 0,1 М раствора хлорной кислоты соответствует 28,13 мг нитразепама.

Результаты

В ходе эксперимента было содержание веществ с помощью титрования. Чаще всего использовалось потенциометрическое титрование. Было выявлено: 1 мл 0,1 М раствора хлорной кислоты соответствует 43,44 мг флувоксамина малеата $C_{15}H_{21}F_3N_2O_2 \cdot C_4H_4O_4$, 1 мл 0,1 М хлорной кислоты соответствует 14,62 мг мельдония $C_6H_{14}N_2O_2$, 1 мл 0,1 М раствора хлорной кислоты соответствует 28,13 мг нитразепама.

Заключение

В результате проведённого эксперимента получили активные вещества препаратов, которые производятся компанией АО «Органика», с помощью титрования. Тем самым в ходе практики был улучшены навыки в методе потенциометрического титрования. Данные активные вещества дают функциональные свойства препаратов, которые были рассмотрели в начале работы.

Список литературы

1. Биологические лекарственные препараты // Институт фармакопеи и стандартизации в сфере обращение лекарственных средств: сайт. – 2015. – URL: https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-14/3/3-3/gamma-aminomaslyanaya-kislota-tabletki/?ysclid=m797pwgkim874091105 (дата обращения: 10.03.2025).

2. Фармацевтические субстанции синтетического происхождения // Институт фармакопеи и стандартизации в сфере обращение лекарственных средств : сайт. – 2015. – URL: https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-14/2/2-1/nitrazepam-nitrazepam-nitrazepamum/?ysclid=m797z77l1i894136057 (дата обращения: 10.03.2025).

УДК 544.778.4

Наночастицы Cu-Zn в контактных линзах: инновационный подход к контролируемому высвобождению антибиотика с высокой антибактериальной активностью

А.Э. Яфаева, В.А. Тарасенко
Научный руководитель: д.т.н. О.В. Бакина
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail: yafaeva98@mail.ru

Cu-Zn nanoparticles in contact lenses: an innovative approach to controlled release of antibiotic with high antibacterial activity

A.E. Yafaeva, V.A. Tarasenko
Scientific Supervisor: Dr. O.V. Bakina
Institute of Physics of Strength and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, 2/4 Akademichesky str., 634055
E-mail: yafaeva98@mail.ru

Abstract. *In present study we've developed a new approach an approach to incorporate Cu-Zn nanoparticles into contact lenses for the controlled vancomycin release. Cu-Zn nanoparticles were chosen due to their antibacterial activity and low toxicity. The combination of antibiotic with nanoparticles represents a unique platform to enhance the efficacy of bacterial keratitis treatment. The results showed a significant reduction in the growth of S. aureus at a concentration of 50 μg/mL, and the combination with nanoparticles at a concentration of 50 μg/mL has the maximum effect on the bacteria. Prolonged antimicrobial effect on bacterial structure confirms the spectrophotometric method. The stability of ion release confirms the bactericidal effect of these nanoparticles can be long lasting and sustained.*
Key words: *nanoparticles, antibiotic, bacterial keratitis.*

Введение

В настоящее время в связи с развитием антибиотикорезистентности большое внимание уделяется разработке материалов с антимикробными свойствами. В связи с этим исследователи сосредоточились на улучшении свойств полимерных с помощью различных методов, таких как сополимеризация, модификация с добавками в том числе наночастиц [1]. Антимикробные наночастицы стали перспективным направлением, демонстрируя уникальные свойства, производя ионы и гидроксильные радикалы, которые эффективно убивают бактерии [2].

Контактные линзы из полимерных гидрогелей ежедневно используют миллионы потребителей по всему миру. Некоторые из них используются для коррекции дефектов зрения, в то время как другие используются в эстетических целях и терапевтических целях. Контактные линзы с контролируемым высвобождением лекарств представляют собой перспективное направление в лечении глазных заболеваний. Однако, поверхность линз может способствовать образованию устойчивых к антибиотикам биопленок [3].

В качестве антибиотика для лечение бактериального кератита подходит ванкомицин, так как он является стандартом в комбинированной терапии тяжелого и резистентного грамположительного кератита [4].

Цель данной работы заключается в разработке инновационного подхода контролируемого высвобождения ванкомицина с высокой антибактериальной активностью в коммерческих контактных линзах с добавлением наночастиц Cu-Zn.

Экспериментальная часть

Наночастицы были получены электрическим взрывом двух проволок (ЭВП) в атмосфере аргона [5]. ЭВП обладает рядом преимуществ для биомедицины перед другими методами, такими как чистота получаемых порошков и высокая производительность (не менее 200 г/ч). Соотношение металлов в НЧ Cu-Zn составляло 53 % и 47 % масс. и обеспечивалось толщиной взрываемых проволок.

В качестве лекарственного препарата использовали антибиотик ванкомицин (Белмедпрепараты РУП, Беларусь), который является антибиотиком последнего поколения для лечения бактериального кератита [6]. Концентрацию ванкомицина определяли спектрофометрически (СФ-2000, ОКБ Спектр, Россия) при длине волны 280 нм.

Наночастицы анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2100, JEOL, Япония), рентгенофазового анализа РФА (XRD 6000, Shimadzu, Япония), седиментационного анализа (CPS DS24000, CPS Instruments, США), термодесорбции азота (Сорбтометр–М, Катакон, Россия) и микроэлектрофореза (ZetasizerNano ZSP, Malvern InstrumentsLtd, Великобритания) (рис. 1).

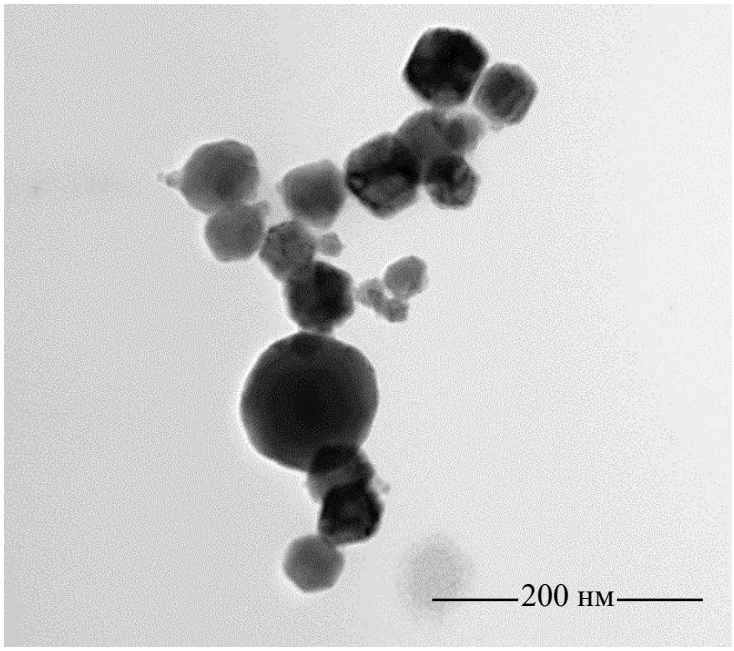


Рис. 1. ПЭМ изображения наночастиц Cu-Zn

Со временем металлические наночастицы могут высвобождать ионы металла с течением времени и для определения концентрации высвободившихся ионов меди в наночастиц в водных растворах использовался метод спектрофотометрии [2]. Спектр поглощения водной суспензии наночастиц Cu и Cu-Zn соответствует длине волны равной 430 нм.

Для оценки антимикробного действия НЧ и композита использовали бактерии *S.aureus*, определение проводили по ГОСТ Р59072 [7]. Определение минимальной подавляющей концентрации проводили при помощи планшетного фотометра (MultiscanFC, ThermoScientific, США).

Результаты

Установлено, что синтезированные НЧ имеют нормально-логарифмическое распределение по размерам и средний размер 82 ± 2 нм. По данным РФА, фазовый состав НЧ Cu-Zn близок к фазовому составу, характерному для выбранного соотношения компонент в равновесном состоянии. В образце присутствуют фазы, соответствующие твердому раствору

на основе меди, интерметаллидам Cu_5Zn_8 и $CuZn_5$ и оксиду цинка. Такие НЧ в нашем исследовании были получены впервые.

Анализ размеров областей когерентного рассеяния ($D_{окр}$) НЧ позволяет утверждать, что структура частиц близка к поликристаллической ($D_{окр} < a_n$). Распределение компонент в отдельных частицах близко к исходному, задаваемому с помощью подбора диаметров проволочек. Удельная поверхность НЧ, рассчитанная по БЭТ, составила 13,1 $м^2/г$, дзета-потенциал 22,22 ± 0,30 мВ. Наличие положительного дзета-потенциала будет способствовать адгезивному взаимодействия НЧ с поверхностью бактериальной клетки.

В антимикробном тесте НЧ продемонстрировали значительное снижение роста *S.aureus* уже в концентрации 50 мкг/мл. Также был обнаружен выраженный синергетический антибактериальный эффект при их совместном применении с ванкомицином в такой же концентрации, что приводит к снижению дозировки препарата и высокой биосовместимости полученного композита.

Исследование кинетики биодеградации НЧ Cu-Zn показало, что через 6 суток экспозиции количество ионов Cu^{2+} составило 0,00794 мкг/мл и далее оставалось постоянным в течение всего срока наблюдений (8 суток). Количество ионов Zn^{2+} оставалось ниже пре обнаружения спектрофотометрического метода. Это связано со стабильностью интерметаллидов.

Заключение

В результате проведенных исследований были получены новые НЧ Cu-Zn с высоким содержанием фазы интерметаллидов. Определена их антимикробная активность в отношении S.aureus как отдельно, так и в сочетании в ванкомицином. МИК ванкомицина в сочетании с концентрацией наночастиц Cu-Zn в концентрации 50 мгк/мл соответственно. Спектрофотометрический анализ показал стабилизацию ионов наночастиц на 8–9 сутки, что означает, что бактерицидное воздействие этих наночастиц может быть длительным и устойчивым.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW–2021-0007.

Список литературы

1. Бахрушина Е.О., Анурова М.Н., Демина Н.Б., Лапик И.В., Тураева А.Р., Краснюк И.И. Системы доставки офтальмологических препаратов. // Разработка и регистрация лекарственных средств – Москва, 2021. – № 1. – С. 57–66.

2. Suresh K. M., Chakraborty S., Manna S., Mandal S. M. Antimicrobial nanoparticles: current landscape and future challenges // RSC Pharmaceutics. – 2024. – № 1. – P. 388.

3. Tong W.Y, Tan W.N., Kamarul Azizi M.A., Leong C.R., El Azab I.H., Lim J.W., Mahmoud MHH, Dailin DJ, Ibrahim MM, Chuah LF. Nanoparticle-laden contact lens for controlled release of vancomycin with enhanced antibiotic efficacy // Chemosphere. – 2023. – Vol. 338. – P. 1–8.

4. Jacob L., Cherumkuzhi M.S., Salih A.E., Butt H. Biogenic gold nanoparticle-based antibacterial contact lenses for color blindness management // Advanced Engineering Materials. – 2024. – Vol. 26. № 5, – P. 1–11.

5. Lozhkomoev A.S., Kazantsev, S.O., Kondranova A.M., Fomenko A.N., Pervikov A.V., Rodkevich N.G., Bakina O.V. Design of antimicrobial composite nanoparticles ZnxMe (100-x)/O by electrical explosion of two wires in the oxygen-containing atmosphere // Materials and Design. – 2019. – Vol. 183. – P. 1–8.

6. Akova B.B., Baykara M., Kıvanç S.A., Yilmaz H., Cicek S. Comparing the ocular surface effects of topical vancomycin and linezolid for treating bacterial keratitis. // Cutaneous and Ocular Toxicology. – 2016. – Vol. 35, № 2, P. 126–130.

7. ГОСТ Р 59072-2020. Средства дезинфицирующие. Суспензионный метод определения антимикробной активности. – Москва: Стандартинформ, 2020. – 10 с.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XXII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Компьютерная верстка *С.А. Поробова*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ