



ХИМИЯ

ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**СБОРНИК
НАУЧНЫХ СТАТЕЙ**

2020

ФГБОУ ВО «Ростовский государственный медицинский университет»
Минздрава России
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

ХИМИЯ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Сборник научных статей
по материалам V Всероссийской
научно-практической конференции
студентов и молодых ученых

Ростов-на-Дону – Таганрог
Издательство Южного федерального университета
2020

УДК 542-043.86(063)

ББК 24я43

X46

Под редакцией к.х.н., доцента М. О. Горбуновой , к.т.н., доцента Е. М. Баян

X46 Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей по материалам V Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых / под ред. М. О. Горбуновой, Е. М. Баян. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2020. – 432 с.

ISBN 978-5-9275-3479-1

Сборник содержит статьи по материалам V Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 22–23 мая 2020 г.) с участием студентов, аспирантов, молодых ученых, научных сотрудников и преподавателей вузов России и ближнего зарубежья. В соответствии с программой конференции сборник состоит из шести разделов: «Биоорганическая и медицинская химия», «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», «Экологические проблемы и анализ реальных объектов», «Химия новых материалов», «Современные аспекты химического образования», «Достижения современной химии (для аспирантов и молодых ученых)». В каждом разделе представлены статьи участников конференции в алфавитном порядке.

Статьи опубликованы в авторской редакции.

УДК 542-043.86(063)

ББК 24я43

ISBN 978-5-9275-3479-1

© Южный федеральный университет, 2020

© Ростовский государственный медицинский университет, 2020

© Кубанский государственный университет, 2020

Организационный комитет конференции

Горбунова М.О., к.х.н., зав. кафедрой химии РостГМУ, *г. Ростов-на-Дону* - **председатель оргкомитета**

Левченков С.И., к.х.н., зам. декана химического факультета ЮФУ по научной работе, *г. Ростов-на-Дону* – **заместитель председателя оргкомитета**

Апяри В.В. – д.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, *г. Москва*

Вершинин В.И. – д.х.н., заслуженный работник высшей школы РФ, профессор кафедры аналитической химии ОмГУ им. Ф.М.Достоевского, *г. Омск*

Кучменко Т.А. – д.х.н., профессор РАН, зав. кафедрой физической и аналитической химии ВГУИТ, *г. Воронеж*

Смирнова Н.В. – д.т.н., профессор технологического факультета Южно-Российского государственного политехнического университета им. М.И. Платова, *г. Новочеркасск*

Распопова Е.А. – к.х.н., декан химического факультета ЮФУ, *г. Ростов-на-Дону*

Антонов А.С. – к.х.н., доцент Института химии СПбГУ, *г. Санкт-Петербург*

Омельченко Г.В. — к.б.н., доцент кафедры химии РостГМУ, *г. Ростов-на-Дону*

Киселева Н.В. – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии факультета химии и высоких технологий КубГУ, *г. Краснодар*

Починок Т.Б. - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии факультета химии и высоких технологий КубГУ, *г. Краснодар*

Чернышев А.В. – к.х.н., ведущий научный сотрудник НИИ Физической и органической химии ЮФУ, *г. Ростов-на-Дону*

Ученые секретари оргкомитета:

Баян Е.М. – к.т.н., доцент кафедры общей и неорганической химии химического факультета ЮФУ, *г. Ростов-на-Дону*

Цыганкова Е.П. – ассистент кафедры химии РостГМУ, *г. Ростов-на-Дону*

Технические секретари оргкомитета:

Новомлинский И.Н. – к.х.н., преподаватель кафедры электрохимии химического факультета ЮФУ, *г. Ростов-на-Дону*

Волкова М.Г. – студентка химического факультета ЮФУ, *г. Ростов-на-Дону*

СОДЕРЖАНИЕ

I. БИООРГАНИЧЕСКАЯ И МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

Бандурина А.Р., Панфилова Ю.Ю., Цыганкова Е.П., Метелица И.А. Методика КФ-ПЦР в анализе амниотической жидкости	14
Батыренко А.А. Синтез и особенности строения 2-дихлорметил-5-арил-2Н-тетразолов	17
Бахмутская Д.А., Кириченко Е.П., Цыганкова Е.П., Колесникова Т.С. Влияние температуры гибридизации на устойчивость зондов при исследовании амниотической жидкости	19
Баян Ю.А., Шинкоренко Д.В., Горбунова М.О., Щербакова Е.Ю. Исследование адсорбционной активности углей, полученных из скорлупы фундука, фисташки и грецкого ореха	22
Великая Е.В., Великая В.А., Шустанова Т.А. Роль RGS-белков в онкогенезе и анализ смертности от онкозаболеваний в г. Ростове-на-Дону за 2019 год	24
Гаршина М.С., Вовненко К.С., Горбунова М.О., Апери В.В. Экстракционно-цветометрический метод контроля качества бромидсодержащих фармацевтических препаратов	28
Деревнин И.А., Тарасова М.А., Ивановская Е.В., Лусс А.Л., Дятлов В.А. Синтез биоразлагаемых наноразмерных носителей лекарственных средств на основе полиэтил-2-цианоакрилата	30
Доровская Е.С, Менжулина Д.А., Мураховский И.А., Кучменко Т.А. Возможности газовых сенсоров для ранней диагностики нарушений обмена липидов у детей	33
Загоскин М.А. Взаимное влияние цианобактерий и микромицета <i>fusarium culmorum</i> на концентрацию продуктов их метаболизма	35
Зиновьева А.Д., Политова П.А. Изучение производных тиено[3,2-с]пиридинов в домино-реакциях с активированными алкенами и алкинами	39
Ивашенко Л.И., Буков Н.Н. Протонирование 3-гидрокси-4Н-оксопирани-2,6-дикарбоновой кислоты	41
Ихсанов Е.С., Тасмагамбетова Г.Е., Литвиненко Ю.А. Фитохимический состав липофильной фракции плодов растения <i>rosa canina</i> L. рода шиповник (<i>rosa</i>)	44
Киндоп В.К., Беспалов А.В., Доценко В.В. Синтез новых полициклических ансамблей, несущих тиено[2,3-б]пиридиновый и тиазолиновый фрагменты	46
Корепанова Я.С., Черепанов И.С. Антиоксидантная активность гликозилариламинов в условиях термоокислительного стресса	48

Костенко Е.В., Цыганкова Е.П., Метелица И.А. Сравнительная характеристика процессов гибридизации зондов в исследовании крови и амниотической жидкости	50
Курдюков Е.Е., Митишев А.В., Родина О.П., Водопьянова О.А., Шелудякова Ю.Б., Маскалёва Ю.Р., Золкина Н.Г. Идентификация и количественное определение органических кислот в стевии листьях	53
Лакина Н.В, Тарабарина А.А., Лыса В.А., Паздерина Д.А. Изучение поверхностных характеристик иммобилизованных в полимерные матрицы ферментов.....	57
Мачуха А.А., Доценко В.В. Синтезы новых пиранов и хроменов на основе 4-гидрокси-7,7-диметил-7,8-дигидро-6Н-хромен-2,5-диона	59
Мезенцева Д.А., Невская А.А. Синтез аминов и амидов на основе производных пирроло[2,1-а]изохинолинов	61
Некраса И.А., Библик Е.Ю., Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Определение класса острой оральной токсичности отдельных производных тетрагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазина.....	63
Оснач Д.С., Трофимцова И.А. Выделение пектина из плодов цитрусовых методом экстракции	66
Пушкарев С.А., Ткачева Ю.О., Распопова Е.А., Левченков С.И., Ширяева Я.С. Изучение антиоксидантной активности ферроценсодержащих гидразонов	68
Салихов Р.З., Низамов И.С., Батыева Э.С., Низамов И.Д. Хиральные соли дитиофосфорных кислот на основе мелатонина	70
Спасибенко Д.В. Синтез и биологическая активность 2-адамантил-5-арил-2Н-тетразолов.....	72
Струнина В.А., Степанова А.С. Определение дубильных веществ методом тонкослойной хроматографии в плодах и траве дёрена шведского, произрастающего в Мурманской области	74
Федоренко А.А., Рябоконт Л.П., Милевская В.В., Киселева Н.В. Субкритическое экстракционное извлечение компонентов эфирных масел шалфея лекарственного и мяты перечной	77
Шатов А.Ю., Бачурин С.С., Шестакова Т.Е., Могилкина А.С. 3D-ИК-Фурье спектроскопия в лабораторной диагностике	79
Шпингис Д.В., Тимченко Г.В., Белоконова А.С., Цыганкова Е.П., Щербакова Е.Ю. Подбор физических факторов на этапе отмывки при работе с амниотической жидкостью в методе флюоресцентной гибридизации	83

II. ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Абрамян М.К., Кучменко Т.А. Изучение экстракции бав крапивы двудомной водой и водно-этанольными растворами	86
Абусук Д.А., Никошвили Л.Ж. Применение Ru/HZSM-5 в реакции гидрирования левулиновой кислоты	88
Агеева В.А., Голубенко Е.В., Ромашенко И.А., Шубина Е.Н. Эффективные каталитические системы для превращения спиртов в альдегиды	91
Ахмедова А.С., Метелица И.А., Волошин Н.А., Горбунова М.О. Структурно-обусловленные спектрально-кинетические закономерности в ряду спирооксазинов	95
Бахвалова Е.С., Никошвили Л.Ж. Безлигандные палладий содержащие моно- и биметаллические каталитические системы на основе сверхсшитого полистирола в реакции Сузуки-Мияура.....	99
Белан В.В., Шубина Е.Н., Тягловая И.Н., Жукова И.Ю. Электрокаталитическое превращение спиртов в нитрилы.....	102
Василихина К.М., Погосова О.Г., Дябло О.В., Пожарский А.Ф. Моделирование биологически важных NH-л взаимодействий на основе пери-замещенных нафталинов	105
Галкина М.С., Колодина А.А., Цатурян А.А. Механизм расщепления 6,7-дигидро-5H-1,2,4-триазоло[3,4-b][1,3,4]гиадиазинового цикла	107
Дроган Е.Г., Бурлакова В.Э., Плеханова Е.В. Взаимосвязь электрохимических и триботехнических характеристик при трении пары латунь-сталь в кислых средах.....	110
Звягина В. Ю., Распопова Е. А., Ткачева Ю.О. Ферроценоилгидразон бензоилацетона: синтез, строение и комплексообразующая способность	113
Кислицин С.Е., Распопова Е.А., Буланов А.О., Ткачёва Ю.О., Левченков С.И. Синтез и комплексообразующая способность лигандной системы, содержащей ферроценовый и спиропирановый фрагмент.....	116
Климова А.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С. Замещение сложных оксидов неметаллами и переходными элементами.....	119
Лихидченко В.В., Распопова Е.А., Ширяева Я.С., Ткачёва Ю.О., Левченков С.И. Синтез и комплексообразующая способность лигандной системы, содержащей ферроценовый и салицилальдегидный фрагмент	121
Лялина К.Д., Кулаков В.Н. Разработка подхода к определению кобальта в виде кобальта трехвалентного методом инверсионной вольтамперометрии	123
Никитина А.А., Михайловская З.А., Буянова Е.С. Получение и свойства шеелитоподобных соединений на основе SrMoO ₄ и CaMoO ₄	127

Пономарчук Е.Е., Шкерица К.Н. Применение меди, цинка и золота в качестве модификаторов Pd-содержащих катализаторов кросс-сочетания	128
Стародуб А.Н., Ильина Т.А., Скорба В.Р., Новиков А.Н., Василёв В.А. Закономерности в изменении объемных свойств растворов галогенидов щелочных металлов в n-метилпирролидоне.....	130
Тихий А.А., Дяченко И.В. Спектры оптического поглощения производных карбо[с]аннелированного пиридина.....	133
Ульяненко Я.В., Леонов Ю.Д., Мокшина Н.Я. Жидкостная экстракция аминокислот различной структуры с применением растворов полимеров	136
Шерстюкова Д.Б., Ткачёва Ю.О., Ширяева Я.С., Распопова Е.А. Синтез, комплексообразующая способность и антиоксидантная активность 2-(4,6-диметилпиримин-2-ил)гидразона ацетилферроцена	138

III. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Алтухова А.А., Починок Т.Б. Спектрофотометрическое определение белков в биологических жидкостях по реакции с красителями группы сульфоталеинов.....	140
Баян Е.М., Горбунова М.О., Палий И.А. Оценка возможности очистки водных растворов от ионов кобальта техногенным отходом	143
Бойко Т.Г., Бурькин И.В., Бойко М.В. Использование хроматографии для изучения процессов формирования поверхностных пленок при трении ..	145
Величко А.Н., Тупогуз А.В., Горбунова М.О., Иванова Л.Н. Выбор методики определения хлоридов для мониторинговых исследований	147
Воронина Ю.А. Электрокоагуляция в присутствии модифицированного полиоксихлорида алюминия	150
Гаршина М.С., Яценко Ю.А., Горбунова М.О., Апяри В.В. Исследование возможности определения бромидов с использованием газовой экстракции и индикаторной бумаги, модифицированной треугольными нанопластинками серебра.....	153
Долгов Д.С., Репинская А.А., Озерянская В.В. Негативное воздействие на окружающую среду при обращении с отходами на территории Ростовской области.....	156
Достовалова Д.А., Подгородецкий Н.С. Предотвращение негативного воздействия горящих породных отвалов на атмосферный воздух	160
Игнатьева И.О., Пухир Ю.Н., Горбунова М.О., Кулягинова М.С. Экстракционно-цветометрическое определение хлоридов и бромидов в морских водах с использованием реактивных индикаторных бумаг, импрегнированных метиловым оранжевым	164

Карташова А.П., Ромаденкина С.Б. Природный многокомпонентный сорбент для сбора нефтепродуктов.....	167
Кириченко М.В. Об использовании ингибиторов при защите стальных электродов в условиях электрокоагуляционной очистки воды.....	170
Кожемякина А.И., Якупов П.П., Пахомова О.В. Анализ сорбционной активности металлоустойчивых бактерий рода bacillus по отношению к цинку.....	174
Колпащикова Ю.А. Определение меди и свинца в лекарственном препарате «цианокобаламин» методом инверсионной вольтамперометрии.....	178
Кобаев А.Ю., Майка А.Н., Кучменко Т.А. Подбор химически газовых сенсоров пьезоэлектронного носа для входной экспертизы мясного сырья.....	180
Кормишов А.Ю., Круглова Л.Э. Регулирование экологических характеристик топливных систем.....	182
Костина А.С., Руденко А.В., Колычев И.А., Киселева Н.В. Оценка каталитической активности модифицированных силикагелей, используемых в установках подготовки газа к транспорту.....	184
Лазарев Л.А., Голованев Е. С., Плаунов Д.А., Флик Е.А. Определение минерального состава бурового раствора FLOWZAN L.....	187
Максимович Е.Ю. Миграция тяжелых металлов в современном биогеоценозе.....	189
Медведева Е.С., Иванюк Е.В., Дахова А.А. Исследование фотокаталитических свойств сульфоиодида сурьмы, легированного катионами неодима.....	192
Медведева Е.С., Опарина А.Э. Определение фотокаталитической активности порошка сульфоиодида сурьмы и установление её концентрационной зависимости.....	195
Палий И.А., Лупейко Т.Г., Рыбальченко И.В. Влияние температуры на извлечение ионов кадмия из водных растворов.....	198
Репинская А.А., Долгов Д.С., Озерянская В.В. Утилизация отходов от производства обогащённого минерального порошка.....	200
Санникова Н.Ю., Олейникова Е.А., Животенко Т.С., Никулин С.С. Снижение экологической напряженности в производстве эмульсионных каучуков.....	203
Скрышник М.Ю., Баян Е.М., Волочаев В.А. Оценка возможности использования CeO_2 для фотокаталитической очистки сточных вод.....	207
Харланова А.Г., Филиппов Д.Ю., Кучменко Т.А. Выбор экстрагентов для извлечения бутанола-1 из воды.....	210
Шипилова Ю.Ю., Логинов С.В., Масалевич А.И. Физико-химические свойства продуктов термической обработки рисовой шелухи.....	212
Юрченко В.Е., Юрченко Е.Е., Какосьян А.А. Изготовление и исследование пеностекла с добавками соединений меди.....	216

IV. ХИМИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бикишев Э.А., Дармаева Н.Б., Побежимова А.А. Структурные особенности твердых растворов системы магнониобат свинца-магнотитанат лантана	219
Брюхов Р. Р., Андреева Н. А. Синтез ферритов со структурой шпинели методом нитратного горения на совмещенном топливе в щелочной среде	223
Ветохин В.Г., Муханова Е.А. Влияние Ge-замещенного гидроксипатита на биопленки	227
Высотин А.Б. Жаростойкие композиционные материалы на основе алмаза с добавками карбидов и боридов переходных металлов	230
Гринёва Д.А., Сидоренко Е.Н., Шпанько С.П. Электроемкость защитных органических пленок	233
Гудилина О.В., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Разработка технологии восстановления цвета окрашенных материалов	237
Демиденко Д.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К. Изучение комплексообразования меди(II) с рубеноводородной кислотой на поверхности полисилоксана	240
Дмитренков А.И., Никулина Н.С., Никулин С.С. Боровской А.М., Недзельская Е.А. Отходы растительного масла – модификаторы натуральной древесины	242
Ершова С.А., Чикава А.Р., Бурый Д.С., Левашов А.С. Газочувствительные свойства пленок оксида олова	246
Зинченко Т.А., Баян Ю.А., Баян Е.М., Влияние условий синтеза на структуру и размер материалов диоксида титана	248
Ивашенко Л.И., Буков Н.Н. Координационное соединение 3-гидрокси- 4Н-пиран-4-он-2,6-дикарбоновой кислоты с Fe(III): комплексный обзор по вопросам исследования спектрофотометрической реакции	250
Казакова А.В., Толстунов М.И., Нестеров А.А. Легирование метаниобата свинца $PbNb_2O_6$ ионами калия и марганца	253
Матишов А.А., Рыбина И.Н., Медведева Е.С. Определения серы в сульфиде йодиде сурьмы(III)	256
Меньшиков В.С., Беленов С.В. Активность и стабильность платино-содержащих катализаторов в реакции электроокисления метанола	259
Михайлова Т.С., Григорьев М.Н., Мясоедова Т.Н. Исследование методом Мотта-Шотки типа проводимости кремний-углеродных пленок, полученных электрохимическим методом	261
Молодцова Т.А., Куриганова А.Б. Получение нанокомпозита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ в условиях нестационарного электролиза под действием переменного импульсного тока	264
Павлец А.С., Алексеенко А.А., Алексеенко Д.В. Новый подход к получению высокоактивных PtCu/C электрокатализаторов	266

Паперж К.О., Алексеенко А.А. Влияние структурных характеристик на электрохимические параметры Pt/C катализаторов для НТЭ.....	269
Папета О.П., Зубков И.Н., Денисов О.Д., Яковенко Р.Е. Исследование влияния пористой структуры цеолита на совмещенный процесс синтеза и облагораживания углеводородов на Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /Beta/Al ₂ O ₃ катализаторе	271
Рассказова П.М. Бактериальная целлюлоза: получение и возможности практического применения.....	274
Рудь П.А., Решетникова Е.А. Изучение процессов фазообразования в системах (1-x)[Ba _{0.7} Ca _{0.3}]TiO ₃ -xBi[Zn _{0.5} Ti _{0.5}]O ₃ и (1-x)Ba[Zr _{0.2} Ti _{0.8}]O ₃ -xBi[Zn _{0.5} Ti _{0.5}]O ₃	276
Савинов А.Н., Лисневская И.В. Бесвинцовая магнитоэлектрическая композиционная керамика «цирконат-титанат бария-кальция – модифицированный феррит никеля».....	279
Салиев А.Н., Бакун В.Г. Влияние марганца на каталитические свойства кобальтового катализатора Фишера–Тропша.....	281
Саломатина А.И., Новикова А.А. Оптимизация метода модификации поверхности оксида меди(II)	285
Семенкова А., Липкин М.С., Алемасова Н.В., Бурховецкий В.В. Исследование анодного материала литий-ионных аккумуляторов на основе оксида графита	288
Соляникова В.С., Решетникова Е.А. Фазовые состояния в системах Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ – PbTiO ₃ и Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ –BiZn _{0.5} Ti _{0.5} O ₃	292
Федосеева Е.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Осипова В.А. Селективное извлечение золота(III) из растворов на модифицированном полисилоксане.....	296
Федосеев С.В., Иевлев М.Ю., Миловидова А.Г. Синтез эфиров пиридин-3,4-дикарбоновых кислот.....	298
Холмуродов Т.А., Мирзаев О.О., Катнов В.Е., Степин С.Н. Оптические свойства золь-гель покрытий, содержащих наночастицы серебра.	300
Храменкова А.В., Изварин А.И. Исследование морфологии поверхности и зарядового состояния элементов гибридного материала для суперконденсаторов.....	303
Храменкова А.В., Арискина Д.Н., Финаева О.А. Нестационарный электролиз как метод синтеза гибридных полимер-оксидных материалов	307
Цыганова В.А., Редькина В.М., Коротнева И.С. Разработка и применение связующего на основе латексов карбоксилсодержащих акриловых сополимеров при создании матричных таблеток	310
Чижикова А.А., Андреева В.Е., Кашпарова В.П. Полимерные материалы на основе диаллилфураноата.....	313

Чистякова Н.С., Ларина М.В. Формирование активной фазы кобальтового катализатора в присутствии оксидов марганца..... 317

V. СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Кобух В.Ю., Мальцева А.И., Рыбальченко И.В. Внеклассное мероприятие «Chemical brains» для школьников в дистанционной форме..... 319

Константинов М.Н., Кузенков Н.А., Омельченко Г.В., Колесникова Т.С. Использование знаний о витаминоподобных веществах в условиях предупреждения распространения коронавирусной инфекции 321

Кучеренко С.В., Ким В.Э., Метелица И.Е., Омельченко Г.В. Пластиковые отходы: микрощаг к решению глобальной проблемы..... 324

Лукьянова А.А., Медведева Е.С. Практическое занятие для школьников «Химия в аптечке!» 327

Малютина Г.И. Поддержка и развитие одарённости через включение в активное участие в региональном проекте «Одарённые дети» 329

Сарбекиян Н.Ш., Рыбина И.Н., Медведева Е.С. Повышение практической направленности обучения химии в седьмых классах средней школы 333

Сосновских А.И., Баян Ю.А., Лузянинов А.А. Организация работы по экологическому образованию в условиях дистанционного обучения..... 335

Цыганкова Е.П., Горбунова М.О., Омельченко Г.В., Никанорова И.Е., Иванова Л.Н., Ишихов Ю.А. Особенности образовательного процесса на кафедре химии РостГМУ 337

Шпак Т.В., Богатырева Н.К., Ткачёва Ю.О., Распопова Е.А., Ширяева Я.С. Проектные смены как способ достижения массовизации - критерия академической революции 340

Никанорова И.Е., Щербакова Е.Ю., Омельченко Г.В., Иванова Л.Н. Дистанционное обучение студентов фармацевтического факультета по органической химии в условиях самоизоляции 343

VI. ДОСТИЖЕНИЯ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ (ДЛЯ АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ)

Бибик И.В., Корокин М.В., Кривоколыско С.Г. Исследование острой пероральной токсичности вновь синтезированных производных α -цианотиоацетамида 347

Гудилина О.В., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Разработка технологии восстановления цвета окрашенных материалов..... 350

Даниленко М.В. Исследование процессов нуклеации и роста наночастиц платины при синтезе в жидкой фазе..... 353

Егорова М.А., Шабельская Н.П. Получение мелкокристаллического феррита цинка и изучение его каталитической активности 356

Зубков И.Н., Папета О.П., Хлиян Г.Т., Шилов М.А., Яковенко Р.Е. Разработка технологии гибридного катализатора синтеза зимнего и арктического дизельного топлива из синтез-газа.....	359
Зубков И.Н., Папета О.П. Хлиян Г.Т., Шилов М.А., Яковенко Р.Е. Влияние типа цеолита на одностадийный процесс получения синтетических жидких углеводородов на Co-SiO ₂ /цеолит/Al ₂ O ₃ катализаторах.....	362
Ипполитова Т.В., Толстунев М.И. Изготовление пьезоэлектрического композиционного материала типа 2-2-2 с пористым средним слоем на основе ЦТС-Р и ЦТС-36.....	366
Кривоколыско Б.С., Бибик Е.Ю., Доценко В.В., Фролов К.А., Кривоколыско С.Г. Получение новых производных цианоацетамида и изучение их влияния на показатели крови крыс с сочетанным парацетамольно-алкогольным поражением печени.....	368
Кудрина М.А., Кривоколыско Б.С., Бибик Е.Ю., Доценко В.В., Фролов К.А., Кривоколыско С.Г. Синтез новых производных пиримидо[4,3- <i>b</i>][1,3,5]тиадиазина, оценка их антиоксической и гепатопротекторной активности на модели острого токсического тетрахлорметанового гепатита.....	372
Кульченко Я.Ю., Дейнека В.И. Квантовохимический расчет электронных спектров халконных форм антоцианов	374
Курскова А.О., Фролов К.А., Кривоколыско С.Г., Доценко В.В. Взаимодействие циклогексанона и димера малонитрила с образованием 2,4-диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,3-дикарбонитрила.....	377
Лепёшкин И.О., Бережная А.Г., Чернявина В.В. Композитные электроды на основе активированного угля и гексацианоферрата калия, меди как перспективные электроды для суперконденсаторов.....	379
Могучих Е.А., Пальчиков А.С., Алексенко А.А. Изучение электрохимических характеристик Pt/C и Pt/C-N электрокатализаторов	382
Назаров М.А., Семенищева А.В., Толмачева И.А., Гришко В.В. Синтез на основе бетулина тритерпеноидов с фрагментом 1,3-дикетона.....	384
Назаров М.А., Печенкина А.А., Толмачева И.А., Гришко В.В. Синтез фуранотерпеноидов на основе аллобетулина	387
Невельская А.К., Беленов С.В. Изучение активности PtCuAu/C катализаторов в щелочной среде.....	389
Никулина Н.С., Булатецкая Т.М., Никулин С.С. Соль бензотриазола в производстве эмульсионных каучуков.....	391
Новиков Ю.В., Вязенова И.А. Производство нитрата калия с использованием органических экстрагентов	395
Олейниц Е.Ю., Дейнека В.И. Управление селективностью разделения в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ: влияние температуры	399

Пахолка Н.А., Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Взаимодействие арилиденцианотио(селено)ацетамидов с дибензоилметаном в условиях основного катализа.....	401
Сальникова К.Е., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Сульман М.Г. Исследование рутениевых катализаторов в процессе жидкофазного гидрирования фурфурола	403
Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В. Механоактивация γ - Al_2O_3 как подложки для катализаторов гидрогенизации.....	405
Соромотин В.Н., Яковенко Р.Е., Зубков И.Н. Дезактивации кобальтового катализатора синтеза длинноцепочечных углеводов из CO и H_2 при повышенном давлении.....	409
Ульянкина А.А., Чижикова А.А. Фотокаталитическое окисление 5-гидроксиметилфурфурола на электрохимически синтезированном диоксиде титана	413
Фаддеев Н.А., Клушин В.А., Смирнова Н.В. Проводящий полимерный композитный материал на основе растительного сырья для биполярных пластин топливных элементов	416
Чикава А.Р., Бурый Д.С., Левашов А.С. Разработка состава для получения стекол с регулируемой прозрачностью	419
Чикава А.Р., Бурый Д.С., Левашов А.С. Исследование устойчивости смарт-стекол к действию ультрафиолетового излучения.....	421
Ширяева Я.С., Распопова Е.А., Ткачева Ю.О., Буланов А.О., Левченков С.И. Синтез и комплексообразующая способность лигандных систем, содержащих ферроценовый фрагмент	423
Щербатых А.А. Исследование антиоксидантных свойств цистеина и глутатиона методами колориметрии и ВЭЖХ	426
Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П. Переработка углеродсодержащих материалов в синтетические моторные топлива, масла и твердые углеводороды	429

I. БИООРГАНИЧЕСКАЯ И МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

МЕТОДИКА КФ-ПЦР В АНАЛИЗЕ АМНИОТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ

Бандурина А.Р.¹, Панфилова Ю.Ю.¹, Цыганкова Е.П.¹, Метелица И.А.^{1,2}
¹Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,
²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: anastasia.0123@yandex.ru

Ключевые слова: синдром Кляйнфельтера, ПЦР, генетическое заболевание, ПЦР-диагностика.

Целью настоящей работы являлось проведение сравнительной характеристики методов КФ-ПЦР и метода флуоресцентной гибридизации для выбора наиболее эффективной методики выявления синдрома Кляйнфельтера.

Синдром Кляйнфельтера - это генетическое заболевание, встречающееся у мальчиков. Его особенность состоит в том, что у мальчиков появляется дополнительная женская хромосома и кариотип будет выглядеть следующим образом - 47XXY [1].

По статистике это довольно частая генетическая патология. Один из пятисот мальчиков может страдать синдромом Кляйнфельтера. Кроме того, заболевание является третьей по распространенности эндокринной патологией у мужского пола. Опережает его сахарный диабет и патология щитовидной железы [2].

Данное генетическое заболевание не передается по наследству, так как большинство больных являются бесплодными. Оно может возникать вследствие нарушения формирования яйцеклеток и сперматозоидов на ранних стадиях при нерасхождении хромосом в процессе мейоза или нарушении деления зиготы. Причем чаще мальчик получает материнскую X-хромосому, а не отцовскую [3].

Синдром Кляйнфельтера, в отличие от многих генетических заболеваний, во внутриутробном периоде развития никак не проявляется, предрасположенности к преждевременному прерыванию беременности нет. Симптомы заболевания обнаруживаются только к подростковому возрасту. К ним относятся:

- высокий рост;
- непропорциональное телосложение (длинные ноги и короткая талия);
- у некоторых имеется задержка в развитии речи;
- бесплодие;
- слабое оволоснение.

Синдром Клайнфельтера часто диагностируют до рождения ребёнка. Процедуру проводят в случаях, если:

- возраст женщины больше 35 лет;
- в семье есть ребенок с синдромом Дауна или с синдромом Хантера;
- близкие родственники имеют нарушения нервной системы;
- женщина является носителем гемофилии;
- оба родителя страдают серповидно-клеточной анемией.

Для диагностики заболевания осуществляется забор биологического материала методами амниоцентеза или биопсии хориона [4].

С помощью этих методов получают околоплодную жидкость, которую и используют для исследования в ПЦР. Диагностика позволяет установить заболевание на ранних сроках беременности и проводится у женщин позднего детородного возраста с высоким риском развития различных генетических дефектов, при носительстве гемофилии, если оба родителя страдают болезнью Тэй-Сакса или серпосерповидно-клеточной анемией, если кто-то из родителей болен хореей Гентингтона.

В экспериментальной части нашей работы мы провели сравнительную характеристику методов КФ-ПЦР и метода флуоресцентной гибридизации для выбора наиболее эффективной методики выявления синдрома Клайнфельтера.

Исследования проводились в лабораторном отделе медико-генетического центра Ростовского государственного медицинского университета, в котором для выявления синдрома Клайнфельтера наряду с FISH-исследованием амниотической жидкости использует методику КФ-ПЦР.

Проведенные нами исследования методом КФ-ПЦР включали в себя три стадии: выделение ДНК из амниотической жидкости методом твердофазной экстракции, подготовку ПЦР-смеси и процедуру секвенирования. Было установлено, что достоверность результатов, полученных методом КФ-ПЦР, была сопоставима с достоверностью стандартного кариотипирования. Однако, отобранный для исследования материал характеризуется низким качеством, а именно малой количеством. Именно поэтому при исследовании амниотической жидкости методика КФ-ПЦР являлась предпочтительной. Для ПЦР-амплификации использовались флуоресцентно-меченные специфические праймеры для отдельных маркеров. По количеству и соотношению высоты пиков, выдаваемых капиллярным ДНК-анализатором, нами производилась оценка числа копий хромосомы. Исследование выполнялось выделением ДНК из амниотической жидкости, но можно анализировать любой биоматериал, содержащий ДНК (пуповинная кровь, ворсины хориона или плаценты). Достоверность полученных результатов составляет 95-99%. Анализ одновременно проводился для шести образцов. Всего было

исследовано двадцать четыре образца. Параллельно проводились исследования тех же образцов методом флуоресцентной гибридизации. Время исследования обоих методов составило примерно 24 часа. Из двадцати шести образцов синдром Клайнфельтера был выявлен у восьми исследуемых.

Таким образом, в результате сравнительной характеристики двух методик было выявлено, что достоверность результатов примерно одинакова, однако в методике КФ-ПЦР наблюдалось существенное преимущество – возможность определения контаминации материнской кровью. Это дает возможность различать хромосомные аномалии, возможно имеющиеся у матери и хромосомные аномалии плода.

Список литературы

1. Heidi Chial // Cytogenetic Methods in Diagnosing Genetic Disorders [Электронный ресурс] URL: <http://www.nature.com/scitable/topicpage/cytogenetic-methods-in-diagnosing-genetic-disorders-875>.

2. Бандурина А.Р., Панфилова Ю.Ю., Цыганкова Е.П. Влияние концентрации ионов магния на активность полимеразы // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам III региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. 2018. С. 29-34.

3. Мкртумян Р.Г., Бутенко А.Э., Цыганкова Е.П. Анализ мутаций, делеций, инсерций в гене CALR // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам III региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. 2018. С. 68-71.

4. Бандурина А.Р., Панфилова Ю.Ю., Цыганкова Е.П. Аналитическая специфичность праймеров в определении мутации гена кальретикулин // В сборнике: Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. 2019. С. 29-32.

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ 2-ДИХЛОРМЕТИЛ-5-АРИЛ-2H-ТЕТРАЗОЛОВ

Батыренко А.А.

Санкт-Петербургский технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург,

e-mail: alinabatyrenko@mail.ru

Ключевые слова: 2-дихлорметил-5-арил-2H-тетразолы, тетразолы, дихлоркарбен, дифракция рентгеновских лучей, органическое основание.

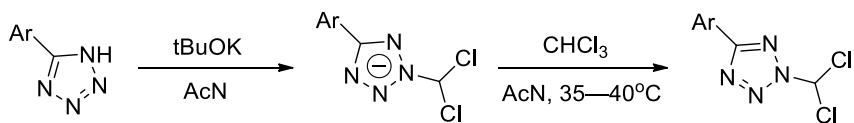
Производные тетразола широко используются в медицине и биохимии. Интерес к этим соединениям обусловлен, прежде всего, высокой антибактериальной активностью таких веществ по отношению к различным штаммам патогенных бактерий.

Тетразолильный фрагмент, являющийся синтетическим фармакофором, вводят в структуру уже известных лекарственных веществ или эндогенных соединений с целью получения новых биологически активных веществ. Такие соединения за счет наличия тетразолильного цикла в своей структуре могут обладать большей активностью и меньшей токсичностью [1].

Дихлорметильные производные тетразольного цикла можно рассматривать как аналоги антибактериальных средств, содержащих дихлорметильный фрагмент, таких как хлорамфеникол (левомицетин).

Ранее в серии работ синтез 2-дихлорметил-5-фенилтетразола проводился по реакции 5-фенилтетразолида с дихлоркарбеном в водной среде в присутствии едкого натра, однако выход целевого продукта при таких условиях не превысил 20% [2].

В данной работе условия реакции были пересмотрены. В качестве исходных соединений к синтезу был выбран ряд 2-дихлорметил-5-арил-2H-тетразолов, содержащих электронодонорные и/или электроноакцепторные заместители (CH₃, CH₂Br, CF₃, NH₂, NO₂, Cl, F, I, Br, OH) в бензольном кольце в различных положениях. Синтез был проведен по реакции 5-арил-2H-тетразолов с трихлорметаном в щелочной среде. Неорганический растворитель был заменен органическим ацетонитрилом, а в качестве основания был использован третбутилат калия.



Описанные выше условия позволили получить серию 2-дихлорметил-5-арил-тетразолов с выходами до 66% (см. таблицу 1).

Таблица 1. Влияние заместителей на выходы продуктов реакции.

Ar	Выход (%)	Ar	Выход (%)
4-NO ₂ C ₆ H ₄	64	2-ClC ₆ H ₄	64
4-IC ₆ H ₄	61	3-NO ₂ , 5-NO ₂ C ₆ H ₃	54
3-NO ₂ C ₆ H ₄	60	2-Cl, 4-CF ₃ C ₆ H ₃	56
2-MeC ₆ H ₄	58	2-NH ₂ , 3-Br, 5-NO ₂ C ₆ H ₂	55
4-CH ₂ BrC ₆ H ₄	59	2-OHC ₆ H ₄	66

Структура полученных соединений была полностью подтверждена с помощью современных физико-химических методов анализа: масс-спектрометрии высокого разрешения (HRESI-MS), ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР-спектроскопии, а также дифракции рентгеновских лучей на монокристалле (см. рисунок).

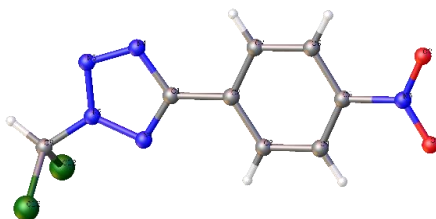


Рис. Дифракция рентгеновских лучей на монокристалле 2-дихлорметил-5-(4-нитрофенил)-2H-тетразола.

Таким образом, разработанный метод синтеза 2-дихлорметил-5-арил-2H-тетразолов открывает доступ к новому классу перспективных соединений, которые не только потенциально обладают биологической активностью, но также могут служить промежуточными соединениями для дальнейшего алкилирования галогена и введения различных фрагментов в структуру.

Список литературы

1. Ostrovskii V. A., Popova E. A., Trifonov R. E. Developments in tetrazole chemistry (2009–16) // *Advances in heterocyclic chemistry*. Academic Press, 2017. V. 123. P. 1-62.
2. Trifonov R. E. et al. Synthesis and structure of tris (5-phenyltetrazol-1-yl) methane // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2007. V. 43. № 3. P. 320-325.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГИБРИДИЗАЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЗОНДОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ АМНИОТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ

Бахмутская Д.А.¹, Кириченко Е.П.¹, Цыганкова Е.П.¹,
Колесникова Т.С.^{1,2}

¹Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: diana.bakhmutskaia@yandex.ru, kirichenko-98@mail.ru

Ключевые слова: гибридизация, зонды, амниоцентез, хромосомный анализ

Цель работы: экспериментально подобрать наиболее оптимальный температурный интервал процесса гибридизации.

Синдром Дауна (также известный как Дауна или Трисомия 21) является неизлечимым генетическим заболеванием, которое вызывает значительные проблемы физического и психического здоровья, а также инвалидность. Наблюдается снижение когнитивных функций (ухудшение памяти, речи, мышления и суждения, которые выражены в большей степени, чем нормальные возрастные изменения).

Беременная женщина может пройти тестопределение синдрома Дауна у плода.

Пренатальный диагноз устанавливается путем комплекса исследований, основные из которых — пренатальный биохимический скрининг, эхографический скрининг и селективные цитогенетические исследования. Биохимические и ультразвуковые исследования позволяют только заподозрить хромосомную болезнь (ХБ), т.е. выделить беременных в группы риска. Постановка диагноза возможна при проведении инвазивной пренатальной диагностики.

Наиболее точные тесты для выявления Дауна включают тестирование околоплодной жидкости (жидкость вокруг плода, требуется амниоцентез) на предмет аномальных хромосом, связанных с Дауном. Тест требует введения иглы в живот матери, что увеличивает риск выкидыша. Таким образом, тест не подходит для того, чтобы их можно было предоставлять всем беременным женщинам. Если беременная женщина носит ребенка с синдромом Дауна, то необходимо принять решение о том, прекратить или продолжать беременность. Эта информация предлагает родителям возможность планировать жизнь с ребенком Дауном.

Синдром Патау является достаточно редким хромосомным заболеванием, обусловленным наличием у ребенка дополнительной 13-й хромосомы. В результате возникают множественные пороки развития, затрагивающие состояние мозга, костно-мышечной и нервной систем

ребенка, его психическое развитие, наличие лицевого дисморфизма, глазных аномалий и др. Диагностика и подтверждение диагноза «синдром Патау» проводится во время пренатального скрининга, который является подтверждением сомнений, возникших при ультразвуковом осмотре в I и II триместрах возможна визуализация врожденных пороков, специфических для данной патологии выявляемых во время беременности. При ультразвуковом осмотре в I и II триместрах возможна визуализация врожденных пороков, специфических для данной патологии. Особые трудности в диагностике и генетическом консультировании представляют случаи дискордантности кариотипа при диагностике синдрома Патау в I триместре беременности.

Материалом для исследования является амниотическая жидкость, которая должна доставляться в лабораторию в свежем виде.

При сравнении данных FISH с результатами кариотипа для хромосом 13, 18, 21, X и Y у 83 человек, прошедших тестирование, в анализе FISH не было обнаружено ложноположительных или отрицательных результатов. Результаты, полученные FISH и цитогенетическое связывание, были в полном соответствии.

Наша исследовательская работа проводилась на базе лабораторного отдела медико-генетического центра ростовского государственного медицинского университета. Задача состояла в оптимизации метода флуоресцентной гибридизации под биологический материал – амниотическую жидкость. Данная задача возникла вследствие того, что после проведенных исследований было установлено – стандартная методика обработки крови для FISH анализа дает худший результат для амниотической жидкости (нет необходимой интенсивности сигнала при работе с микроскопом).

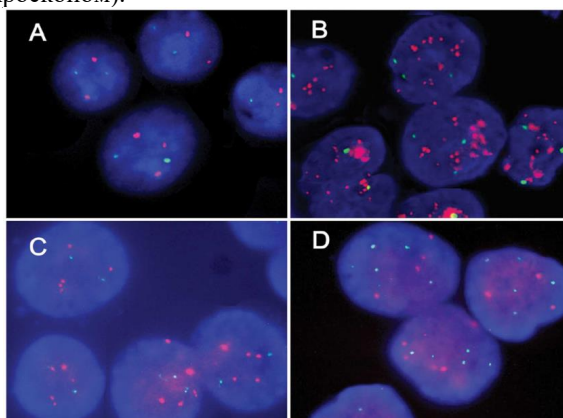


Рис. А, В - кровь; С, D - амниотическая жидкость.

Нами была изучена зависимость устойчивости зондов от температуры гибридизации. Важнейшую роль играет первый этап процесса, на нем происходит конструирование зондов. Размер зонда должен быть достаточно большим для того, чтобы гибридизация происходила по специфическому сайту, но и не слишком большой (не более 1 тыс. п. о.), чтобы не препятствовать процессу гибридизации. Мы проверили несколько температурных интервалов: 76-77 °С, 75-76 °С, 74-75 °С.

Экспериментально было доказано что наибольшая эффективность мечения зондом наблюдается в температурном интервале - 75-76 °С.

Вывод: В исследовании амниотической жидкости для получения сигнала высокой четкости и интенсивности оптимальным является температурный интервал - 75-76 °С.

Список литературы

1. Аванесов А.Р., Цыганкова Е.П. Методы стабилизации РНК в диагностике ХМЛ // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам I региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. 2016. С. 16-19.

2. Бандурина А.Р., Панфилова Ю.Ю., Цыганкова Е.П. Влияние концентрации ионов магния на активность полимеразы // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам III региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. 2018. С. 29-34.

3. Мкртумян Р.Г., Бутенко А.Э., Цыганкова Е.П. Анализ мутаций, делеций, инсерций в гене CALR // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам III региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. 2018. С. 68-71.

4. Гловатая Е. И. и др. Мозаицизм при пренатальной диагностике синдрома Дауна в I триместре беременности // Пренатальная диагностика. 2011. Т. 10. № 3. С. 222-226.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СКОРЛУПЫ ФУНДУКА, ФИСТАШКИ И ГРЕЦКОГО ОРЕХА

Баян Ю.А.¹, Шинкоренко Д.В.², Горбунова М.О.^{1,2}, Щербакова Е.Ю.^{1,2}

¹Южский федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: bayan.yulia@yandex.com

Ключевые слова: угли, адсорбция, скорлупа ореха.

При отравлениях для оказания первой доврачебной помощи наиболее широко используются активированные угли. Механизм их действия основан на процессах адсорбции, которые часто используются для очистки водных растворов от различных загрязняющих веществ [1-2].

Для получения углей используется разное органическое сырье, чаще всего – невозобновляемые ресурсы (каменные угли, нефтяной кокс и пр.) или возобновляемый ресурс – древесину. Однако экологически и экономически более целесообразно в качестве сырья для производства сорбентов использовать отходы производства [3-5]. Так, например, скорлупа кокосового ореха, лужга подсолнечника, рисовая шелуха, отходов переработки соломы и фруктовых косточек успешно используются для производства сорбентов [6].

Для данного исследования были выбраны угли, полученные из скорлупы различных орехов, имеющихся в нашем регионе. Выбор материала обусловлен тем, что получаемые из скорлупы орехов угли высокопористые, с прочным каркасом и не содержат вредных примесей, что делает возможным их применение в том числе в медицине и пищевой промышленности. Целью исследования было определить наиболее перспективное сырье из имеющихся в нашем регионе отходов производства пищевых продуктов (скорлупы фундука, фисташки, грецкого ореха) для получения активированных углей.

Угли получали методом низкотемпературного пиролиза из скорлупы фундука, фисташки, грецкого ореха при медленном нагреве до 300 °С в течение 2 ч в ретортной печи с электрообогревом. Адсорбционную активность воздушно-сухой партии углей определяли по традиционной методике по красителям метиленовому синему (МС) и метиловому оранжевому (МО) с контролем концентрации фотометрическим методом на спектрофотометре КФК-3, погрешность измерения – 5% [7]. Адсорбционную активность определяли в мг красителя на 1 г угля. Результаты определения адсорбционной активности углей, полученных низкотемпературным пиролизом и древесины, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Адсорбционная активность углей, полученных из отходов производства пищевых продуктов и древесины

Материал	Адсорбционная активность углей (мг/г) по	
	МС	МО
Уголь из скорлупы грецкого ореха	83	84
Уголь из скорлупы фундука	81	82
Уголь из скорлупы фисташки	80	80
Уголь из древесины	80	80

Установлено, что максимальной адсорбционной активностью по отношению к органическим веществам обладает уголь, полученный из скорлупы грецкого ореха. Учитывая, что в нашем регионе скорлупа грецкого ореха является достаточно массовым отходом пищевого производства, её можно рекомендовать в качестве недорогого местного сырья для производства активированного угля.

Список литературы

1. Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунова М.О. Использование карбонатсодержащего техногенного отхода для очистки водных растворов от ионов цинка(II) // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 9. С. 1482-1486.
2. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О. Взаимодействие карбонатсодержащего реагента с ионами тяжелых металлов в водных растворах // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1063-1067.
3. Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Баян Е.М. Глубокая очистка водных растворов от хрома (III) техногенным карбонатсодержащим отходом // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. № 10. С. 1648-1650.
4. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Толстоброва Е.В. Очистка водных растворов от ионов свинца (II) техногенным карбонатсодержащим реагентом // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 10. С. 1511-1515.
5. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Толстоброва Е.В. Очистка сточных вод от ионов алюминия техногенным карбонатсодержащим реагентом // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 50-55.
6. Камбарова Г.Б., Сарымсаков Ш. Получение активированного угля из скорлупы грецкого ореха // Химия твердого топлива. 2008. № 3. С. 42-46.
7. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Издательство стандартов. 1976. 24 с.

РОЛЬ RGS–БЕЛКОВ В ОНКОГЕНЕЗЕ И АНАЛИЗ СМЕРТНОСТИ ОТ ОНКОЗАБОЛЕВАНИЙ В Г. РОСТОВЕ-НА-ДОНУ ЗА 2019 ГОД

Великая Е.В., Великая В.А., Шустанова Т.А.

*Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: velikaya.2021@list.ru*

Ключевые слова: GPCRs (G-protein-coupled-receptors), RGS (Regulators of G-protein signaling), GAPs (GTPase Activating Proteins), RGS-box, онкогенез

В настоящее время в мире отмечается перманентное увеличение числа онкобольных, что побуждает исследование молекулярно-генетических механизмов онкогенеза и поиск новых лекарств [1-3]. Большой научный интерес представляет изучение нарушений GPCR–G белковой сигнализации в клетке. Известно, что G-белок, получая сигнал от рецептора, меняет свою конформацию, в результате чего α -субъединица теряет сродство к ГДФ, меняя его на ГТФ, и отсоединяется от димера $\beta\gamma$.

Методами секвенирования ДНК обнаружены мутации в некоторых G- α субъединицах при раке. Эти мутации вызывают нарушение активности гуанозинтрифосфатазы (GTPase), что является причиной канцерогенеза. Компоненты GPCR – G белковой сигнализации часто мутируют, например, при ювенальной меланоме опухоль содержит активные мутации в одном из двух гомологичных G-белков: Gaq (закодирована GNAQ) и Gal1 (закодирована GNA11). Исключение – белок Gal3 в некоторых типах лимфомы, который содержит неактивные мутации, играющие супрессорную роль вместо канцерогенной. Активирующие мутации также были описаны в G β 1 (GBN1) и G β 2 (GBN2) субъединицах при различных лейкомиях, приводящие к диссоциации связанных G- $\beta\gamma$ субъединиц при канцерогенезе [4].

RGS (Regulators of G-protein signaling) – белки - регуляторы, первоначально обнаруженные в дрожжах *Saccharomyces cerevisiae*, проявляют активность путем взаимодействия с Ga – субъединицами. Механизм, посредством которого RGS ингибируют сигнализацию G-белка – стабилизация переходного состояния гидролиза ГТФ Ga-субъединицы, в результате чего происходит повышение её внутренней активности и ускорение деактивации. Таким образом, RGS белки работают в качестве ускорителей ГТФазы – GAPs (GTPase Activating Proteins). Первое доказательство их вовлеченности в канцерогенез пришло от известных свойств онкогенных Gg-белковых мутантов: две наиболее распространённые мутации белка Gaq в ювенальной меланоме влияют на остатки Gln²⁰⁹ и Arg¹⁸³ так, что в результате образуются белки с аналогичными дефектами в активности ГТФазы. Их различие в том, что

ГТФазная активность вторых может быть ускорена RGS белками, в то время как первые невосприимчивы к RGS GAPs. В клетках мутанты GaqGln²⁰⁹ способны стимулировать митогенетическую сигнализацию и онкогенез. В опухолях, возникающих естественным путем, они обнаруживаются чаще, чем мутанты Gaq Arg¹⁸³, что указывает на их необходимость для роста клеток. В то же время пациенты с синдромом Стерджа-Вебера имеют Arg¹⁸³ мутации в Gaq без образования опухоли. То есть потеря RGS GAP-опосредованной регуляции в Gaq Gln²⁰⁹ может быть решающей для онкотрансформации. Дальнейшее изучение RGS белков не дало однозначных результатов, так как RGS имеют и другие GAPs-независимые функции. Так, ингибирование опухолевого ксенотрансплантата у мышей опосредовано белком RGS4, который может реверсировать мутацию, специфически подавляя GAP активность. Инактивация белка RGS17 при некоторых видах рака приводит к усилению сигнализации G-белка, способствуя росту раковых клеток. Белок RGS6 может работать как супрессор, даже после специфического удаления GAP активности. Домен, обеспечивающий опосредованное связывание GAP с Ga субъединицей, называется RGS-box. Он является главным посредником при передаче сигнала в клетку. Рак-ассоциированные мутации проанализированы на 20 белках RGS-семейств: A/RZ, B/R4, C/R7, D/R12. Установлено, что все эти RGS-белки работают как GAPs, обладая во многом сходной высококонсервативной третичной структурой RGS-доменов для связывания с Ga субъединицей. Экспериментально получены все известные мутации в домене RGS-box, описанные в раковом геномном атласе. Мутации в соответствующем гене, локализованные вне домена RGS, исключены из анализа. Показано, что частота мутаций на 1 аминокислоту в RGS-box схожа для большинства исследованных RGS-белков. Общее число мутаций в RGS-box составило 475, охватывая 90% домена. Мутации в RGS-box идентифицированы для каждого отдельного RGS белка в диапазоне от 4 (в RGS14) до 68 (в RGS12). RGS-box мутации обнаружены в 22 типах рака, классифицированных по органу происхождения, от 1 мутации в медуллобластоме до десятков мутаций в раке лёгких и меланоме [5].

Таким образом, GPCR – G сигнализация является одним из наиболее уязвимых и подверженных мутациям мест. С практической точки зрения это может быть использовано для устранения дефектов на генетическом уровне и предотвращения онкогенетической трансформации и возникновения рака.

Цель исследования: анализ структуры смертности от онкозаболеваний в г. Ростове-на-Дону за 2019 г. по данным бюро судебно-медицинской экспертизы ГБУ РО БСМЭ.

Материалы и методы: были рассмотрены акты судебно-медицинского исследования трупов, имеющих отношение к умершим от злокачественных новообразований (ЗНО). Выборка исследования составила 1073 человек (из 7757 трупов, всего вскрытых в 2019 г). Данные сортировались по возрастам, полу, локализации ЗНО. Исследование проводилось в архиве БСМЭ в три этапа: сбор данных, их обработка, выводы. Распределение по возрасту произошло на 9 групп в следующих диапазонах: 7-19, 20-29, 30-39 лет и т.д. По локализации ЗНО разделены по системам органов: ЖКТ, ЦНС, дыхательная, выделительная, половая, органы чувств, ОДС, ЖВС, кровь, лимфатическая. Сбор информации происходил вручную, его особенность в непосредственной работе с достоверными данными. Статистическая обработка данных происходила при помощи Excel. Результаты представлены в процентном соотношении.

Результаты исследования: увеличение числа умерших от ЗНО происходит одновременно с ростом их возрастов: у группы 20-29 лет число умерших составило 0,09 %, у 30-39 - 2,14 %, у 40-49 - 5,13 %, у 50-59 - 13,9 %, у 60-69 - 25,44 %. Максимальное число умерших достигается в 70-79 лет (25,63 %), после чего смертность быстро идёт на спад (23,02 % в 80-89 и 4,1 % в 90-100) по той причине, что эти возраста переступают порог средней продолжительности жизни. Стоит отметить 1-ю группу (0,56%), состоящую, в основном, из детей 7-10 лет. Разница между женщинами (49,67%) и мужчинами (50,33 %) незначительна. При распределении ЗНО по их локализации, выяснилось, что наиболее подверженным к возникновению опухолей является ЖКТ - 33,3% от всего организма, причём из 100 % этой системы 36,8% относится к печени. Вкупе с поджелудочной железой (18,3 %), большие пищеварительные железы составляют 55,1% и, таким образом, представляют главный очаг ЗНО. Также в ЖКТ выделяется кишечник - 25 % (из-за толстой кишки - 84,52 % от всего кишечника) и желудок - 11,2 %. Стоит отметить опухоли языка (2,03 %): большинство из них высокодифференцированы (G1) и лишь 37,5% из них дали метастазы. В дыхательной системе сильнее всего страдают лёгкие (79,58 % опухолей лёгких метастазировали), процент ЗНО глотки и гортани мал - 5,32 % от всей системы. Затем лидирует половая система - 15,2% (из-за молочной железы - 46,1 % от половой системы). Процент опухолей без первично выявленного очага - 6,2 %. К ЦНС относится 4,56%. В выделительной системе (4,3 %) нет выраженных органов, расположенных к онкогенезу: в почках и мочевом пузыре опухоли возникали почти одинаково часто, однако мочевой пузырь давал метастазы на 3,42 % больше, нежели почки вместе взятые. В лимфатической системе (2,1 %) преобладает лимфома Неходжкина - 56% от лимфатической системы. Органы чувств формируют 2,03 % (из-за рака кожи). Рак крови - лейкоз - составляет 1,3 %. ОДС и ЖВС составляют менее 1 %.

Выводы: наиболее подвержены возникновению ЗНО оказались люди пожилого возраста, что подтверждает мутационную теорию канцерогенеза. Поражение ЖКТ занимает лидирующие позиции, вероятно, в результате особенностей пищевого поведения, а количество ЗНО лёгких говорит о неудовлетворительной экологической обстановке и большой доле курильщиков среди жителей города.

Список литературы

1. Чойнзонов Е.Л., Белевич Ю.В., Чижевская С.Ю. Современные методы лечения больных раком гортани и гортаноглотки // Сибирский онкологический журнал. 2016. №3. С. 91-96.

2. Рябчиков Д.А., Чепелова Н.К., Воротников И.К., Денчик Д.А. Современные методы лечения рака молочной железы у пожилых // Российский биотерапевтический журнал. 2017. №16. С. 24-31.

3. Антипина Е.О., Гресь Я.С., Зиматкина Т.И. К вопросу повышения эффективности первичной и вторичной профилактики рака кожи у населения республики Беларусь // Современные вопросы радиационной и экологической медицины, лучевой диагностики и терапии: сборник материалов межвузовской научно-практической интернет-конференции. 2018. С.14-20.

4. DiGiacomoV., MaziarzM., LuebbersA. Probing the mutational landscape of regulators of G-protein signaling in cancer // Science. Biochemistry. 2020. No 13(617). P. 1–17.

5. Михаленко Е.П., Щаюк А.Н., Кильчевский А.В. Сигнальные пути: механизм регуляции пролиферации и выживаемости опухолевых клеток // Молекулярная и прикладная генетика. 2019. Т. 26. С. 145-157.

ЭКСТРАКЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА БРОМИДСОДЕРЖАЩИХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Гаршина М.С.¹, Вовненко К.С.², Горбунова М.О.^{1,2}, Аяри В.В.³

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,

³Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова, Москва,

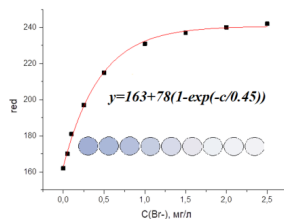
e-mail: m_garshina@inbox.ru

Ключевые слова: бромиды, колориметрия, фармацевтические препараты.

Бром - физиологически важный элемент (суточная норма 1 мг), который участвует во многих ферментативных реакциях и, кроме того, затормаживает процессы возбуждения в ЦНС. Он поступает в организм человека с продуктами питания. Однако при редком употреблении в пищу морепродуктов, бобовых и орехов возникает дефицит брома, восполнить который можно достаточно быстро с помощью фармацевтических препаратов и БАДов, содержащих бромид калия. С другой стороны, повышенное содержание бромидов в организме может вызвать бромизм, сопровождающийся заторможенностью, снижением слуха и зрения, апатией и т.д. В связи с этим в настоящее время препараты, содержащие бромид калия, используются редко и строго контролируются.

В качестве метода, контролирующего содержание бромидов в фармацевтических препаратах, используется аргентометрическое титрование по методу Мора, предусматривающее использование дорогостоящего нитрата серебра. Настоящая работа посвящена исследованию возможности контроля качества бромидсодержащих препаратов методом цветиметрии в сочетании с газовой экстракцией [1-5].

Методика основана на окислении бромид-ионов дихроматом калия, газовой экстракции образующегося брома и цветиметрическом определении с использованием реактивной индикаторной бумаги, импрегнированной треугольными нанопластинками серебра (РИБ ТНП) [6-7]. В результате взаимодействия брома с РИБ ТНП происходит изменение сине-фиолетовой окраски бумаги за счет образования бромид серебра, которое регистрируется с использованием сканер-технологий. Наиболее чувствительной к концентрации бромид-ионов является цветовая координата R в системе RGB. Концентрация бромид-ионов определяется



по градуировочному графику, предварительно построенному с использованием модельных растворов бромида калия (см. рисунок).

На примере препаратов «Адонис-бром», «Пертуссин» и «Амтерсол» (табл. 1) показана возможность использования экстракционно-цветометрической методики. Сопутствующие вещества, в т.ч. экстракты растительного лекарственного сырья и хлорид аммония, содержащийся в препарате «Амтерсол», не мешают определению. Основным преимуществом данной методики является её экономичность по сравнению с контрольным методом и возможность определять бромиды в присутствии хлоридов.

Таблица 1. Определение бромидов в фармацевтических препаратах ($n = 3$; $P = 0,95$; $t=4,3$)

Объект	Содержание КВг/Вг	Найдено (Вг), г		Мера правильности (%)
		$\bar{X} \pm \delta$	S_r (%)	
Адонис-бром	0.250/0.1679 г в 1 таблетке	0.1694±0.018	4.2	100.9
Пертуссин	1/0.6714 г в 100 мл сиропа	0.651±0.05	3.1	97.0
Амтерсол	1/0.6714 г в 100 мл сиропа	0.689±0.06	3.5	102.6

Список литературы

1. Горбунова М.О., Никулина Н.Л. Тест-метод определения микроколичеств ртути в пищевых продуктах // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 1997. № 2-3 (237-238). С. 75-77.
2. Горбунова М.О., Жихарева И.Н. Тест-метод определения активного хлора в питьевой воде // ЖАХ. 2003. Т. 58. № 7. С. 741.
3. Горбунова М.О., Абакумова Ю.В. Тест-метод полуколичественного определения хлоридов в воде с использованием газовой экстракции хлора // Вода: химия и экология. 2012. № 3 (45). С. 95-99.
4. Горбунова М.О., Жихарева Н.Н. Тест-метод полуколичественного определения хлора в воде с предварительным извлечением потоком воздуха // Вода: химия и экология. 2010. № 2 (20). С. 33-37. 19
5. Горбунова М.О., Баян Е.М. Тест-метод определения сероводорода и сульфидов в водах с предварительной газовой экстракцией // ЖАХ. 2017. Т.72. № 12. С. 1126-1133.
6. Апяри В.В., Фурлетов А.А., Гаршев А.В., Волков П.А., Горбунова М.О., Шевченко А.В. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для целей химического анализа // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2017. Т. 58. № 4. С. 170–177.
7. Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G. Determination of iodide based on dynamic gas extraction and colorimetric detection by paper modified with silver triangular nanoplates // Microchemical Journal. 2019. V. 145. P. 729-736.

СИНТЕЗ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛ-2-ЦИАНОАКРИЛАТА

Деревнин И.А., Тарасова М.А., Ивановская Е.В.,
Лусс А.Л., Дятлов В.А.

*Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева, Москва,
e-mail: derevninigor616@yandex.ru*

Ключевые слова: наноразмерный носитель, системы доставки лекарственных средств, полиэтил-2-цианоакрилат.

Традиционные способы доставки физиологически активных веществ (ФАВ) имеют много недостатков, таких как необходимость повторного введения лекарственного средства, имеющего короткий период полувыведения из организма, пониженной восприимчивостью пациента к действию лекарства, слишком высокая концентрация действующего вещества в плазме крови и т. д. Это положило начало исследованиям в области создания модифицированной лекарственной формы, действующей целенаправленно на определенные типы клеток, тканей, органов и на системы органов.

Для разработки вышеописанной системы доставки лекарств преимущественно используются наночастицы-носители ФАВ из биосовместимых полимерных материалов. Лекарственные системы на их основе позволяют реализовать направленную доставку ФАВ, пролонгировать действие препарата, предотвратить побочное расходование фармакологических агентов, снизить их токсичность. Использование полимерных нанокорпускулярных носителей возможно, в том числе, в терапии генетически-обусловленных заболеваний, онкологии, туберкулеза и ряде других тяжелых заболеваний [1].

Алкил-2-цианоакрилаты способны легко полимеризоваться по анионному механизму даже в присутствии следов слабого нуклеофила (например, воды) без дополнительных инициаторов. Из-за чего возможно инкапсулировать неустойчивые ФАВ, которые во всех остальных случаях теряют активность при контакте с источниками радикалов внутри человеческого организма. Капсулы и частицы на основе 2-цианоакрилатов в основном имеют сверхмалый размер (микро- и нанометры), что позволяет им проникать в клетку, избегая фагоцитоз [2].

Полиэтил-2-цианоакрилатные частицы биodeградируют *in vivo* преимущественно по пути ферментативного гидролиза сложноэфирных связей с образованием водно-растворимой высокомолекулярной кислоты, выводимой из организма через органы мочевыделительной системы [3].

Кроме того, широкое использование алкил-2-цианоакрилатов в качестве хирургического клея на людях является гарантией низкой токсичности этих полимеров.

Настоящая работа посвящена синтезу наноразмерных носителей фармакологических субстанций на основе этилового эфира 2-цианоакриловой кислоты.

Синтез проводили в две стадии. На первой стадии в предварительно обезвоженной лабораторной посуде при барботировании реакционной системы сернистым газом получали аддукт этил-2-цианоакрилата и неионогенного ПАВ (жирный спирт – стеарет-21) (Рис. 1). Реакцию проводили в условиях кислого ингибирования. В качестве ингибитора применяли 2-цианоакриловую кислоту, вследствие её нетоксичности и хорошей растворимости в своих производных.

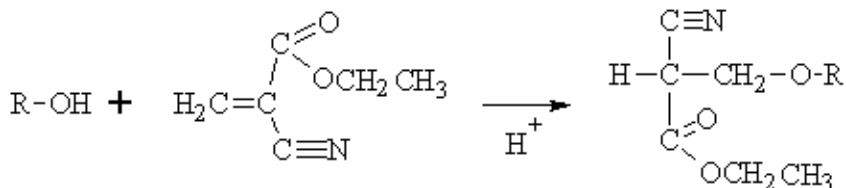


Рис. 1. Образование аддукта этил-2-цианоакрилата и неионогенного ПАВ

На следующей стадии к аддукту в избытке добавляли бидистиллированную воду, инициируя процесс полимеризации (Рис. 2). При этом образуется двухфазная система, состоящая из водной суспензии полимерных наночастиц и слоя неионогенного ПАВ. Полученную систему очищали от спирта, после чего осушали водную суспензию, получая конечный продукт – тонкодисперсный полимерный порошок.

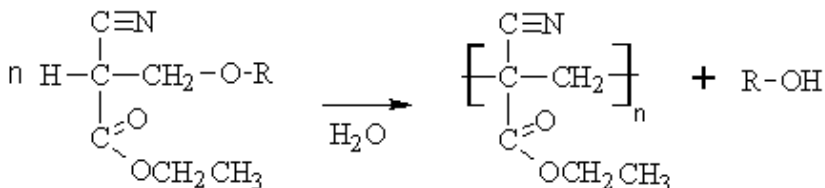


Рис. 2. Полимеризация аддукта в водной среде

Строение аддукта и полимерных наночастиц было подтверждено комбинированным методом ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Размер водонаполненных носителей исследован методом динамического

светорассеивания. Средний гидродинамический диаметр полученных наночастиц составил около 580 нм. Также были получены модельные наночастицы, наполненные ФАВ (противотуберкулезный препарат рифампицин). Содержание фармагента в полученной лекарственной форме было исследовано методом УФ спектроскопии. По отношению к готовой форме количество инкапсулированного рифампицина составило 5% мас., что является 90% от исходно загруженного препарата. Средний гидродинамический диаметр частиц составил около 450 нм.

Таким образом, были исследованы и синтезированы наноразмерные биосовместимые и биodeградируемые носители лекарственных средств, которые в дальнейшем могут быть использованы для таргетной терапии различных тяжелых заболеваний, например, туберкулеза.

Список литературы

1. Лусс А.Л. Наноразмерные агрегаты амфифильного поли-N-винилпирролидона, как носители лекарственных веществ. [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06: РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, 2018. 121 с.
2. Dyatlov V.A., Lopatina I.V., Mager K.A., Poliakova A.M., Gololobov Yu.G. Synthesis of polycyanoacrylic nanocapsules - drug carriers // Proceedings of 8th Union symposium on "Synthetic polymers for medical application". Kiev. 1989. P. 65.
3. Domb A.J., Kost J., Wiseman D. Handbook of Biodegradable Polymers. CRC Press. 1998. P. 182-303.

ВОЗМОЖНОСТИ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ РАННЕЙ ДИАГНОСТИКИ НАРУШЕНИЙ ОБМЕНА ЛИПИДОВ У ДЕТЕЙ

Доровская Е.С.¹ Менжулина Д.А.,² Мураховский И.А.,¹ Кучменко Т.А.¹
¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий,
² ДКБ ФГБОУ ВО «ВГМУ им. Н.Н.Бурденко», Воронеж,
e-mail: dorowskaia.evg@yandex.ru

Ключевые слова: диагностика, пьезокварцевое микровзвешивание, легколетучий метаболом, ожирение, пропандиаль.

По оценке международных экспертов Всемирной Организации Здравоохранения, ожирение – глобальная эпидемия современности, которая охватывает миллионы жителей планеты, не зависимо от профессиональных, социальных, национальных, географических, половых и возрастных групп. По данным Роспотребнадзора, начиная с 2013 года, число россиян, страдающих ожирением, возросло практически в 2 раза. Также установлено, что ожирение имеет печальную тенденцию к «омоложению». По последним данным диагноз «ожирение» установлен почти у 20% школьников. На фоне ожирения активно развиваются множество других заболеваний сердечно-сосудистой системы, обменных процессов (в том числе и сахарный диабет 2 типа), заболевания пищеварительной системы и многие другие. Важно зафиксировать отклонения на ранней стадии и предотвратить последствия, которые могут быть вызваны ожирением. Поэтому актуальна разработка быстрых тест-методов неинвазивной диагностики отклонений организма от нормы переработки липидов. В процессе жизнедеятельности человека в его организме выделяются различные легколетучие биомолекулы, которые возможно детектировать с помощью высоко чувствительных пьезокварцевых микровесов газов и паров [1].

Цель работы: оценка возможности применения электронного нос-диагностика на основе 8-ми пьезосенсоров с наноматериалами для установления отклонений от нормы переработки липидов по запаху кожи.

Исследования легколетучего метаболома проводили на базе детского эндокринологического отделения в ВДКБ ВГМУ им. Н.Н. Бурденко с соблюдением этических правил. Применен электронный нос на основе твердотельных наноструктур для оценки состояния пациентов. Проведено 300 измерений легколетучего профиля кожи рук пациентов в различных состояниях. Рабочая область измерения: предплечье в 3-4см от локтевого сгиба на каждой руке, прибор: электронный нос-диагност «Bio-8» (Россия). Контрольные точки: натощак, 30, 60 мин после еды и принятия медикаментов. Каждое измерение длится не больше 200 с, 80 с – нагрузка

сенсоров путем сорбции легколетучего метаболома, 120 с – произвольная десорбция с поверхности сенсоров.

Предварительно произведено обучение электронного носа-диагноста по основным веществам-маркерам отклонений работы организма, и рассчитаны идентификационные параметры $A_{i/j}$ для них. У 90% тестируемых пациентов в состоянии голода по параметру $A_{i/j}$ установлено выделение алифатических кислот и пропандиала. Это свидетельствует о том, что в организме происходит гидролитическое расщепление жиров и липидов, которое необходимо для восполнения энергетической нехватки.

У группы пациентов с повышенным содержанием пропандиала, зафиксированным по параметрам $A_{i/j}$ после приема пищи, установлен диагноз ожирение. Данное заболевание связано с нарушением обмена веществ организма, то есть происходит нарушение равновесия между принятой пищей и потраченной энергией. Повышенное выделение из организма пропандиала характерно для неферментативного липолиза, который встречается в двух случаях: при нехватке желчных кислот при нарушении работ желчевыводящих путей и при нехватке или не активации фермента липазы. Так как у обследуемого пациента не установлено нарушения работы органов, продуцирующих желчь, то вероятное нарушение – нехватка ферментов, т.е. подавление работы поджелудочной железы. При таком повреждении нарушается механизм расщепления жиров, и они откладываются в организме, развивается ожирение, гастродуоденит, состояние перед сахарным диабетом. У данного пациента диагностировано: ожирение 2 степени, реактивный панкреатит, нетоксический зуб. Аналогичные процессы обмена веществ установлены и у других пациентов данной группы с аналогичными диагнозами, что указывает на надежную связь детектируемых биомолекул и причин нарушения обмена веществ.

Можно положительно оценить возможность применения электронного носа-диагноста на основе 8-ми сенсоров с наноструктурами для фиксации отклонений от нормы в организме у детей, страдающих избытком веса. Полученные данные согласуются с установленными диагнозами и направлениями лечения пациентов в период наблюдения. Данная методика позволяет оценить изменения состояния организма пациента и корректировку метаболизма, а также характеризуется высокой экспрессностью и экономичностью.

Список литературы

1. Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Tyurkin I.A., Bityukova V.V. Estimation of the state of biological samples by the composition of the headspace using a multisensor system // Journal of Anal. Chem. 2014. V. 69. № 5. P. 485-494.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЦИАНОБАКТЕРИЙ И МИКРОМИЦЕТА *FUSARIUM CULMORUM* НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ПРОДУКТОВ ИХ МЕТАБОЛИЗМА

Загоскин М.А.

Вятский государственный университет, Киров,

e-mail: zagoskin.19.99@gmail.com

Ключевые слова: *Fusarium culmorum*, цианобактерии, биологически активные вещества, хроматография.

В настоящее время цианобактерии (ЦБ) находят широкое применение в качестве продуцентов биологически активных веществ (БАВ) стимулирующего и ингибирующего действия. В том числе имеются данные о способности ЦБ *Nostoc linckia* угнетать рост микромицета *Fusarium culmorum* [1]. ЦБ вырабатывают широкий спектр алкалоидных и пептидных токсинов, нарушающих целостность цитоплазматических мембран, ингибирующих синтез белка, нарушающих работу ионообменных каналов и активирующих ферменты сигнальных каскадов внутри клеток [2]. Но несмотря на опасность для человека, токсины ЦБ могут быть использованы и в качестве фунгицидного средства против опасных микромицетов.

Грибы рода *Fusarium* поражают преимущественно пшеницу, ячмень, овес, рожь, кукурузу и различные травы, поэтому широко распространены в основных зерносеющих регионах России [3]. Известно два хемотипа *F. culmorum*: хемотип I, продуцирующий дезоксиниваленол и/или его ацетилированные производные и хемотип II, продуцирующий ниваленол и/или фузаренон-Х [4]. Кроме того, известно, что *F. culmorum* способен вырабатывать и другие опасные для человека токсины: ликомаразмин, фузариевая кислота, Т-2 токсин, зеараленон и др. [5] Наибольшее влияние на организм человека оказывают токсины, описанные далее. *Дезоксиниваленол*: его действие обусловлено свободными ОН-группами и эпоксидным кольцом. Он подавляет синтез белка и функции митохондрий, а также угнетает иммунную систему. *Ниваленол* токсичнее дезоксиниваленола за счет дополнительной кето-группы, он изменяет экспрессию белков-цитокинов, являющихся важными переносчиками сигналов в иммунной системе, вызывает повреждение ДНК и апоптоз. *Зеараленон* по своей химической структуре напоминает структуру встречающихся в природе эстрогенов. Это приводит к нарушениям гормонального баланса организма, что впоследствии может привести к многочисленным заболеваниям репродуктивной системы. *Т-2 токсин* представляет собой трихотецен типа А, он ингибирует синтез белка с последующим нарушением синтеза ДНК и РНК, что препятствует метаболизму мембранных фосфолипидов [6–8].

Существуют данные об антагонистических отношениях между ЦБ и фитопатогенными грибами [9]. Поэтому, целью данной работы являлось изучение концентрации продуктов метаболизма *F. culmorum* и ЦБ *Fischerella muscicola*, *Nostoc linckia* при их совместном нахождении в среде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Объекты и методы исследования. Готовили суспензии 4-х месячной культуры ЦБ *F. muscicola* (титр = $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^8$ кл. /см³) разбавлением суспензии ЦБ родниковой водой 1:10 и 1:100. В неразбавленную суспензию и разбавленные варианты помещали высечки (d = 7 мм) из газона микромицета на среде Чапека. Далее полученные объекты ставили в климатостат на шесть суток (режим – 24 °С, день/ночь = 16/8 ч). Через шесть суток в фильтрате методом ВЭЖХ определяли токсины ЦБ и *F. culmorum*. Исследование проводили на хроматографе Shimadzu LC-20, серия Prominence с диодноматричным детектором и газовом хроматографе GC-2014 Shimadzu с детектором TCD-2014 (Япония). Фильтраты были предварительно сконцентрированы в пять раз ацетонитрилом. Значения концентраций определяемых веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрация биологически активных экзометаболитов в исследуемых средах *Fusarium culmorum* + суспензия *Fischerella muscicola*.

БАВ	Состав исследуемого раствора			
	Контроль: высечка F. с. + ключевая вода	ЦБ + высечка F. с.	ЦБ 1:10 + высечка F. с.	ЦБ 1:100 + высечка F. с.
Биологически активные вещества F. с., мкг/см ³				
Дезоксиниваленол	0,08	0,07	0,12	0,15
Ниваленол	0,11	0,08	0,22	0,19
Зеараленон	н/о	0,02	0,04	0,10
Ликомаразмин	0,32	0,15	0,40	0,14
Фузариевая кислота	0,07	0,09	0,10	0,30
T2-токсин	0,09	0,10	0,08	0,01
Фузаренон-Х	н/о	н/о	0,03	н/о
Биологически активные вещества F. m., мкг/см ³				
Микроцистин	н/о	0,19	0,18	0,07
Сакситоксин	н/о	0,13	0,13	0,07
Гомоанотоксин	н/о	н/о	0,09	0,08
Сципролин	н/о	0,38	0,07	0,05
Сцитонемин	н/о	0,25	0,18	0,02

Примечание: «н/о» – не обнаружено.

Аналогичным образом готовили суспензии 4-х месячной культуры ЦБ *Nostoc linckia* (титр = $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^8$ кл. /см³) без разведения и с разведением

1:10 и 1:100. Но выдерживали в климатостате течение двух недель (режим – 24 °С, день/ночь = 16/8 ч). Затем проводили исследование концентрации в среде совместной экспозиции культур.

Таблица 2. Концентрация биологически активных экзометаболитов в исследуемых средах *Fusarium culmorum* + суспензия *Nostoc linckia*.

БАВ	Состав исследуемого раствора			
	Контроль: высечка F. с. + ключевая вода	ЦБ без разведения + высечка F. с.	ЦБ с разведением 1:10 + высечка F. с.	ЦБ с разведением 1:100 + высечка F. с.
Биологически активные вещества F. с., мкг/см ³				
Дезоксиниваленол	0,11	0,10	0,14	0,18
Ниваленол	0,16	0,13	0,26	0,20
Зеараленон	н/о	0,03	0,04	0,09
Ликомаразмин	0,49	0,17	0,36	0,16
Фузариевая кислота	0,15	0,11	0,10	0,28
T2-токсин	0,11	0,08	0,11	0,03
Фузаренон-Х	0,04	0,03	0,03	н/о
Биологически активные вещества N. l., мкг/см ³				
Микроцистин	н/о	0,17	0,17	н/о
Сакситоксин	н/о	0,15	0,14	0,09
Гомоанотоксин	н/о	н/о	0,08	0,11
Сципролин	н/о	0,41	0,21	0,05
Сцитонемин	н/о	0,26	0,21	0,01

Примечание: «н/о» – не обнаружено.

Исходя из полученных результатов, можно сделать следующие выводы. Исследуемая культура *F. culmorum* представляет собой смесь хемотипа I и II с преобладанием хемотипа I. Концентрации БАВ изменяются непропорционально разбавлению, а значит, активность их выработки зависит от присутствия метаболитов антагониста. Концентрации токсинов ЦБ *F. muscicola* и *N. linckia* изменяются похожим образом, за исключением микроцистина в среде *F. culmorum* и *N. linckia* при разведении культуры ЦБ 1:100. *F. muscicola*, в отличие от *N. linckia* эффективно подавляет выработку Фузареона-Х, что может быть использовано для разработки селективного средства против этого токсина. В целом наибольший эффект подавления токсичности *F. culmorum* оказывает культура ЦБ при разведении 1:10. Выработка токсинов ЦБ наиболее эффективно подавляется при разбавлении 1:100. Заметно

подавляется выработка Т-2 токсина обоими культурами ЦБ, что также может быть использовано для разработки селективного средства борьбы с поражением данным токсином.

Таким образом, изменение концентрации токсинов при совместном присутствии *F. culmorum* с ЦБ может быть использована для борьбы с поражением сельскохозяйственных культур микромицетом и загрязнением цианобактериями природных объектов. Но при этом становится актуальным вопрос об устранении экзометаболитов, образующихся в ходе «борьбы» между исследуемыми объектами, из среды. Поэтому наибольший интерес представляет возможность создания селективных средств против конкретных токсинов. Для этого требуется детальное изучение взаимного влияния наиболее перспективных экзометаболитов после их разделения.

Список литературы

1. Дидович С.В., Москаленко С.В., Темралеева А.Д., Хапчаева С.А. Биотехнологический потенциал почвенных цианобактерий (обзор) // Вопросы современной альгологии. 2017. № 2. С. 1.
2. Волошко Л.Н., Пиневиц А.В. Разнообразие токсинов цианобактерий // Астраханский вестник экологического образования. 2014. №1. С. 68–80.
3. Гагкаева Т.Ю., Гаврилова О.П., Левитин М.М. Биоразнообразие и ареалы основных токсинопродуцирующих грибов рода *Fusarium* // Биосфера. 2014. Том 6. № 1. С. 36–45.
4. Scherm B., Balmas V., Spanu F., Pani G., Delogu G., Pasquali M., Mighelicoresponding Q. *Fusarium culmorum*: causal agent of foot and root rot and head blight on wheat // J. PubMed Central. 2013. V. 14. № 4. P. 323–341.
5. Ворончихина И.Н., Рубец В.С. Влияние концентрации токсинов *Fusarium culmorum* на морфологические признаки проростков трипикале (*Xriticosecale wittm*) // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 2018. № 3. С. 17–32.
6. Deshmaneand S.L., Kremlev S., Amini S., Sawaya B.E. «Monocyte Chemoattractant Protein-1 (MCP-1): An Overview» // Journal of Interferon & Cytokine Research. 2009. V. 29. №6. P. 313–326.
7. Rogowskaab A., Pomastowska P., Sagandykova G., Buszewskiab B. Zearalenone and its metabolites: Effect on human health, metabolism and neutralisation methods // Toxicol. 2019. V. 162. №15. P. 46–56.
8. Shiffrin V.I., Anderson P. Trichothecene mycotoxins trigger a ribotoxic stress response that activates c-Jun N-terminal kinase and p38 mitogen-activated protein kinase and induces apoptosis. // J. Biol. Chem. 1999. V. 274. № 20. P. 13985-13992.
9. Домрачева Л.И., Фокина А.И., Ковина А.Л., Ашихмина Т.Я. Экзометаболиты почвенных цианобактерий как стратегия выживания в естественных и техногенно нарушенных экосистемах // Теоретическая и прикладная экология. 2019. № 4. С. 15–23.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТИЕНО[3,2-С]ПИРИДИНОВ В ДОМИНО-РЕАКЦИЯХ С АКТИВИРОВАННЫМИ АЛКЕНАМИ И АЛКИНАМИ

Зиновьева А.Д., Политова П.А.

Российский университет дружбы народов, Москва,

e-mail: anna.zinovieva96@gmail.com

Ключевые слова: 4-ароил-6,7-дигидротиено[3,2-с]пиридины, 4,5-дигидротиено[2,3-г]индолизины, домино-реакции.

Хорошо известно, что индолизины являются важным классом гетероциклических соединений, способных проявлять разнообразную биологическую активность [1]. Аннелированные тиофены, имеющие фрагменты с атомом азота в своем составе, содержатся в биологически активных соединениях [2]. Поэтому разработка современных способов получения производных тиеноиндолизинов привлекает интерес исследователей.

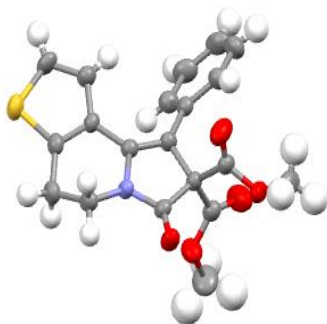
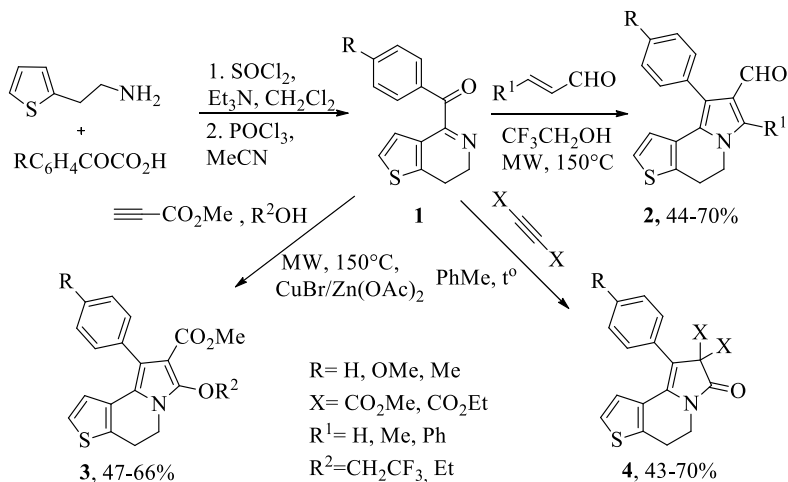
Так, был разработан метод синтеза исходных 4-ароил-6,7-дигидротиено[3,2-с]пиридинов **1**, который включает в себя несколько стадий. Далее были изучены домино-реакции получения тиеноиндолизинов с участием ряда α,β -непредельных альдегидов и алкинов, содержащих электронодефицитные группы.

При взаимодействии производных тиено[3,2-с]пиридинов с α,β -непредельными альдегидами такими, как акролеин, кротоновый и коричный альдегид, образуются формилзамещенные тиеноиндолизины **2** со средними выходами. Реакции проводили в трифторэтаноле при 150°C в условиях микроволновой активации.

В трехкомпонентных реакциях с метилпропиолатом в спиртах (этанол, трифторэтанол) были получены 9-арил-4,5-дигидротиено[2,3-г]индолизин-8-карбоксилаты **3** с умеренными выходами. Условия реакции были оптимизированы с помощью введения катализатора и микроволновой активации.

В реакциях с симметричными алкинами при кипячении в толуоле образуются тиено[2,3-г]индолизины **4** с геминальным расположением сложноэфирных групп. Продукты **4** выделяют с помощью колоночной хроматографии со средними выходами.

Таким образом, была изучена реакционная способность производных тиено[3,2-с]пиридинов в реакциях с электронодефицитными алкенами и алкинами и разработан метод получения тиено[2,3-г]индолизинов из простых соединений. Приведены данные РСА для одного из соединений **4** (R=H, X=CO₂Me) (см. рисунок).



Работа выполнена при поддержке программы РУДН “5-100”, гранта РФФИ №17-53-54001_Вьет_а и гранта VAST № QTRU01.02/19-20.

Список литературы

1. Zhang Q., Tu G., Zhao Y., Cheng T. Novel bioactive isoquinoline alkaloids from *Carduus crispus* // *Tetrahedron*. 2002. V. 58. P. 6795–6798.
2. Sperry J.B., Wright D.L. Furans, thiophenes and related heterocycles in drug discovery // *Current Opinion in Drug Discovery & Development*. 2005. V. 8. №6. P.723-740.

ПРОТОНИРОВАНИЕ 3-ГИДРОКСИ-4Н-ОКСОПИРАН-2,6-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Иващенко Л.И., Буков Н.Н.

Кубанский государственный университет, Краснодар,

e-mail: chemical000brains@gmail.com

Ключевые слова: химия растворов, меконовая кислота, константы протонирования, рН-метрия, стеклянный электрод, потенциометрическое титрование, протолитическое равновесие.

Целая область практической, прикладной биохимии – клиническая и фармацевтическая биохимия – направлена на решение главных задач медицины – диагностики и лечения различных заболеваний [1]. В современном мире развивается препаративная значимость и моделируется класс биологически активных компонентов, что имеет большое значение.

Меконовая кислота на протяжении длительного промежутка времени неоднократно оказывалась предметом химических и фармакологических исследований [2-3]. Дизайн и направленный синтез подобных биологически активных веществ и их функциональных производных обсуждается и в статье [4].

3-гидрокси-4Н-оксопиран-2,6-дикарбоновая кислота является трёхосновной ОН- кислотой, в растворе которой реализуются следующие равновесные процессы рис.1.

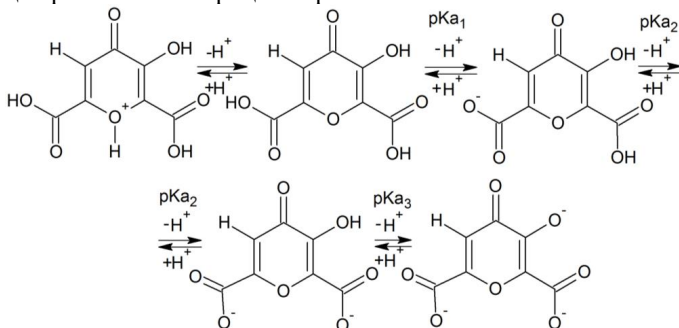


Рис. 1. Равновесия протонирования лиганда (МК).

Для определения констант протонирования растворы исследуемой кислоты титровали сильным основанием (KOH) и контролировали ход реакции потенциметрически ($t=25^{\circ}\text{C}$), используя стеклянный рН-чувствительный электрод. На основании полученных результатов при титровании растворов разных концентраций и на фоне соляной кислоты были построены кривые рН-титрования рис. 2, 3.

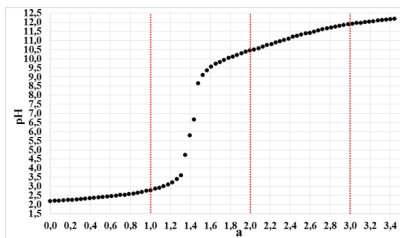


Рис. 2. Кривая титрования $pH=f(a)$ ($C(H_3Mec)=0,005M$, $25^\circ C$, $I=0,1M$).

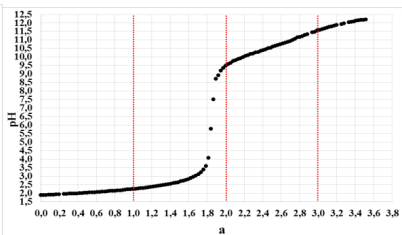


Рис. 3. Кривая титрования $pH=f(a)$ ($C(H_3Mec)=0,01M$, $25^\circ C$, $I=0,1M$).

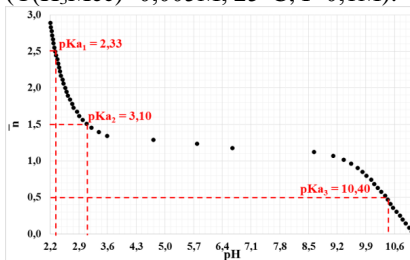


Рис. 4. Построение кривой образования по м. Бьеррума ($C(H_3Mec) = 0,005M$, $25^\circ C$, $I=0,1M$).

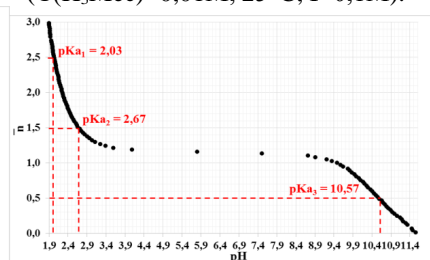


Рис. 5. Построение кривой образования по м. Бьеррума ($C(H_3Mec) = 0,01M$, $25^\circ C$, $I=0,1M$).

Расчётный способ – при титровании сильным основанием многоосновной кислоты (протонированного основания) константы протонирования были рассчитаны по общей формуле:

$$pKa_i = -lgK_{a_i} = -lg \frac{(1 - a + 3 - i)C_{H_3Mec} - [H^+] + [OH^-]}{(a - 3 + i)C_{H_3Mec} + [H^+] - [OH^-]} + pH$$

где K_i – i -я константа протонирования аниона Mec^{3-} полностью диссоциированной кислоты H_3Mec , a – степень нейтрализации.

Методом Бьеррума по кривой образования протонированного продукта можно оценить константы графическим способом. По показателям кривых титрования вычислили \bar{n} – среднее число протонов связанных с одним лигандом по формуле: $\bar{n} = \frac{(3-a)C_{H_3Mec} + [OH^-] - [H^+]}{C_{H_3Mec}}$

Далее, построив график зависимости величин \bar{n} , рассчитанных для различных a , от pH , получили кривые образования рис. 4, 5.

Однако, данные титрования показали, что pKa_i обеих карбоксильных групп отличаются друг от друга меньше, чем на 2,7 единицы, применяемые ранее методы расчёта не могут дать точных результатов, поэтому использовали уточнение по способу Нойеса.

Экспериментальные значения констант диссоциации меконовой кислоты приведены в таб.1, а на рис. 6 показана зависимость процентного содержания форм меконовой кислоты от pH.

Таблица 1. Значения вычисленных рKa_i МК

C _{H3Mec} = 0,005 М	м. Бьеррума	Расчётный метод	м. Нойеса
рKa ₁	2,33	2,16±0,11	2,11±0,08
рKa ₂	3,10	3,22±0,28	3,08±0,13
рKa ₃	10,40	10,35±0,11	10,52±0,18
C _{H3Mec} = 0,01 М	м. Бьеррума	Расчётный метод	м. Нойеса
рKa ₁	2,03	1,86±0,14	1,80±0,05
рKa ₂	2,67	2,91±0,16	2,83±0,12
рKa ₃	10,57	10,55±0,05	10,43±0,16

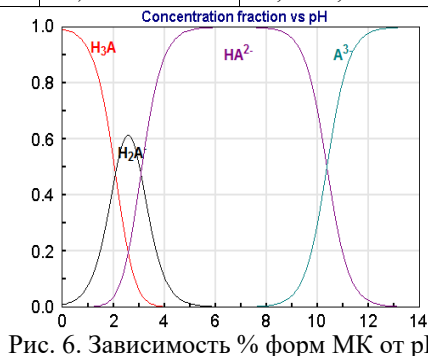


Рис. 6. Зависимость % форм МК от pH

Список литературы

1. Румянцев Е. В., Антина Е. В., Чистяков Ю. В.. Химические основы жизни. М.: Химия, Колосс. 2007.
2. Kikura-Hanajiri R., Kaniwa N., Ishibashi M., Makino Y., & Kojima S. Liquid chromatographic–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometric analysis of opiates and metabolites in rat urine after inhalation of opium // *Journal of Chromatography B*. 2003. 789(1). P. 139–150.
3. Pace, P., Nizi, E., Pacini, B., Pesci, S., Matassa, V., De Francesco, R., Summa, V. The monoethyl ester of meconic acid is an active site inhibitor of HCV NS5B RNA-dependent RNA polymerase // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2004. 14(12). P. 3257–3261.
4. Song W.-H., Liu M.-M., Zhong D.-W., Zhu Y., Bosscher M., Zhou L., Yuan Z.-H. Tetrazole and triazole as bioisosteres of carboxylic acid: Discovery of diketo tetrazoles and diketo triazoles as anti-HCV agents // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2013. 23(16). P. 4528–4531.

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛИПОФИЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ПЛОДОВ РАСТЕНИЯ *ROSA CANINA L.* РОДА ШИПОВНИК (*ROSA*)

Ихсанов Е.С., Тасмагамбетова Г.Е., Литвиненко Ю.А.
Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
e-mail: erbol.ih@gmail.com

Ключевые слова: шиповник, биологическая активность, липофильные вещества, газовая хроматография.

Род шиповник, или роза (*Rosa L.*), относится к семейству розоцветных (Rosaceae). Имеет множество культурных форм, разводимых под общим названием Роза. На данный момент известны более 400 видов шиповника. Обычно это прямостоящие кустарники, реже лианы, иногда невысокие древовидные формы или почти травянистые растения. Шиповник распространён в умеренных и субтропических зонах Северного полушария, нередко его можно встретить в горных районах тропического пояса. Некоторые виды шиповника распространены от полярного круга на севере до Эфиопии на юге. На американском континенте — от Канады до Мексики. Благоприятнейшие условия для Шиповника находятся в области Средиземноморья. Несколько видов рода Шиповник имеют обширный ареал распространения.

Казахстан обладает значительными ресурсами лекарственного сырья растительного происхождения. К числу наиболее приоритетных представителей дикорастущей флоры относятся виды рода шиповник – *Rosa L.* как ценнейшего лекарственного растения. Всего в республике произрастает 21 вид шиповника, в том числе в Центральном Казахстане – 5: *R. glabrifolia* – ш. гололистый, *R. laxa Retz.* – ш. рыхлый, *R. acicularis Lindl.* – (ш. иглистый), *R. majalis Herzm.* (*R. cinnamomea L.*) – ш. майский (ш. коричный) и *R. pimpinellifolia L.* (*R. spinosissima L.*) – ш. бедренцелистый. Казахстанские виды рода *Rosa L.* Плоды шиповника отличаются высоким содержанием биологически активных веществ и широко применяются как медицине, так и кулинарии.

В данной работе проводится сравнительный анализ плодов шиповника, *Rosa canina L.*, заготовленного осенью 2018 года. Растительное сырье собрано в южном регионе Республики Казахстан (Алматинская область). Измельченное воздушно-сухое сырье экстрагировали гексаном и хлороформом в соотношении сырье-реагент (1:10) в аппарате Сокслета. Полученный экстракт концентрировали в мягких условиях до густого концентрата, который анализировали на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Анализы проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 6890N/5973C (Agilent, США). Идентификацию пиков, обнаруженных на хроматограммах, проводили при помощи библиотек масс-спектров NIST'11 и Wiley 10.

В статье впервые изучен и проведён сравнительный анализ липофильных веществ, содержащихся в плодах растения *Rosa canina L.*, заготовленного в Алматинской области.

В состав экстрактов входят преимущественно углеводороды, производные высших карбоновых кислот, высшие спирты и некоторые другие вещества, в частности бутил тетрадециловый эфир соляной кислоты, [4- (2-метилпентаноилсульфамоил) фенил] амид 2-метилпентановой кислоты в гексановом экстракте и, Бутил ундециловый эфир серной кислоты, Эйкозил трифторацетат и этоксикарбонил-3-метил-4-азафлуоренон, 2-флуоренилимим в хлороформенном экстракте.

Дальнейшие работы будут продолжены с целью определения потенциальной биологической активности полученных экстрактов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан BR05236420 “Зелёные технологии на основе сверхкритических сред”.

Список литературы

1. Nađpal J.D., Lesjak M.M., Šibul F.S., Anačkov G.T., Četojević-Simin D.D., Mimica-Dukić N.M., Beara I.N. Comparative study of biological activities and phytochemical composition of two rose hips and their preserves: *Rosa canina L.* and *Rosa arvensis Huds.*// Food Chemistry. 2016. №192. С. 907–914.

2. Ouerghemmi S., Sebei H., Siracusa L., Ruberto G., Saija A., Cimino F., Cristani M. Comparative study of phenolic composition and antioxidant activity of leaf extracts from three wild *Rosa* species grown in different Tunisia regions: *Rosa canina L.*, *Rosa moschata Herrm.* and *Rosa sempervirens L.* // Industrial Crops and Products. 2016. № 94. P. 167–177.

3. Ognyanov M., Remoroza C., Schols H. A., Georgiev Y., Kratchanova M., & Kratchanov C. Isolation and structure elucidation of pectic polysaccharide from rose hip fruits (*Rosa canina L.*) // Carbohydrate Polymers. 2016. №151. P.803-811.

4. Winther K., Warholm L., Campbell-Tofte J., & Marstrand K. Effect of *Rosa canina L.* (Rose-hip) on cold during winter season in a middle-class population: A randomized, double-blinded, placebo-controlled trial. // Journal of Herbal Medicine. 2018. V. 13. P. 41-31.

5. Jakovljevic M., Moslavac T., Bilic M., Aladic K., Bakula F. Supercritical CO₂ extraction of oil from rose hips (*Rosa canina L.*) and cornelian cherry (*Cornus mas L.*) seeds. // Croatian Journal of Food Science and Technology. 2018. № 10. P. 197–205.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ, НЕСУЩИХ ТИЕНО[2,3-В]ПИРИДИНОВЫЙ И ТИАЗОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ

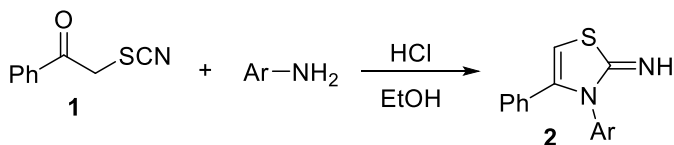
Киндоп В.К., Беспалов А.В., Доценко В.В.

Кубанский государственный университет, Краснодар,

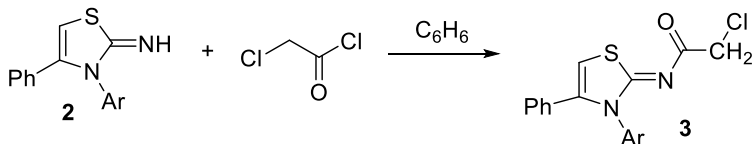
e-mail: Slavakindop@mail.ru

Ключевые слова: 2-иминотиазолин, хлорацетамиды, тиено[2,3-*b*]пиридины.

Известно, что реакции α -роданокарбонильных соединений с аминами – в частности, реакции фенацилроданида **1** с замещенными анилинами в присутствии кислотного катализатора – приводят к образованию замещенных производных тиазолин-2-имина **2** [1,2].

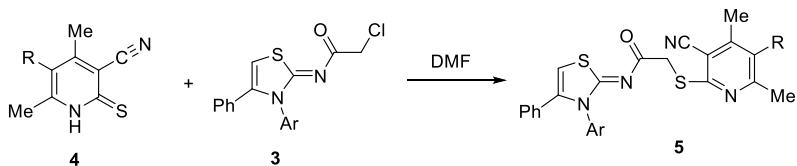


Нами установлено, что взаимодействие тиазолин-2-иминов **2** с хлорацетилхлоридом дает замещенные хлорацетамиды **3** с выходами 53-76 %. Данные соединения представляют интерес как реагенты для тонкого органического синтеза, а также как перспективные агрохимикаты или их предшественники.

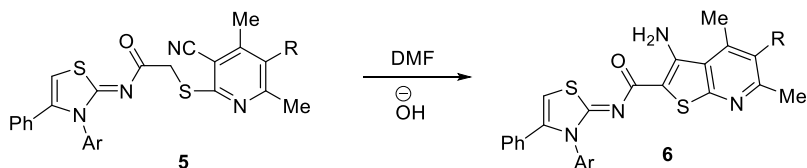


Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных, а именно данными ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , и результатами ИК-спектрофотометрии.

Хлорацетамиды **3** были введены в реакцию с различными 3-цианопиридин-2(1H)-тионами **4** в присутствии оснований. В результате реакций были получены ранее не описанные продукты прямого S-алкилирования **5** с высокими выходами.



Добавление второго эквивалента основания и последующее нагревание реакционной смеси ведет к циклизации по Торпу-Циглеру и образованию ранее не описанных [3,4] производных тиено[2,3-*b*]пиридина **6**, содержащих тиазолиновый фрагмент, которые потенциально могут обладать высоким фармакологическим потенциалом. Решающую роль при этом играет возникновение качественно новых свойств аннелированной молекулы, увеличение возможности варьирования фармакофорных групп в различных ее положениях, а также способность взаимодействовать с более широким кругом рецепторов, находящихся в различных конформациях.



Строение полученных соединений **5** и **6** подтверждено данными ЯМР спектроскопии и ИК-спектрофотометрии.

Список литературы

1. Sondhi S.M., Johar M., Singh N. Synthesis of biscoupled hemin-thiazoline derivatives and their anticancer activity evaluation // *Indian Journal of Chemistry*. 2004. №43B. P. 175–260.
2. Beyer H., Ruhlig G. Über Thiazole, XXVI. Mitteil. Die Synthese von 3-substituierten Thiazolon-(2)-imiden aus α -Rhodanketonen // *Chemische Berichte*. 1956. V. 1. №89. p. 107–114.
3. Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. Thienopyridines: synthesis, properties, and biological activity // *Russian chemical bulletin*. 2005. V. 54. №4. p. 864–904.
4. Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. The chemistry of thienopyridines // *Advances in heterocyclic chemistry*. 2007. №93. p. 117–178.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГЛИКОЗИЛАРИЛАМИНОВ В УСЛОВИЯХ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА

Корепанова Я.С., Черепанов И.С.

Удмуртский государственный университет, Ижевск,

e-mail: cherchem@mail.ru

Ключевые слова: антиоксиданты, N-гликозиламины, ИК-Фурье спектроскопия, линолевая кислота.

Антиокислительные свойства производных *n*-фенилендиамин известны достаточно давно и к настоящему моменту изучены на уровне механизмов [1], что обуславливает их широкое применение в качестве антиоксидантов в процессах окисления различных масел и полимеров [2]. Основными проблемами в использовании аминных антиоксидантов являются изменение цвета продуктов при окислительном стрессе, а также достаточно высокая токсичность ароматических аминов [3]. Продукты N-гликозилирования ариламинов характеризуются существенно более низкими токсичными свойствами, в связи с этим в качестве антиоксиданта в процессах липидного окисления нами был исследован N-гликозиламин *n*-аминоацетанилида.

Целевой продукт синтезировался в этанольной среде прямым взаимодействием эквимольных количеств *D*-глюкозы и *n*-аминоацетанилида (0.002 моль, 70 °С, 1.5 часа), контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ (“Silufol”, бутанол-этанол-вода 4:5:1) [3], выделение твердого продукта в виде порошка серого цвета проводилось из смеси этанол-гексан (выход 60%), после его высушивания выполнялся элементный анализ и ИК-Фурье спектроскопическое изучение строения. Окислительный стресс моделировали нагреванием линолевой кислоты (“Sigma Aldrich”) в присутствии добавок N-гликозиламина (0.2% масс) в виде пленок на КВг-окнах в сушильном шкафу (60 °С) в свободно-азрируемой среде. Антиокислительное действие оценивалось по изменению поглощения в ИК-спектрах при 3009 см⁻¹ (ν_{C-H}) [2], образом сравнения служила линолевая кислота без добавок антиоксиданта.

Результаты экспериментов показывают заметную антиокислительную активность синтезированного продукта: снижение поглощения при 3009 см⁻¹ за 3 часа окисления наблюдалось только на 25%, тогда как для образца сравнения – на 80%. Анализ ИК-Фурье спектров позволил получить дополнительные сведения о механизмах протекания процессов в условиях окислительного стресса. В частности, полоса 1514 см⁻¹, характерная для ν^{Ar}_{C-C} -колебаний бензольного кольца, со временем постепенно нивелируется (Рисунок, позиция А), свидетельствуя о окислительной трансформации ариламиновых фрагментов [2].

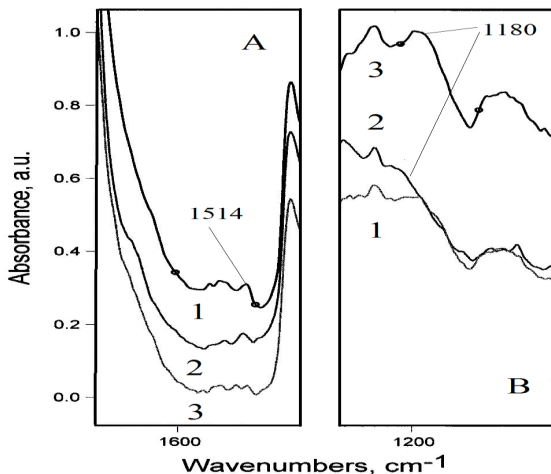


Рис. Фрагменты ИК-Фурье спектров исследуемых систем в условиях окислительного стресса: 1- исходная система; 2. – окисление в течение 1.5 ч; 3. - окисление в течение 3 ч

Интенсивность полосы 1180 см^{-1} , относимой к С-О-О колебаниям гидропероксидных фрагментов со временем возрастает незначительно [4] (Рисунок, позиция В), свидетельствуя об эффективности антиоксидантного действия N-гликозиламина, указывая при этом на перекисный механизм окисления линолевой кислоты в принятых условиях эксперимента. Таким образом, N-гликозилированные производные *n*-фенилендиамина перспективны в качестве антиоксидантов, характеризующихся достаточной активностью в сочетании с пониженной токсичностью.

Список литературы

1. Bendary E., Francis R.R., Ali H.M.G., Sarwat M.I., El Hady S. Antioxidant and structure-activity relationship of some phenolic and anilines compounds // *Ann. Agric. Sci.* 2013. V. 58. N2. P. 173–181.
2. Li G.-Y., Koenig J. FTIR imaging of oxidation of polyisoprene. The role of N-phenyl-N''-dimethyl-butyl-*p*-phenylenediamine antioxidant // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 81. N2. P. 377–385.
3. Черепанов И.С., Трубочев А.В., Абдуллина Г.М. Аминокарбонильные взаимодействия углеводов с замещенными ароматическими аминами // *Химическая физика и мезоскопия.* 2016. Т. 18. №2. С. 310–315.
4. Simplicio F., Seabra A., de Souza G., de Oliveira M. In vitro inhibition of linoleic acid peroxidation by primary S-nitrosothiols // *J. Braz. Chem. Soc.* 2010. V. 21. N10. P. 1885–1894.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ГИБРИДИЗАЦИИ ЗОНДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ КРОВИ И АМНИОТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ

Костенко Е.В.¹, Цыганкова Е.П.¹, Метелица И.А.^{1,2}

¹Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

kostenkokate98@mail.ru

Ключевые слова: амниоцентез, FISH-метод, наследственные заболевания, хромосомные аномалии

Цель работы: сравнить четкость флуоресцентных сигналов в процессах гибридизации зондов для исследования хромосомных аномалий XY.

Инвазивные методы пренатальной диагностики позволяют предсказать, ожидают ли малыша определенные наследственные заболевания, а также выяснить причины этих патологий.

Амниоцентез — медицинская процедура, которая используется в перинатальной диагностике. Она заключается в совершении пункции амниотического пузыря с последующим взятием околоплодной жидкости для лабораторного исследования. Оно производится для ранней диагностики генетических и хромосомных аномалий, для введения лекарственных средств с целью прерывания беременности [1].

Чтобы получить результаты цитогенетического анализа, потребуется от 10 до 16 дней. Несколько ранее FISH-метод использовался в качестве вспомогательного диагностического исследования для быстрой диагностики наиболее часто встречающихся хромосомных аномалий. Для его проведения не требуется культивации амниоцитов, так как анализ основан на специфической гибридизации определенных участков хромосом с флуоресцентно-мечеными зондами и позволяет определять их структурные перестройки и выявлять число копий хромосом 13, 18, 21, а также X и Y [2].

Преимуществами FISH-метода по сравнению с обычными: возможность проведения анализа при наличии небольшого количества амниотической жидкости, точность и быстрота получения результатов (в течение суток), чтобы узнать результат о наиболее встречающихся патологиях. Это свойство очень ценится при выполнении амниоцентеза в первом триместре беременности.

Флуоресцентная гибридизация *in situ* (FISH, от англ. fluorescence *in situ* hybridization) – это один из самых современных методов диагностики хромосомных аномалий [3].

Он основан на использовании ДНК-проб, меченных флуоресцентной меткой. ДНК-пробы представляют собой специально синтезированные фрагменты ДНК, последовательность которых комплементарна последовательности ДНК исследуемых aberrантных хромосом. Таким образом, ДНК-пробы различаются по составу: для определения разных хромосомных аномалий используются разные, специфические ДНК-пробы. ДНК-пробы также различаются по размеру: одни могут быть направлены к целой хромосоме, другие – к конкретному локусу.

В ходе процесса гибридизации при наличии в исследуемом образце aberrантных хромосом происходит их связывание с ДНК-пробой, которое при исследовании с помощью флуоресцентного микроскопа определяется как флуоресцентный сигнал (положительный результат FISH-теста). При отсутствии aberrантных хромосом несвязанные ДНК-пробы в ходе реакции "отмываются", что при исследовании с помощью флуоресцентного микроскопа определяется как отсутствие флуоресцентного сигнала (отрицательный результат FISH-теста). Метод позволяет оценить не только наличие флуоресцентного сигнала, но и его интенсивность и локализацию.

Так как в FISH-тесте используется стабильная ДНК интерфазных ядер, для исследования могут быть использованы самые различные биоматериалы – аспираты тонкоугольной аспирационной биопсии, мазки, аспираты костного мозга, биоптаты и, что немаловажно, сохраненные фрагменты ткани, например гистологические блоки. Другим преимуществом FISH является его способность определять микроделеции, которые не выявляются с помощью классического кариотипирования или ПЦР.

В нашем исследовании мы провели сравнительную характеристику процессов гибридизации на примере двух различных биологических материалов: крови и амниотической жидкости. Оба биоматериала подвергались обработке KCl и последующими фиксациями (фиксатор представляет собой смесь трех частей метанола и одной части ледяной уксусной кислоты). Далее пробы в фиксаторе раскапывались на стекла и подсушивали: кровь в термостате при 37 °С, а амниотическую жидкость при комнатной температуре, так как нами было замечено что данный биоматериал более чувствителен к внешним физическим факторам по сравнению с кровью. В область наибольшей концентрации клеток (определили посредством микроскопа) дозатором раскапываем реакционную смесь (деионизированной вода, раствор зондов и буферного раствора на основе солей магния). Помещаем образцы в Гибрайт (прибор, поддерживающий постоянство температуры во влажной среде) на 17 часов при температуре 37 °С. Процессу гибридизации предшествует процесс денатурации при 77 °С.

После процедуры отмывки образцов от непрогибридизовавшихся зондов, сравниваем качество сигналов биоматериалов крови и амниотической жидкости (флуоресцентный микроскоп).

Вывод: в случае амниотической жидкости четкость сигнала снижена, по сравнению с кровью, однако в целом результат исследования не искажается.

Список литературы

1. Костенко Е.В., Кириченко Е.П., Цыганкова Е.П. Химеризм // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции 2019. С. 82-85.

2. Бандурина А.Р., Панфилова Ю.Ю., Цыганкова Е.П. Влияние концентрации ионов магния на активность полимеразы // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам III региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. 2018. С. 29-34.

3. Дрюкова Е.А., Цыганкова Е.П. Факторы, влияющие на стабильность ДНК-зондов в методе гибридизации *in situ* // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам II региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. 2017. С. 74-77.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В СТЕВИИ ЛИСТЬЯХ

Курдюков Е.Е., Митишев А.В., Родина О.П., Водопьянова О.А.,
Шелудякова Ю.Б., Маскалёва Ю.Р., Золкина Н.Г.
Пензенский государственный университет, Пенза,
e-mail: e.e.kurdyukov@mail.ru

Ключевые слова: органические кислоты, стевия, хроматография.

Стевия Ребо (*Stevia rebaudiana* Bertoni, сем. Астровые – *Asteraceae*) является потенциальным лекарственным растением. Сырье стевии содержит комплекс биологически активных соединений (флавоноиды, фенилпропаноиды, сапонины, органические кислоты). Стевии листья применяется в составе комплексной терапии заболеваний эндокринной системы. В ряде исследований показана фармакологическая активность стевии при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой, иммунной, центральной нервной системы, ротовой полости [1-3]. В научной литературе имеются разноречивые данные по химическому составу стевии, в том числе не изучено содержание органических кислот [4-7]. Однако их концентрация в одном и том же виде стевии может отличаться в зависимости от ареала произрастания.

Органические кислоты обладают антиоксидантной, противовоспалительной, иммуномодулирующей активностью, улучшают аппетит, обладают бактерицидными свойствами и снижают гнилостные процессы в организме [8-11]. Поиск новых источников лекарственного растительного сырья, содержащих достаточное количество органических кислот, является весьма актуальным направлением исследований.

Цель работы – качественное и количественное определение органических кислот в стевии листьях.

Объектом исследования являлось порошковое высушенное лекарственное растительное сырье (ЛРС): отечественного происхождения (Краснодарский край, Республика Крым, Пензенская и Тверская области) и импортное сырье (Индия и Парагвай).

Для качественного анализа органических кислот получали водное извлечение из листьев стевии, а затем его хроматографировали [8,10,11,12,13]. К 0,5 г листьев стевии, измельченных до размера частиц 2 мм, добавляли 10 мл смеси эфира диэтилового и ацетона в соотношении 2,5:7,5 и несколько капель 10%-ного раствора кислоты серной. Для проведения экстракции взбалтывали все в течение 30 минут. Полученный экстракт фильтровали, растворитель отгоняли. Остаток растворяли в 1 мл воды и хроматографировали на бумаге в системе н-бутанол – кислота муравьиная – вода (18:2:9) со стандартами образцами (СО) органических

кислот. Проявляли 0,05% спиртовым раствором бромфенолового синего. Далее хроматограммы помещали в сушильный шкаф (105-110°C). На синем фоне хроматограммы наблюдали белые пятна.

С помощью хроматографического разделения были обнаружены две зоны адсорбции, характерные для органических кислот [8-16]. Сравнивая с образцами свидетелей, выявили соответственные зоны адсорбции лимонной кислоты ($R_f - 0,32$) и яблочной кислоты ($R_f - 0,70$).

Количественное определение свободных органических кислот проводили по методике ГФ РФ XIII издания [17].

Таблица 1. Содержание свободных органических кислот в листьях стевии, %

№ п/п	Источник происхождения сырья	Количество органических кислот, %
1	Россия, Краснодар	5,18±0,05
2	Россия, Пенза	4,49±0,05
3	Россия, Крым	5,38±0,04
4	Россия, Тверь	3,81±0,03
5	Индия	4,76±0,04
6	Парагвай	5,15±0,06

Содержание органических кислот в стевии листьях в пересчёте на кислоту яблочную и воздушно-сухое сырьё составило от 3,81% (источник происхождения сырья – Россия, Тверь) до 5,38% (источник происхождения сырья – Россия, Крым) (табл.1). Полученные данные позволяют отнести сырьё стевии к весьма ценным растительным источникам органических кислот. Результаты исследования свидетельствуют о целесообразности стандартизации стевии листьев по содержанию биологически активных соединений данной группы.

Вопросы стандартизации и контроля качества ЛРС и лекарственных растительных препаратов, производимых в России, продолжают оставаться весьма актуальными, так как сохраняется тенденция увеличения отечественных лекарственных средств растительного происхождения [18-20].

Заключение. Проведена идентификация и сравнительная оценка содержания органических кислот в полученных извлечениях с помощью алкалометрического метода.

Содержание органических кислот в образцах стевии, отечественного и импортного происхождения, варьирует в интервале 3,81-5,38%. Полученные данные могут быть использованы при разработке нормативной документации на новый вид лекарственного растительного сырья «Стевии листья».

Список литературы

1. Горбатенко Л.Е., Дзюба О.О. Стевия – ценное пищевое и лекарственное растение // Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования: материалы V Междунар. симпозиума. 2003. Т. 3. С. 317–319.
2. Семенова Е.Ф., Курдюков Е.Е., Шпичка А.И. Антимикробная активность извлечений из сырья стевии // Сб. ст. VI Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы медицинской науки и образования» АПМНО-2017. 2017. С. 144-146
3. Курдюков Е.Е., Семенова Е.Ф. Макро- и микроморфологические особенности листьев стевии Ребо *Stevia rebaudiana Bertoni* при интродукции в Среднем Поволжье // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер. Медицина и фармация. 2017. № 26. С 137-145.
4. Жужжалова Т.П., Подпоронова Г.К., Зимин М.В. Изменение химического состава стевии при возделывании в ЦЧР // Интродукция нетрадиционных и редких растений: матер. VI Междунар. науч.- практ. конф. 2006. С. 41–43.
5. Пономарева Т.А., Горбунова А.А., Ульянычева К.А., Курдюков Е.Е., Таборова А.И. Изучение химического состава стевии листьев // Вестник Пензенского государственного университета. 2019. № 4 (28). С. 65–68.
6. Курдюков Е.Е., Кузнецова А.В., Семенова Е.Ф., Моисеева И.Я. К вопросу стандартизации по содержанию флавоноидов листьев стевии как перспективного лекарственного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 217–224.
7. Курдюков Е. Е. Количественное определение суммы дитерпеновых гликозидов в сырье стевии // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Медицинские науки. 2018. № 3 (47). С. 43–48.
8. Бубенчикова В.Н., Малютина А.Ю. Изучение органических кислот травы прозанника крапчатого по фазам вегетации // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Традиции и инновации фармацевтической науки и практики». 2011. С. 302-304.
9. Брежнева Т.А., Недолужко Е. И., Логвинова Е. Е., Гудкова А. А., Сливкин А. И. Изучение биологически активных веществ листьев рябины черноплодной // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2018. № 2. С. 306-311.
10. Сорокина А.А., Мальцева А.А., Чистякова А.С., Сливкин А.И. Органические и оксикоричные кислоты в траве горца почечуйного // Фармация. 2013. № 6. С. 12-13.

11. Зинченко И.Г., Кисличенко В.С. Определение качественного состава и количественного содержания органических кислот в корнях, траве, листьях и соцветиях тифона // *Материалы Всероссийской с международным участием научно-практической конференции «Традиции и инновации фармацевтической науки и практики»*. 2011. С. 256-257.
12. Тринеева О.В., Сливкин А.И. Определение органических кислот в растительных объектах (на примере крапивы двудомной листьев и облепихи крушиновидной плодов) // *Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: сборник научных трудов*. 2015. Вып. 70. С. 79-81.
13. Тринеева О.В., Сафонова И.И., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Идентификация органических кислот методом ТСХ в извлечениях из растительных объектов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. Вып. 6. С. 896-901.
14. Сергунова Е.В., Марахова А.И., Аврач А.С. Методы количественного определения органических кислот в лекарственном растительном сырье и водных извлечениях // *Фармация*. №4. 2013. С. 8-11.
15. Логвинова Е.Е., Брежнева Т.А., Сливкин А.И. Определение органических кислот в плодах аронии черноплодной // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер. Медицина. Фармация*. 2015. № 10 (207). Вып. 30. С. 190-194.
16. Тринеева О.В., Сливкин А.И., Воропаева С.С. Определение органических кислот в листьях крапивы двудомной // *Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация*. 2013. № 2. С. 215-219.
17. Государственная фармакопея РФ, XIII издание, том. 3. М.: 2015. 1292 с.
18. Самылина И.А. Исследования по разработке фармакопейного метода определения содержания дубильных веществ в лекарственном растительном // *Фармация*. 2009. № 6. С. 3–6.
19. Самылина И.А. Разработка методов сквозной стандартизации количественного определения суммы флавоноидов в листе малины и в сухом экстракте листа малины // *Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии*. 2011. № 5. С. 4–5.
20. Марахова А.И. Методологические аспекты разработки методик количественного анализа при стандартизации лекарственного растительного сырья // *Успехи современного естествознания*. 2015. №11. С. 58 – 61.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ ФЕРМЕНТОВ

Лакина Н.В., Тарабарина А.А., Лыса В.А., Паздерина Д.А.
Тверской государственной технической университет, Тверь,
e-mail: lakina@yandex.ru.

Ключевые слова: зондовая микроскопия, морфология мембран, ферменты.

Сканирующая зондовая микроскопия – один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным решением. Проведение исследований с помощью атомно-силовой микроскопии биологических объектов предполагает оптимизацию методических подходов для получения четких, информативных данных.

Многочисленные исследования [1, 2] посвящены изучению морфологии синтезированных мембран методом сканирующей электронной микроскопии. Были исследованы поверхности ацетилцеллюлозных мембран (CA), модифицированных аминопропилтриэтоксисилоном (APTS) и глутаровым диальдегидом (GA): CA, CA-APTS, CA-APTS-GA и CA-APTS-GA. Наличие плотной пористости на активной поверхности мембраны из ацетата целлюлозы превосходит остаточные полимерные образования.

В работах [3] представлены результаты термических исследований (TGA/DTG) синтезированных, так и функционализированных дериватизированных ацетатцеллюлозных мембран. Была определена термическая стабильность различных ацетатцеллюлозных мембран. Все мембраны термически стабилизированные до 200 °С и показывали лишь 1-10% потери веса в температурном диапазоне от 25 до 200 °С, что можно отнести к наличию влаги. Полученные результаты были дополнительно подкреплены выводами исследований дифференциальной термогравиметрией (DTG).

В данной работе изучалась зависимость электропроводности полианилина (PANI) стабилизированного (карбонизированного) поливинилпирролидоном (PVP) и поливиниловым спиртом (PVA) от его объемной доли в образце. Актуальность исследований обусловлена тем, что карбонизированные нановолокна PANI могут действовать в качестве проводящих сетей между слоями фермента глюкооксидазы, тем самым улучшая электропроводность ферментных электродов, основных конструкционных материалов биотопливных ячеек и биосенсоров. Полученные данные представлены на рисунке.

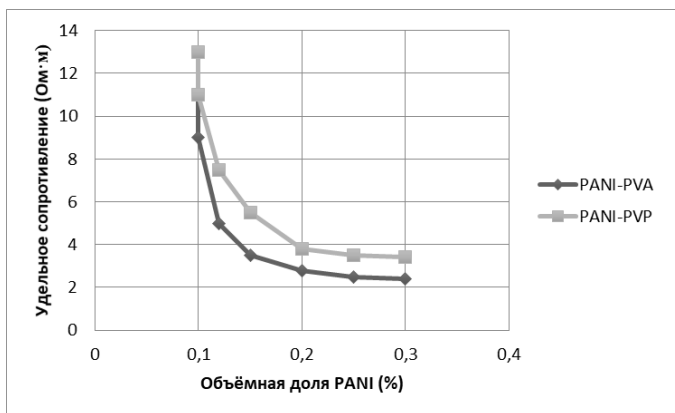


Рис. Удельное сопротивление стабилизированного полианилина, в зависимости от его объемного содержания.

Полученные данные показывают, что с увеличением доли диэлектрика электропроводность материала существенно снижается. При концентрации PANI ниже 10% электропроводность материала определяется электропроводностью стабилизатора.

Таким образом, можно предположить, что применение стабилизированных волокон PANI в качестве электропроводящего материала биотопливных элементов, является перспективным.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-08-00186.

Список литературы

1. Duong N.B., et al. Development of a facile and low-cost chitosan-modified carbon cloth for efficient self-pumping enzymatic biofuel cells. // *Journal of Power Sources*. V. 429. 2019. P. 111-119.
2. Voicu S.I., et al. Sericin Covalent Immobilization onto Cellulose Acetate Membrane for Biomedical Applications // *Journal of ACS Sustainable Chemistry&Engineering*. V.24. 2016. P. 1339-1337.
3. Kanga Z., Jiao K., et al. Graphene oxide-supported carbon nanofiber-like network derived from polyaniline: A novel composite for enhanced glucose oxidase bioelectrode performance. // *Journal of Biosensors and Bioelectronics* V. 96. 2017. P. 367-372.

СИНТЕЗЫ НОВЫХ ПИРАНОВ И ХРОМЕНОВ НА ОСНОВЕ 4-ГИДРОКСИ-7,7-ДИМЕТИЛ-7,8-ДИГИДРО-6Н-ХРОМЕН-2,5-ДИОНА

Мачуха А.А., Доценко В.В.

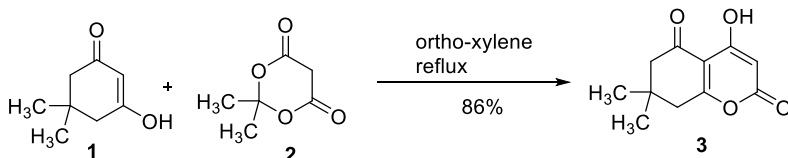
Кубанский государственный университет, Краснодар,

e-mail: alina_machuha@mail.ru

Ключевые слова: 4Н-пираны, 4Н-хромены, кислота Мельдрума, димедон, арилиденмалонитрил.

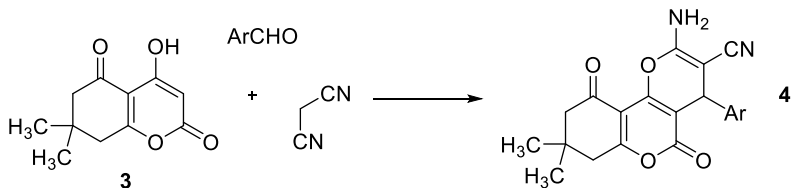
В литературе обнаруживается довольно много сведений о различных свойствах и методах синтеза 4Н-пиранов и 4Н-хроменов [1]. Получение новых производных 4Н-пиранов и 4Н-хроменов может представлять интерес, в первую очередь с точки зрения разработки новых фармпрепаратов с широким спектром действия. Задача синтеза и изучения свойств подобных соединений является актуальной.

Из литературных данных [2] известно, что димедон **1** и кислота Мельдрума **2** реагируют при сплавлении в течение 10 минут с образованием продукта **3** (т.пл. 138 °С (из EtOH), выход 54 %). В настоящей работе мы решили усовершенствовать процедуру получения соединения **3**. Нами было установлено, что продукт образуется с более высоким выходом (86 %) в кипячении реагентов **1** и **2** в *орто*-ксилоле. Ксилол как растворитель был выбран ввиду того, что температура кипения 140 °С соответствует температуре расплава по данным работы [2]. Время синтеза увеличивается до 30 минут, однако продукт получается более чистым и с более высокими выходами.

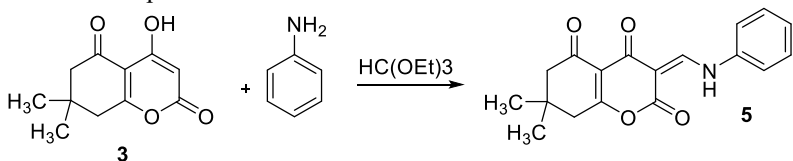


Строение синтезированного продукта **3** было доказано методами ЯМР-спектроскопии и ИК-спектрофотометрии, а также с привлечением метода РСА.

Хромен **3** вступает в реакцию с малонитрилом и ароматическими альдегидами с образованием ранее неизвестных пиранохроменов **4** с умеренными выходами.



Хромен **3** также вступает в реакцию с триэтилортоформиатом и первичным амином, в результате реакции получен продукт аминометиленирования **5**.



Строения соединений **4** и **5** подтверждается данными ЯМР спектроскопии, включая эксперименты DEPTQ, HSQC, HMBC.

Рассчитан спектр биологической активности для соединений **3**, **4** и **5** с помощью программы PASS online [3].

Список литературы

1. Litvinov Y.M., Shestopalov A.M. Synthesis, structure, chemical reactivity, and practical significance of 2-amino-4H-pyridins // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 2011. V. 103. P. 175-260.
2. Ziegler E. Zur Chemie der Meldrumsäure. Synthesen von Heterocyclen, 157 // *Monatsh. Chem.* 1971. V. 7. N 102. P. 1626–1630.
3. Филимонов Д.А., Лагунин А.А., Глоризова Т.А., Рудик А.В., Дружиловский Д.С., Погодин П.В., Поройков В.В. Предсказание спектров биологической активности органических соединений с помощью веб-ресурса PASS ONLINE // *ХГС*. 2014. № 3. С. 483-499.

СИНТЕЗ АМИНОВ И АМИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИНОВ

Мезенцева Д.А., Невская А.А.

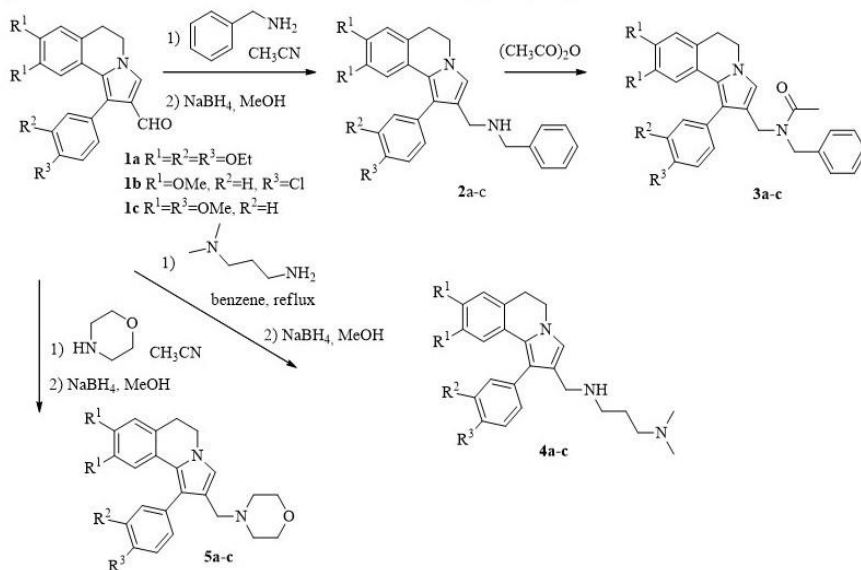
Российский университет дружбы народов, Москва,

e-mail: dashamezentseva@mail.ru

Ключевые слова: пирроло[2,1-*a*]изохинолины, эффлюксные насосы.

Производные пирроло[2,1-*a*]изохинолинов синтетического и природного происхождения проявляют различную полезную биологическую активность.

На кафедре органической химии РУДН ранее был описан метод синтеза производных пирроло[2,1-*a*]изохинолинов при помощи реакции 1-ароил-3,4-дигидро изохинолинов с активированными алкенами и алкинами [1]. В ходе биоскрининга было выявлено, что производные пирролоизохинолина проявляют свойства ингибиторов эффлюксных насосов, а также цитотоксическую активность [2]. Целью настоящей работы было получить амины и амиды на основе пирроло[2,1-*a*]изохинолинов.



Для синтеза аминов, имеющих скелетон пирролоизохинолина, была использована стандартная последовательность превращений. В результате реакции альдегида **1** с бензиламином, *N,N*-диметилпропиламином и морфолином с последующим восстановлением боргидридом натрия, были получены амины **2**, **4**, **5**. Для аминов **2a-c** было проведено ацилирование, в результате чего были получены амиды **3a-c**.

Планируется провести первичный биоскрининг 1-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-*a*]изохинолинов **2-5**.

Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных.

Работа выполнена при поддержке Программы РУДН «5-100» и гранта РФФИ 19-33-70021.

Список литературы

1. Matveeva M.D., Borisova T.N., Titov A.A., Anikina L.V., Dyachenko S.V., Astakhov G.S., Varlamov A.V., Voskressensky L.G.. Novel multi-component approach to the synthesis of pyrrolo[2,1-*a*]isoquinoline derivatives // *Synthesis*. 2017. V. 49. P. 52-57.

2. Nevskaya A.A., Matveeva M.D., Borisova T.N., Niso M., Colabufo N.A., Boccarelli A., Purgatorio R., Candia M., Cellamare S., Voskressensky L.G., Altomare C.D. // *ChemMedChem*. 2018. V. 13 (15). P. 1588-1596.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАССА ОСТРОЙ ОРАЛЬНОЙ ТОКСИЧНОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРОПИРИДО[2,1- b][1,3,5]ТИАДИАЗИНА

Некраса И.А.¹, Бибик Е.Ю.¹, Фролов К.А.^{1,2}, Доценко В.В.^{2,3,4},
Кривоколыско С.Г.^{1,2}

¹ГУ ЛНР «Луганский государственный медицинский университет имени
Святителя Луки», Луганск, ЛНР,

²НИЛ «Химэкс» ГОУ ВПО «Луганский национальный университет им.
Владимира Даля», Луганск, ЛНР,

³ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар,

⁴ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь,
e-mail: ivanekrasa@mail.ru

Ключевые слова: производные тетрагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазина; острая оральная токсичность.

Актуальность. Большинство психотропных лекарственных средств характеризуется высокой токсичностью и избытком разнообразных побочных эффектов. При этом психоактивные вещества нередко вызывают угрожающие жизни состояния. Порядка 15-40% суицидов при помощи медикаментозных средств осуществляется антидепрессантами. Трициклические антидепрессанты, ингибиторы МАО имеют крайне малую широту терапевтического действия, что становится частой причиной развития отравлений различной степени тяжести. Для отравлений антидепрессантами характерны нарушения сознания вплоть до комы, зрительные галлюцинации, тахикардия и нарушения ритма, парез кишечника, угнетение дыхания, гипертермия, расстройство зрения, возможны судороги [1, 2].

В ранее проведенных исследованиях нами были обнаружены выраженные аналептическая [3], адаптогенная [4] и антидепрессантная [5] активности отдельных производные тетрагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазина, ввиду чего определение острой пероральной токсичности соединений представляется необходимым.

В процессе ранее проведенных доклинических исследований аналептической, адаптогенной и антидепрессантной активности изучаемые образцы производных тетрагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазина, синтезированные нами на базе НИЛ «Химэкс», вводились в дозировке 5 мг/кг и не приводили к развитию каких-либо нежелательных реакций у лабораторных крыс. Согласно результатам оценки влияния исследуемых веществ на эффекты леводопы в тесте подвешивания за хвост, соединение TD-0348 обладает эффектами, сходными с амитриптилином, вызывая у животных полиурию, экзофтальм, гипертермию, но уступает ему по своему

влиянию на обмен дофамина. При оценке адаптогенной активности крысы получали производные тетрагидропиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазина на протяжении 5 дней в аналогичной дозировке и также не вызвали значимых побочных реакций.

Цель исследования. Определение острой пероральной токсичности производных тетрагидропиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазина TD-0479, TD-0348, TD-0470 и TD-0164.

Материалы и методы. Для исследования было отобрано 4 соединения с лабораторными шифрами TD-0164, TD-0348, TD-0470 и TD-0479 из группы 3-*R*-8-арил-6-оксо-3,4,7,8-тетрагидро-2Н,6Н-пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазин-9-карбонитрилов, синтезированных нами по некатализуемой реакции Манниха замещенных тетрагидропиридин-2-тиолатов *N*-метилморфолина с первичными аминами и избытком формальдегида [6]. Определение острой пероральной токсичности проводили на 75 белых лабораторных крысах-самках массой 180-220 г в осенний период в сертифицированной фармакологической лаборатории ГУ ЛНР «Луганский государственный медицинский университет имени Святого Луки». Исследование проводилось в соответствии с Межгосударственным стандартом ГОСТ 32644-2014 (OECD, Test №423:2001, IDT) [7].

До начала исследования на протяжении 5 дней осуществлялся ежедневный осмотр внешнего состояния животных. Животные были выбраны случайным образом. Крысы были распределены на 4 опытные, по количеству исследуемых производных тетрагидропиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазина, и контрольную группы. Исследуемые соединения растворялись в дистиллированной воде и вводились однократно внутривентрикулярно из расчета 50, 300 и 2000 мг/кг. Минимальную дозировку (5 мг/кг), указанную в Стандарте, не вводили, поскольку в ранее проведенных исследованиях биологической активности этих соединений на 200 крысах разного пола, признаков токсичности обнаружено не было. При изучении острой пероральной токсичности клиническое наблюдение за каждым животным проводили в течение первых суток после введения препарата, ежедневно в течение последующих 14 дней. Фиксировали общее состояние животных: особенности их поведения, интенсивность и характер двигательной активности, наличие и характер судорог, координацию движений, тонус скелетных мышц, реакцию на тактильные, болевые, звуковые и световые раздражители, частоту и глубину дыхательных движений, состояние волосяного и кожного покрова, органов чувств, положение хвоста, количество и консистенцию фекальных масс, частоту мочеиспускания и окраску мочи.

Результаты и обсуждение. О токсическом действии препарата судили по общему состоянию животных и их выживаемости. Нами не было

зафиксировано ни одного случая гибели крыс ни на одной из указанных дозировок за 14-дневный период наблюдения после внутрижелудочного введения препаратов. Все животные контрольных и опытных групп были активными, сохранялся аппетит и потребность в воде. Даже введение максимальной (2000 мг/кг) дозировки производных тетрагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазина TD-0479, TD-0348, TD-0470 и TD-0164 характеризовалось нулевой летальностью. Видимых признаков нейротоксичности, ulcerогенности, гепатотоксичности нами не было обнаружено. Ввиду отсутствия у лабораторных животных каких-либо нежелательных реакций, увеличение дозировки свыше 2000 мг/кг с целью оценки острой пероральной токсичности видится нецелесообразным.

Заключение. Все исследуемые производные тетрагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазина относятся к малотоксичным соединениям (5 класс токсичности, $LD_{50} \geq 5000$ мг/кг).

Список литературы

1. Дроговоз С. М., Лукьянчук В. Д., Шейман Б. С. Антидепрессанты в фокусе лекарственной токсикологии // Медицина неотложных состояний. 2014. № 2 (57).
2. Москвичев В. Г. и др. Отравления психоактивными веществами: клиника, диагностика, лечение на догоспитальном этапе // Независимый психиатрический журнал. 2004. Т. 3. С. 48-44.
3. Ярошевская О.Г. и др. Новые потенциально активные аналептики среди производных тетрагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазина // Молодежный инновационный вестник. 2017. Т. 6. № 2. С. 338-338.
4. Бибик Е. Ю. и др. Поиск среди производных тетрагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазина потенциальных адаптогенных средств // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. актуальные вопросы разработки и исследования новых лекарственных средств. 2018. С. 389-392.
5. Бибик Е. Ю. и др. Оценка антидепрессивного эффекта производных тетрагидропиридо [2, 1-b][1, 3, 5] тиадиазина // Материалы Всероссийской конференции «Химия и технология гетероциклических соединений». 2017. С. 63-65.
6. Доценко В. В. и др. Новые возможности реакции Манниха в синтезе N-, S, N-и Se, N-гетероциклов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. № 4. С. 691-707.
7. ГОСТ 32644-2014 Методы испытания по воздействию химической продукции на организм человека. Острая пероральная токсичность - метод определения класса острой токсичности. 2015.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕКТИНА ИЗ ПЛОДОВ ЦИТРУСОВЫХ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

Оснач Д.С.^{1,2}, Трофимцова И.А.¹

¹*Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск,*

²*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: zenkovdaniil2000@mail.ru*

Ключевые слова: пектин, экстракция, цитрусовые плоды.

Пектин является полисахаридом, который образован остатками галактуроновой кислоты. В организме человека он участвует в процессах обмена веществ, снижает содержание холестерина, улучшает периферическое кровообращение, а также перистальтику кишечника [1].

В пищевой промышленности полисахарид используются в производстве фруктовых начинок, кондитерских желейных и пастильных изделий, сокодержущих напитков, соусов, мороженого, в хлебопечении. Пектин зарегистрирован, как пищевая добавка с кодом E440. В медицине пектин применяют для капсулирования лекарственных средств, изготовления сиропов, для получения пастилок, мягких желатиновых и ректальных капсул, свечей [2].

Пектин содержится в некоторых видах водорослей и почти во всех овощах и фруктах, но больше всего его в яблоках, цедре цитрусовых, свекле, моркови и подсолнечнике. Уровень содержания вещества зависит от степени спелости плода. В промышленных масштабах данный полисахарид получают из выжимок цитрусовых или яблок, из жома сахарной свеклы или корзинок подсолнуха путем экстракции. Полученный экстракт фильтруют, осветляют, упаривают в вакууме и осаждают спиртом. Затем раствор очищают от примесей, сушат, измельчают и смешивают с сахаром.

В литературе имеется достаточно подробная информация о содержании пектина в различных овощах и фруктах [3]. Однако из цитрусовых наиболее часто приводятся данные только для лимона. Целью настоящей работы являлось определение пектиновых веществ в различных видах цитрусовых, а именно в лимонах, мандаринах и апельсинах.

Для извлечения пектина использовали метод экстракции [4]. Для исследования брали по 50 г измельченных в мясорубке корок апельсина, лимона и мандарина, помещали в марлю и заливали в стакане на 250 мл этиловым спиртом (100 мл) для удаления эфирного масла, пигментов и других примесей. стакан накрывали часовым стеклом и помещали на водяную баню, нагретую до 60-70°C на 1 час. После этого сырье отжимали на воронке Бюхнера и снова заливали спиртом. Операцию повторяли до тех

пор, пока спиртовой экстракт не был окрашен в слабо желтый цвет. Экстракт сливали в заранее приготовленный сосуд и позже использовали его для повторного приготовления этилового спирта.

Отмытую массу помещали в стакан на 500 мл, заливали 200 мл 0,03 н. соляной кислоты и нагревали 1 час на кипящей водной бане ($t = 100^{\circ}\text{C}$). Горячую вытяжку фильтровали через вату, остаток дважды промывали на фильтре небольшими порциями горячей воды. После охлаждения фильтрат нейтрализовали аммиаком до слабокислой реакции ($\text{pH} = 5 - 6$; индикатор – лакмус) и упаривали на водяной бане до объема 80-60 мл. К оставшемуся сиропу добавляли два объема спирта (140 мл). Выпавший пектин отделяли центрифугированием (10 мин, 8000 оборотов/мин) и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание пектина в цитрусовых.

Цитрус	m, г	w, %
Лимон	0,51	1,01
Мандарин	0,40	0,80
Апельсин	0,43	0,86

Как следует из приведенных данных, наибольшее количество пектина содержится в лимоне. Оно достигает 1% и превышает на 20% содержание пектина в кожуре других цитрусовых.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать вывод, что из цитрусовых наиболее перспективным сырьем для получения пектина является лимон.

Список литературы

1. Типсина Н.Н., Машанов А.И., Матюшев В.В. Использование пектинов в лечебно-профилактическом питании // Успехи современного естествознания. 2003. № 5. С. 54-54.
2. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. М.: Изд. ДеЛи, 2000. 255 с.
3. Турахожаев М.Т., Ходжаева М.А. Растительные пектиновые вещества. Способы выделения пектиновых веществ // Химия природных соединений. 1993. № 3. С. 635-643.
4. Оводов Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах // Биоорганическая химия. 2009. Т.35. №3. С. 293-310.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРАЗОНОВ

Пушкарев С.А.¹, Ткачева Ю.О.¹, Распопова Е.А.¹, Левченков С.И.^{1,2},
Ширяева Я.С.¹.

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

² Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону,

e-mail: pushkarev1111@yandex.ru

Ключевые слова: ферроцен, антиоксидантная активность, гидразоны, DPPH-тест

В последние годы большой интерес вызывает определение антиоксидантной активности лекарственных препаратов, биологически активных веществ, пищевых продуктов и напитков. Получение, усвоение и накапливание антиоксидантов с возрастом уменьшается, тем самым, ставя под удар свободных радикалов наиболее важные элементы нашего организма: белки, нуклеиновые кислоты и липидные мембраны. Аккумуляция таких повреждений приводит к ускорению процесса старения и возникновению возрастных заболеваний. Основные природные антиоксиданты — это витамины Е и С, ароматические оксикислоты и др. Они содержатся в моркови, зелени, мясе, злаковых и цитрусовых. В продуктах питания их находится недостаточное количество, поэтому актуальным аспектом является разработка новых синтетических антиоксидантов.

Целью данной работы было оценить антиоксидантную активность гидразонов, содержащих ферроценовый фрагмент.

Существует ряд методов для оценки антиоксидантной активности веществ. Мы выбрали наиболее простой спектрофотометрический метод – DPPH-тест. DPPH или 2,2 - дифенилпикрилгидразил – это вещество, образующее устойчивые свободные радикалы. Раствор DPPH имеет пурпурно-синюю окраску. При добавлении к этому раствору антиоксидантов интенсивность окраски снижается. Поэтому ее можно оценить методом спектрофотометрии по снижению оптической плотности при ~517 нм.

DPPH-тест бывает двух типов: статический и динамический. При статическом методе измеряется оптическая плотность растворов, в которых варьируется соотношение концентрации антиоксиданта и DPPH-радикалов. Таким образом определяется константа E_{C50} , характеризующая антиоксидантную активность вещества. Это концентрация антиоксиданта, при которой наблюдается ингибирование 50-ти процентов DPPH-радикалов.

При динамическом методе измеряется оптическая плотность раствора с одинаковой концентрацией антиоксиданта и DPPH-радикалов. Проводится несколько измерений одного и того же раствора через равные промежутки времени (в нашем случае, 1 минута). Так определяется константа τ_{c50} – время, необходимое для поглощения 50% DPPH-радикалов.

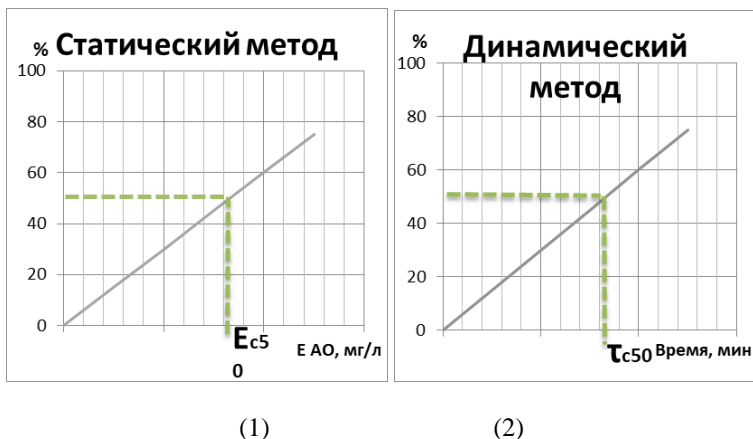


Рис. 1. Общий вид графиков для (1) статического и (2) динамического методов

В качестве объектов исследования были выбраны гидразоны – продукты конденсации ацетилферроцена с гидразидом 5-бромсалициловой кислоты, *para*-нитробензгидразидом, диметилпиримидином и 1-гидразинофталазином, а также их комплексы с переходными металлами.

Для определения антиоксидантной активности измеряли оптическую плотность растворов концентрации 0,0001 моль/л, причем, для комплексных соединений готовили растворы в диоксане, а для лигандов и исходных соединений в этаноле.

Было установлено, что при добавлении ферроценового фрагмента антиоксидантная активность уменьшается (по сравнению с исходными гидразидами). Комплексы гидразонов с металлами практически не проявляют антиоксидантную активность. Так же, было выявлено, что все комплексы проявляют «отрицательную» антиоксидантную активность, т.е., при увеличении концентрации комплексов их антиоксидантная активность уменьшается. Причина подобного явления не ясна, исследования в этом направлении будут продолжены.

ХИРАЛЬНЫЕ СОЛИ ДИТИОФOSФОРНЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ МЕЛАТОНИНА

Салихов Р.З.¹, Низамов И.С.^{1,2}, Батыева Э.С.², Низамов И.Д.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань,

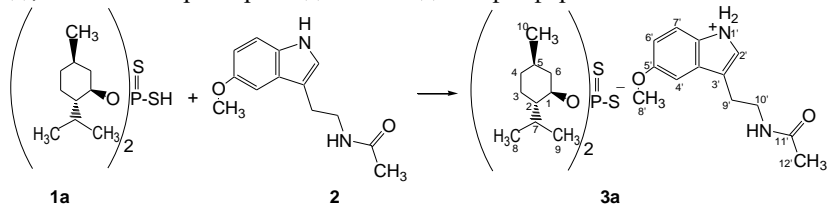
²ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань,

e-mail: BigDaddyHusk@gmail.com

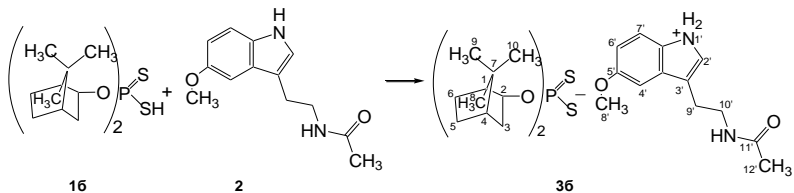
Ключевые слова: мелатонин, дитиофосфорные кислоты, антимикробная активность.

Мелатонин как один из базовых алкалоидов, принимающих участие в биохимических процессах, в том числе, контролирующие жизненные циклы, включая фазы сна, представляет интерес как источник фармакофорных групп. В его молекуле имеются два атома азота, различных по своей природе и основности. В связи с этим имеющийся в молекуле мелатонина индоловый атом азота может обеспечить образование новых структур ионного характера на основе дитиофосфорных кислот, перспективных в качестве антимикробных препаратов.

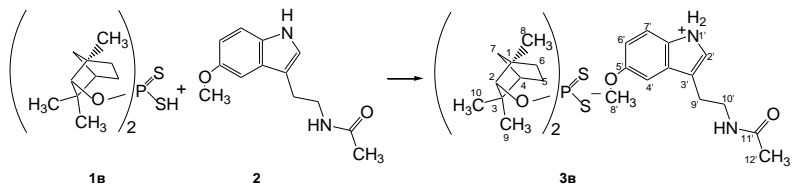
Нами проведена реакция О,О-ди[(-)-1*R*,2*S*,5*R*-2-изопропил-5-метилциклогекс-1-ил]дитиофосфорной кислоты **1a** на основе (*S*)-(-)-ментола с мелатонином **2** в среде этилового спирта при комнатной температуре, что позволило получить оптически активную индоловую соль О,О-ди[(-)-1*R*,2*S*,5*R*-2-изопропил-5-метилциклогекс-1-ил]дитиофосфорной кислоты **3a**, которая в спектре ЯМР ³¹P-{¹H} в этаноле содержит сигнал при 93.3 м.д., в области характерной для солей дитиофосфорных кислот.



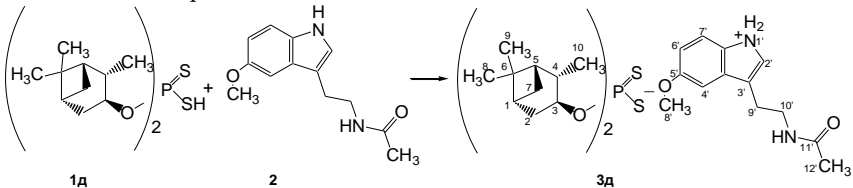
Полученная из (1*S*)-эндо-(-)-борнеола О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорная кислота **1b** введена в реакцию с *N*-ацетил-5-метокситриптамином **2** в этаноле в течение 2 ч при 20 °С, что позволило получить *N*-ацетил-5-метокситриптаминовую соль О,О-ди{эндо-(1*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-(-)-дитиофосфорной кислоты **3b** с химическим сдвигом при 107.2 м.д. в спектре ЯМР ³¹P-{¹H} в этаноле.



Реакция N-ацетил-5-метокситриптамина **2** с дитиофосфорной кислотой **2в**, полученной из (1R)-эндо-(+)-фенхилового спирта, в безводном этаноле при комнатной температуре привела к образованию мелатониновой соли O,O-ди-(1R)-эндо-(+)-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-илдитиофосфорной кислоты **3в** с сигналом в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в этаноле при 96.5 м.д.



Найдено, что O,O-ди(1S,2S,3S,5R)-(+)-триметилбицикло[3.1.1]гепт-3-илдитиофосфорная кислота **2д**, полученная из (1S,2S,3S,5R)-(+)-изопинокамфеола, реагирует с мелатонином **2** в этаноле при комнатной температуре в течение 1 ч с образованием индоловой соли дитиофосфорной кислоты **3д**, в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ в этаноле которой имеется сигнал при 102.6 м.д.



N-Ацетил-5-метокситриптаминавая соль дитиофосфорной кислоты **3б** на основе (-)-борнеола подавляет рост колоний *Bacillus cereus* на 24 мм. Мелатониновые соли **3а** и **3б** на основе (-)-ментола и (-)-борнеола задерживают рост мицелия *Candida albicans* на 15-16 мм, не уступая дезинфицирующему средству «Слайт» (1%) (14 мм).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-415-160012-р_а.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 2-АДАМАНТИЛ-5-АРИЛ-2*H*-ТЕТРАЗОЛОВ

Спасибенко Д.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург,
e-mail: darya_spasibenko@mail.ru*

Ключевые слова: нитрование, восстановление, противовирусная активность, ЯМР-спектроскопия, 2-(адамantan-1-ил)-5-арил-2*H*-тетразолы.

Разработка новых противовирусных агентов является одним из приоритетных направлений современной медицинской химии. За последние годы существенно возросла смертность населения, вызываемая вирусными возбудителями, например, штаммами вируса гриппа А H₅N₁, H₁N₁, H₃N₂. Одними из первых противовирусных препаратов, успешно прошедших эксперименты *in vitro* и *in vivo*, были «Амантадин», «Ацикловир», немного позднее «Ремантадин» [1]. Они ингибируют раннюю стадию репродукции вирусных штаммов после его внедрения в дееспособную клетку до начальной транскрипции РНК [3].

Адамантильные производные тетразола хорошо связываются с ионным M2 каналом мутированного вирусного штамма гриппа А, и полученные соединения могут рассматриваться, как потенциальные блокаторы вирусного ионного канала [2].

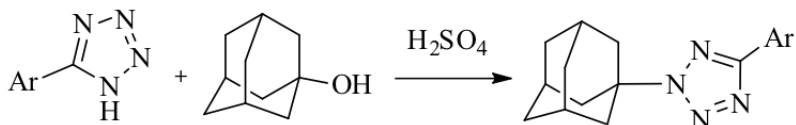
Тетразолильный фрагмент также является известным фармакофором. Это обусловлено его высокой устойчивостью в метаболических процессах, низкой токсичностью, способностью образовывать прочные водородные связи с донорами протона. Получение новых активных фармацевтических ингредиентов в отношении вируса гриппа А, содержащих каркасные углеводородные фрагменты, является весьма актуальной задачей. Одним из перспективных вариантов дизайна новых высокоэффективных противогриппозных средств является замена аминогруппы в таких соединениях на полиазотистые гетероциклические фрагменты.

Было выявлено, что 2-(адамantan-1-ил)-тетразолы и их производные обладают высокой противовирусной активностью в отношении резистентного к ремантадину штамма вируса гриппа А.1[3]. Полученные соединения так же проявляют себя, как мощные и селективные ингибиторы человеческой 11b-гидроксистероиддегидрогеназы типа 1.2.

В работе 3 для выборочных 2-(адамantan-1-ил)-5-арил-2*H*-тетразолов при низких концентрациях по отношению к штамму вируса гриппа А (H₁N₁) Puerto Rico/8/34 (до IC₅₀ 0,6 мкг/мл при значениях SI 8) получена хорошая ингибирующая активность. В то же время количество изученных 2-адамантил-5-арил-тетразолов не велико, что позволило расширить

диапазон выбранных производных тетразола. Наибольшую активность в отношении некоторых штаммов вируса гриппа проявляют аминопроизводные каркасных углеводов. Синтез данных соединений, возможно осуществить путём восстановления соответствующих нитропроизводных.

Адамантирование 5-арил-тетразолов, содержащих заместители различной природы в арильном кольце: электронодонорные ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{CH}_3$) и электрооакцепторные ($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, $-\text{I}$), в серной кислоте проходит исключительно по 2-му атому азота тетразольного цикла, с образованием 2-(адамantan-1-ил)-5-арил-2*H*-тетразолов с достаточно высоким выходом ($>80\%$). Настолько высокая региоселективность обусловлена тем, что в реакцию с адамантильевым ионом (Ad^+) вступает протонированный тетразольный цикл, в котором на атоме азота пиридинового типа в положении 2 сохраняется заметная нуклеофильность.



Структуры целевых продуктов были охарактеризованы и подтверждены методами ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения (HRESI-MS), а так же методом рентгеноструктурного анализа.

В спектрах ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР всех полученных соединений присутствуют необходимые характеристичные сигналы. В спектрах ^1H ЯМР 2-(адамantan-1-ил)-5-арил-2*H*-тетразолов адамантильный фрагмент проявляется в виде уширенных синглетов в области 1.79–1.86, 2.28–2.35 и 2.36–2.43 м.д. В спектрах $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР соединений сигналы атомов углерода тетразольных фрагментов наблюдались при 164.4, 162.4, 165.8 м.д. Особенностью спектра ^1H ЯМР для нитропроизводных являются дублетные сигналы ароматического бензольного кольца смещены в более слабое поле в сравнении с амино-производными.

Список литературы

1. Киселев О.И. Химиопрепараты и химиотерапия гриппа. СПб.: ООО «Издательство «Росток»». 2012. С. 272.
2. Попова Е.А., Трифонов Р.Е., Островский В.А. Тетразолы для биомедицины // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 6. С. 644–676.
3. Селиверстова Д.В., Суслонов В.В., Зарубаев В.В., Трифонов Р.Е. Синтез, строение и антигриппозная активность 2-адамantan-1-ил- 5-арил-1,3,4-оксадиазолов и 2-адамantan-1-ил-5-арилтетразолов // ЖОрХ. 2018. Т. 54. № 4. С. 630–635.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПЛОДАХ И ТРАВЕ ДЁРЕНА ШВЕДСКОГО, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Струнина В.А., Степанова А.С.

*Северный государственный медицинский университет, Архангельск,
e-mail: lerchka_s98@mail.ru*

Ключевые слова: дубильные вещества, дерен шведский, ТСХ

Дубильные вещества, как полифенольные соединения образуют прочную связь с белками и алкалоидами, обладают вяжущим вкусом и дубящими свойствами. В медицине их используют как вяжущие, бактерицидные, кровоостанавливающие и противовоспалительные средства. Сырье, содержащее дубильные вещества, применяют при таких заболеваниях, как энтероколиты, колиты, фарингиты, стоматиты, при ожогах, желудочных, маточных, геморроидальных кровотечениях [5]. Разнообразие фармакологического действия этих биологически активных веществ и применение в медицинской практике определяют перспективу изучения и поиска нового растительного сырья, содержащего дубильные вещества [2].

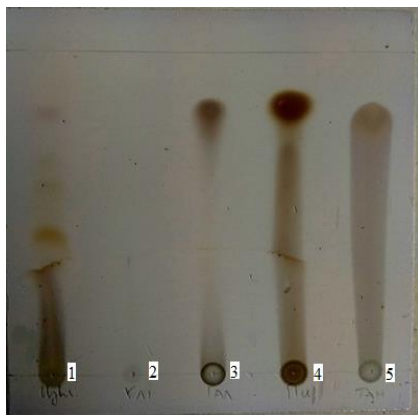
Так, дерен шведский, как нефармакопейное растение, в народной медицине применялось, как противовоспалительное, мочегонное и гипотензивное средство. Все части семейства этого растения применялись при кишечных инфекциях, как эффективное средство при дизентерии и брюшном тифе. В научной литературе имеются лишь единичные сведения о наличии дубильных веществ [1]. В этой связи целью настоящего исследования явилось определить их наличие в траве дерена шведского методом тонкослойной хроматографии. Для анализа использовали воздушно-сухое сырье – траву, собранную в фенологическую фазу цветения и плоды. Сбор растительного материала осуществляли на территории Первомайского района г. Мурманска в 2019 г.

Извлечение дубильных веществ из растительного сырья дерена шведского проводили водой очищенной в соотношении 1:10, при кипячении в течение 30 мин и фильтровали горячим, так как дубильные вещества при охлаждении осаждаются на сырье [3]. Фильтрацию проводили с использованием бумажного фильтра «белая лента». Полученный фильтрат использовали для анализа методом тонкослойной хроматографии.

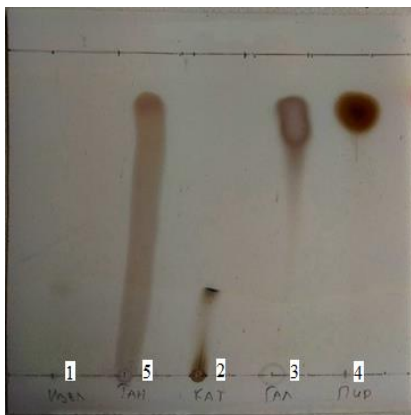
В качестве растворов свидетелей (стандартных образцов) использовали растворы катехинового фиолетового (катехин), танина, пирогаллола и галловой кислоты. Тонкослойную хроматографию

проводили на хроматографической пластинках «Sorbfil» с алюминиевой подложкой. Разделение веществ осуществляли в системе растворителей: бутанол - кислота уксусная - вода в соотношении 40:12:28. Детектирование осуществляли в УФ-свете, с последующей обработкой 1%-ым раствором железоаммониевых квасцов. Идентификацию проводили по показателю R_f .

Полученные результаты хроматографического исследования (см. рисунок).



Трава дерена шведского



Плоды дерена шведского

Хроматограмма (ТСХ) дубильных веществ в растительном сырье дерена шведского

1. Водное извлечение из травы дёрена шведского
2. ГСО катехинового фиолетового
3. ГСО галловой кислоты
4. ГСО пирогаллола
5. ГСО танина

Для каждого пятна хроматограмм определены значения R_f (таблица 1).

На основании полученных результатов исследования в водном извлечении из травы дерена шведского обнаружены галловая кислота, пирогаллол и танин, так как полученное значение R_f извлечения находится в пределах определяемых стандартных образцов сравнения. В плодах растения по величине R_f определен катехин.

Таблица 1. Идентификация дубильных веществ по величине R_f в растительном сырье дерена шведского

	Извлечение	Катехин	Галловая	Пирогаллол	Танин
Трава дерена шведского					
R_f	0,8	0,35	0,81	0,83	0,79
Плоды дерена шведского					
R_f	0,28	0,26	0,81	0,83	0,84

Для уточнения определения дубильных веществ в растительном сырье дерене шведском в дальнейшем следует провести анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Список литературы

1. ОФС.1.5.3.0008.15 Определение содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах // Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII издание. Том II.

2. Васильева А.П., Мартынова Д.М. Методы количественного определения дубильных веществ в лекарственном растительном сырье // Современная медицина: актуальные вопросы: сб. ст. по матер. XIV международная научно-практическая конференция. 2013. 26 с.

3. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений. Москва. 1983. 176 с.

4. Кубасова Е.Д., Малетина А.С., Буюклинская О.В., Новинская Т.А. Анализ химического состава биологически активных веществ в *Cornus Suecica* // Перспективы развития современной медицины. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. 2015. № 2. 199 с.

5. European Pharmacopoeia. 9th ed. Strasbourg; 2017. URL: <http://online.edqm.eu/EN/entry.htm> (дата обращения: 11.02.2020)

СУБКРИТИЧЕСКОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ШАЛФЕЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО И МЯТЫ ПЕРЕЧНОЙ

Федоренко А.А., Рябоконт Л.П., Милевская В.В., Киселева Н.В.

Кубанский государственный университет, Краснодар,

e-mail: arinaf3@yandex.ru

Ключевые слова: субкритическая экстракция, эфирные масла, мята перечная, шалфей лекарственный, ГХ-МС анализ

Эфирные масла (ЭМ) представляют собой сложные смеси низкомолекулярных соединений. Терпеноиды и фенилпропаноиды являются основными составляющими, которые придают эфирным маслам характерный аромат и биологические свойства (антибактериальные, противогрибковые, противоопухолевые, антимутагенные, противовирусные, противовоспалительные). ЭМ назначаются при различных проблемах со здоровьем традиционными медицинскими системами во всем мире [1,2].

Антимикробное действие каждого эфирного масла в основном зависит от его качественного и количественного состава. Для извлечения эфирномасляных компонентов из растительного сырья могут использоваться различные способы, такие как гидродистилляция, паровая дистилляция, холодное прессование, имеющие ряд недостатков: неполнота извлечения, длительность экстракции, большой расход сырья и экстрагента, деградация термолабильных соединений. К нетрадиционным способам экстракции относятся ультразвуковая, микроволновая, сверхкритическая флюидная и субкритическая экстракции. Все они имеют ряд преимуществ перед традиционными техниками: высокие степени извлечения компонентов, сокращение времени экстракции и объемов растворителей [3,4]. Как показали исследования, субкритическая экстракция, по сравнению с другими методами исследования, не только обеспечивает высокий выход анализируемых соединений, но и отвечает всем требованиям зелёной химии [5,6].

Для установления качественного и количественного состава эфирных масел зачастую используют метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), так как данный метод — это комбинация двух мощных аналитических инструментов: газовой хроматографии, обеспечивающей высокоэффективное разделение компонентов сложных смесей в газовой фазе, и масс-спектрометрии, позволяющей идентифицировать как известные, так и неизвестные компоненты смеси.

Газохроматографический анализ предполагает использование неводных сред, например, гексан или хлороформ, поэтому аналиты переводят в органическую фазу с применением твердофазной или жидкость-жидкостной экстракции.

В данном исследовании субкритической водной экстракцией были получены эфирные масла шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L) и мяты перечной (*Mentha piperita* L). Для перевода эфирномасличных компонентов в органическую фазу использовали твердофазную экстракцию (ТФЭ) на сорбенте Strata C18-E и жидкость-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) с применением различных органических растворителей, таких как гексан и хлороформ. Эффективность извлечения аналитов контролировали по степени извлечения производных терпенов с предварительным внесением добавок индивидуальных веществ в водные экстракты шалфея и мяты для проверки правильности результатов. В качестве стандартов использовали камфен ($\geq 95\%$), α -туйон ($\geq 96\%$), β -линалоол ($\geq 97\%$) и камфору ($\geq 95\%$) производства Sigma-Aldrich.

Анализ проводили методом ГХ-МС. Установлено, что степень извлечения терпенов и их производных с использованием твердофазной экстракции в выбранных условиях сорбции и десорбции составляет от 40% до 60%; в случае жидкость-жидкостной экстракции эта величина варьируется от 50 до 70%. Таким образом, ЖЖЭ с использованием хлороформа в качестве экстрагента является более эффективной для извлечения эфирномасличных компонентов из лекарственного растительного сырья.

Список литературы

1. Raut J.S. et al. A status review on the medicinal properties of essential oils // *Industrial Crops and Products*. 2014. V. 62. P. 250-264.
2. Calo J.R. et al. Essential oils as antimicrobials in food systems—A review // *Food Control*. 2015. V. 54. P. 111-119.
3. Reyes-Jurado F. et al. Essential oils: antimicrobial activities, extraction methods, and their modeling // *Food Engineering Reviews*. 2015. V. 7. № 3. P. 275-297.
4. Tongnuanchan P. et al. Essential oils: extraction, bioactivities, and their uses for food preservation // *Journal of food science*. 2014. V. 79. № 7. P. R1231-R1249.
5. Asl A. H et al. Subcritical water extraction // *Mass Transfer-Advances in sustainable energy and environment oriented numerical modeling*. 2013. P. 459-487.
6. Liang X. et al. Application of sub-critical water extraction in pharmaceutical industry // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2013. V. 1. № 05. P. 1.

3D-ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯ В ЛАБОРАТОРНОЙ ДИАГНОСТИКЕ

Шатов А.Ю., Бачурин С.С., Шестакова Т.Е., Могилкина А.С.

Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: shatov-2017@bk.ru

Ключевые слова: ИК-Фурье-спектроскопия, конформация белка, альбумин.

Введение: Современные ИК-Фурье-спектрометры представляют собой более компактные и простые в обслуживании устройства, чем это было несколько лет назад. ИК-Фурье-спектроскопия является более информативной, чем прочно обосновавшаяся в медицине УФ-спектроскопия [1,2]. Скорость, воспроизводимость, простота снятия и возможность постобработки спектра на современном ИК-Фурье-спектрометре позволяют делать серийный анализ образцов за короткое время. С помощью ИК - анализа можно получать не только информацию о составе отдельных участков молекул, но и о пространственном расположении звеньев полимеров относительно друг друга, т.е. их конформации.

Таким образом с помощью ИК-Фурье-спектроскопии можно изучать конформационные изменения биополимеров [3]. В большей степени это актуально для белков, что позволит оценивать функциональное состояние протеинов (ферментов, сократительных белков, цитоскелета и т.д.). В частности, по ИК-спектру белка можно судить о соотношении α -спиралей и β -складок в его структуре [4].

Таким образом, *целью настоящего исследования* стало изучение конформационных изменений белка в разных сериях буферных растворов различной концентрации.

Материалы и методы: в качестве модельного белка использовали раствора яичного альбумина (25-30 мг/мл). Растворы готовились в 2-х сериях буферов с различной концентрацией компонентов:

1) фосфатно-солевой буфер (PSB): готовилась серия из 10-ти разведений 25-ти кратного концентрата, в которой 5-тый раствор был равен стандартному разведению, а последний $\frac{1}{4}$ от стандартной концентрации.

2) хлорид натрия (концентрации от 0,18 до 1,8%).

Снятие ИК-спектров проводилось на приборе фирмы Bruker, модель: Alpha 2 с использованием базовой программы Opus_8.2.28. На основе результатов были построены 3D-поверхности. Обработка графиков проводилась с помощью библиотек numpy и matplotlib, языка Python v.3.1.

Результаты исследования: на ИК-спектрах видны изменения полос поглощения (пики на графике рис. 1,2) в различных сериях растворов

буферов с разной концентрацией PSB и хлорида натрия. Для PSB оказалось, что частотные диапазоны, в которых происходят наиболее амплитудные изменения, соответствуют компонентам пептидной связи [5]. На рельефах 3D-поверхностей эти изменения наблюдаются согласованно с изменением концентрации компонентов буферного раствора. Более того, для каждого буферного раствора характер изменений уникален. Это позволяет предполагать, что различным буферам, как и различной концентрации компонентов буферного раствора, соответствует своя конформация белка. Обращают на себя внимание седлообразные участки на 3D-поверхности – возможно существование особого вида конформеров среди заданного диапазона изменения концентраций компонентов буфера.

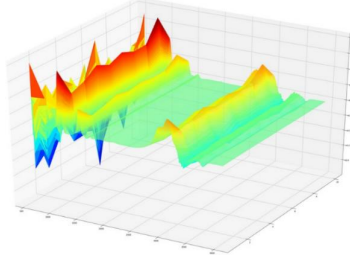
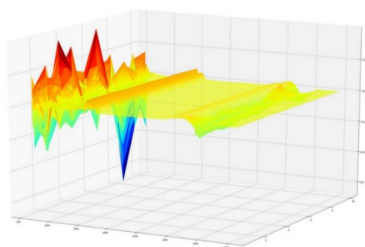


Рис.1. 3D-поверхность альбумина в р-ре PSB. Рис.2. 3D-поверхность альбумина в р-ре NaCl.
(по оси OX – длины волн в ИК-диапазоне, по оси OY – оптическая плотность, по оси OZ – концентрация буферного раствора).

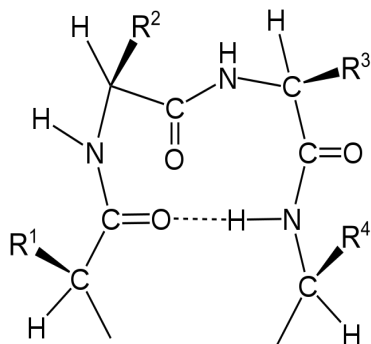


Рис.3. Бета-поворот в молекуле белка.

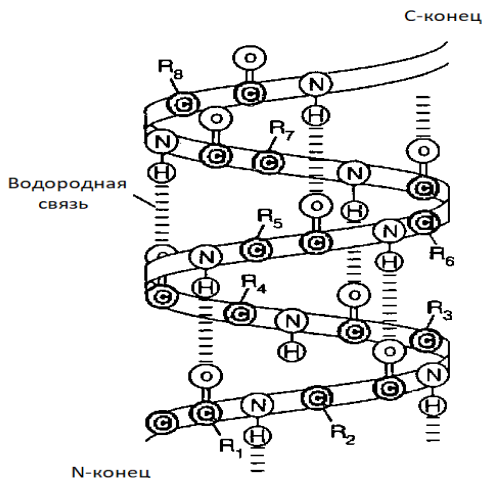


Рис.4. Альфа-спираль в молекуле белка.

Обсуждение результатов: на рисунке 1 в области частот поглощения, соответствующих гидроксильным группам, наблюдается седловая точка в районе образца № 7. Это может говорить о существовании особого конформера альбумина в соответствующей концентрации буферного раствора. Данные изменения также могут быть связаны с изменением структуры гидратной оболочки белка, что в свою очередь может приводить к изменению свойств альбумина в растворе (Рис.1,2). На поверхности яичного альбумина в серии растворов хлорида натрия (Рис.2) седловые точки находятся в диапазоне трёх характерных частот: а) В диапазоне гидроксильные группы наблюдаются конформационные изменения.

б) Также на 3D поверхности седловые точки наблюдаются в частотах, характерных для пептидной связи.

в) В некоторых образцах появляются полосы поглощения, характерные для ароматических соединений (фенольных групп тирозина, например).

Данные седловые точки могут говорить об изменении гидрофобных взаимодействий в молекуле белка – «выворачивании» третичной структуры альбумина гидрофобными участками изнутри наружу.

Суммарно, отмеченные изменения могут говорить о конформационных переходах α -спиралей, β -структур и β -поворотах между собой под действием различной концентрации ионов. Седловые точки свидетельствуют о существовании особых конформеров, биологические свойства которых еще предстоит выяснить.

Выводы: с помощью серийной ИК-Фурье-спектроскопии было обнаружено, что конформационные изменения белка различны для разных буферных растворов. Под действием ионов различной концентрации фиксируются структурные изменения в молекуле белка. Эти изменения (гидратной оболочки, гидрофобных карманов, пептидной связи) приводят к изменению конформации белка. Для отдельных концентраций буферных растворов были обнаружены признаки существования необычных конформеров.

Список литературы:

1. Бачурин С.С., Фалеева Т.Г., Клецкий М.Е., Буров О.Н., Аскалепова О.И., Корниенко И.В. Сшивание олигонуклеотидов ионами меди: спектральное и квантовохимическое исследование // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 2013-2018.

2. Распопова Е.А., Горбунова М.О., Метелица И.А. Использование спектроскопии диффузного отражения и цветометрии для определения хлора и хлорид-ионов // В книге: Спектроскопия координационных соединений. Тезисы докладов XIV Международной конференции. 2017. С. 249-250.

3. Tatulian SA., FTIR Analysis of Proteins and Protein-Membrane Interactions // Lipid-Protein Interactions (Methods Mol Biol.) 2019. P. 281-325.

4. Usol'cev D., Sitnikova V., Kayava A., Uspenskaya M. Systematic FTIR spectroscopy study of the secondary structure changes in human serum albumin under various denaturation conditions // Biomolecules. 2019. 9(8). P. 359.

5. Тен Г.Н., Герасименко А.Ю., Щербакова Н.Е., Баранов В.И. Интерпретация ИК и КР спектров альбумина // Известия Саратовского Университета. Новая серия. Серия. Физика. 2019. 19(1). С. 43-57.

ПОДБОР ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭТАПЕ ОТМЫВКИ ПРИ РАБОТЕ С АМНИОТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТЬЮ В МЕТОДЕ ФЛЮОРЕСЦЕНТНОЙ ГИБРИДИЗАЦИИ

Шпингис Д.В.¹, Тимченко Г.В.¹, Белоконова А.С.¹,
Цыганкова Е.П.¹, Щербакова Е.Ю.^{1,2}

¹Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,
²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: diana.shpingis@mail.ru, glebska228@gmail.com

Ключевые слова: FISH-метод, амплификация, хромосомные аномалии

Цель работы: оптимизировать методику отмывки в FISH-исследовании при работе с амниотической жидкостью.

Принцип методологии FISH основан на способности однопочечной ДНК отжигать комплементарную ДНК. Вкратце, большое количество копий конкретного сегмента нуклеиновой кислоты (ДНК или РНК) метят непосредственно флуорохромами (изотиоцианат флуоресцеина - FITC, изотиоцианат техасского красного - TRITC, родамин, spectrumOrange, spectrumGreen) или косвенно маркируют гаптенами (биотин, дигоксигенин). Меченые сегменты денатурируют и используют в качестве зондов для распознавания и гибридизации с денатурированными гомологичными последовательностями в ядерной ДНК, прикрепленными к предметным стеклам микроскопа [1].

Визуализация гибридизированных зондов может быть выполнена несколькими способами. Прямо меченые зонды идентифицируют с помощью флуоресцентного микроскопа, а количество и расположение сигналов гибридизации представляют последовательности-мишени в хромосомной ДНК, которые являются комплементарными зонду. Сигнал флуоресценции для косвенно меченных зондов обнаруживается с помощью иммунохимических реакций.

В настоящее время для FISH доступно несколько классов ДНК-зондов, каждый из которых предназначен для определенного типа анализа. На данный момент наиболее широко используется большое количество повторяющихся последовательностей сателлитных ДНК, распознающих специфические структуры хромосом, такие как центромеры и гетерохроматические или теломерные области. Эти повторяющиеся последовательности различаются по составу, так что специфичные для хромосом зонды были разработаны почти для всех хромосом человека. Повторяющиеся зонды производят очень яркие сигналы гибридизации и применяются для обнаружения выигрышей и потерь целых хромосом или областей хромосом [2].

Флуоресцентная гибридизация позволяет идентифицировать точно выявленную хромосому путем создания зонда с искусственным хромосомным основанием, который будет комплементарен нуклеотидной последовательности ДНК или РНК, взятой на анализ.

Зонды получают из предварительно выделенных, очищенных и амплифицированных фрагментов ДНК. Размер человеческого генома настолько велик, по сравнению с длиной, которую можно секвенировать напрямую, что приходится разделять его на фрагменты. Расщепление фрагментов ДНК на более мелкие участки происходит под действием специфических эндонуклеаз. С помощью эксклюзионной хроматографии измеряют размер каждого полученного участка и используют эту информацию для определения того, где крупные фрагменты перекрывают друг друга. Такие фрагменты имеют порядок 100 тысяч пар оснований и являются основой для большинства FISH-исследований.

Процесс гибридизации занимает приблизительно 12 часов. После удаляют негибридизированные или частично гибридизированные зонды путем отмывки. Визуализацию гибридизированных ДНК-зондов проводят с помощью флуоресцентного микроскопа [3].

После отмывания несвязавшейся метки оставшиеся меченые молекулы нуклеиновых кислот оказываются ассоциированными с участками хромосом, содержащими последовательности, комплементарные исследуемым меченым последовательностям нуклеотидов. Этап отмывки является наиболее чувствительным к различным внешним факторам, среди которых преобладающее влияние оказывают свет и температурный режим. Нами была поставлена задача оптимизировать данный этап под конкретный биологический материал – амниотическую жидкость. Поскольку методика отмывки аналогичных зондов другого биологического материала – крови не давала должного результата (сигнал, наблюдаемый при помощи флуоресцентного микроскопа, получался слабым и «размытым»).

Нами была поставлена задача оптимизировать данный этап под конкретный биологический материал – амниотическую жидкость [4]. Поскольку методика отмывки аналогичных зондов другого биологического материала – крови – не давала должного результата (сигнал, наблюдаемый при помощи флуоресцентного микроскопа получался слабым и «размытым»). После проведенного ряда экспериментов было определено, что отмывка при высокой температуре (75 °С) приводит к разрушению большого количества зондов. Если же проводить отмывку в растворе комнатной температуры (24 °С), то непрогибризовавшиеся зонды могут связаться с неспецифическими фрагментами, тем самым делая сигнал «размытым» [5]. Решением данной проблемы стала отмывка образца в двух растворах при различной температуре – 24 °С в течение 2 мин и 73 °С

в течение 30 с. Это позволило повысить специфичность связывания зондов и сохранить их стабильность.

Вывод: для отмывки зондов при работе с амниотической жидкостью необходимо чередование различных температурных режимов. Это позволяет во много раз улучшить качество сигнала, наблюдаемого во флуоресцентном микроскопе.

Список литературы

1. Костенко Е.В., Кириченко Е.П., Цыганкова Е.П. Химеризм // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции 2019. С. 82-85.

2. Бахмутская Д.А., Винокурова В.С., Цыганкова Е.П. Физические факторы влияющие на устойчивость зондов в методике флуоресцентной гибридизации // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции 2019. С. 33-37.

3. Дрюкова Е.А., Цыганкова Е.П. Факторы, влияющие на стабильность ДНК-зондов в методе гибридизации *in situ* // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам II региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. 2017. С. 74-77.

4. Мкртумян Р.Г., Бутенко А.Э., Цыганкова Е.П. Анализ мутаций, делеций, инсерций в гене CALR // В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам III региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. 2018. С. 68-71.

5. Бандурина А.Р., Панфилова Ю.Ю., Цыганкова Е.П. Аналитическая специфичность праймеров в определении мутации гена кальретикулин // В сборнике: Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции / под ред. М. О. Горбуновой, Е. М. Баян. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2019. С. 29-32.

II. ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ БАВ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ ВОДОЙ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ

Абрамян М.К., Кучменко Т.А.

*ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий", Воронеж,
e-mail: marina-abramyan99@mail.ru*

Ключевые слова: экстракция, БАВ, крапива двудомная, спектрофотометрия, прямой микроанализ экстракта

Крапива двудомная - многолетнее травянистое растение, являющееся ценным лекарственным средством, применяющимся как в народной, так и в официальной медицине. В состав растения входят: дубильные вещества, хлорофилл, флавоноиды, кумарины, фенольные кислоты, органические кислоты, эфирные масла, витамины: В1, В2, В3, К, минералы: соли бария, калия и кальция, медь, марганец и др. Приоритетным методом выделения БАВ из лекарственного сырья является экстракция. Биологически активные субстанции из крапивы двудомной получают в виде густых водных или водно-спиртовых экстрактов с содержанием сухих веществ до 85%.

Цель работы - изучить экстракцию БАВ из крапивы двудомной водой и водно-этанольными растворами различной концентрации экстракционно-фотометрическим методом.

Помещали измельченные листья крапивы двудомной ($m = 2$ г) в 5 пробирок, заливали их водно-этанольными растворами различной концентрации (0-40)% с шагом 10%, закрывали. Экстракцию проводили в темном месте 3 часа при периодическом встряхивании. С целью контроля накопления БАВ в экстрактах снимали спектры поглощения в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм с шагом 2 нм.

Идентификацию БАВ в экстрактах крапивы двудомной осуществляли с помощью дифференциальных спектров поглощения (рисунок).

Установлено, что в экстрактах крапивы двудомной присутствуют такие соединения, как: хлорофилл а, хлорофилл b, бактериохлорофилл d, бактериохлорофилл e, бактериохлорофилл с, бактериохлорофилл b, бактериохлорофилла.

Сопоставлено постоянство состава полученных экстрактов крапивы двудомной по методологии «отпечатков пальцев». Для этого выбрали в качестве локальных точек на спектрах оптические плотности для длин волн: 600, 645, 655, 670, 680, 715. Рассчитаны параметры подобия Спирмена для наборов локальных точек на спектрах полученных для водного (0%) и водно-этанольных экстрактов крапивы (таблица 1).

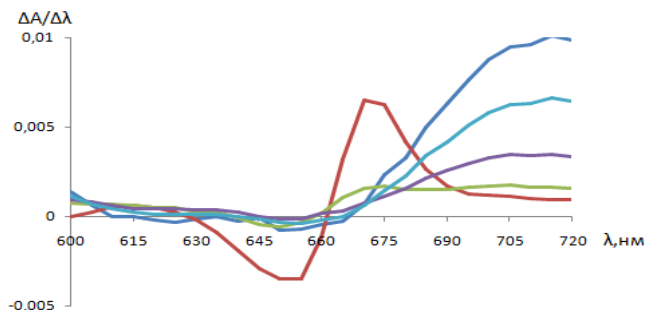


Рис. Дифференциальные спектры водного и водно-спиртовых экстрактов крапивы двудомной

Таблица 1. Коэффициенты ранговой корреляции Спирмена

Оптическая плотность	Коэффициент корреляции Спирмена, (ρ)	Связь между исследуемыми признаками/ теснота (сила) связи по школе Чеддока	Оптическая плотность	Коэффициент корреляции Спирмена, (ρ)	Связь между исследуемыми признаками/ теснота (сила) связи по школе Чеддока
40%/ 30%	0.600	Прямая/ заметная	30%/ 10%	0.943	Прямая/ весьма высокая
40%/ 20%	0.486	Прямая/ умеренная	30%/ 0%	0.829	Прямая/ высокая
40%/ 10%	0.657	Прямая/ заметная	20%/ 10%	0.829	Прямая/ высокая
40%/ 0%	0.829	Прямая/ высокая	20%/ 0%	0.657	Прямая/ заметная
30%/ 20%	0.943	Прямая/ весьма высокая	10%/ 0%	0.943	Прямая/ весьма высокая

Установлено, что коэффициент корреляции Спирмена варьируется от 0.486 до 0.943 (таблица). Из этого следуют, что группы БАВ, входящих в состав лекарственного растения извлекаются по-разному в зависимости от концентрации растворителя.

Исследованы особенности извлечения идентификационных соединений водным и водно-этанольными растворами по оптической плотности при шести характеристических длинах волн от концентрации этанола. Установлено, что с увеличением доли этилового спирта наблюдается уменьшение содержания таких экстрагируемых соединений как: хлорофилл а, хлорофилл b, бактериохлорофилл d, бактериохлорофилл e, бактериохлорофилл с, бактериохлорофилл b, бактериохлорофилл а максимально поглощающих свет при разных длинах волн в экстрактах. Извлечение соединений связано со строением ядра хлорофиллов и бактериохлорофиллов, имеющего гидрофильные группы, поэтому они лучше извлекаются водой.

ПРИМЕНЕНИЕ Ru/HZSM-5 В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Абусук Д.А., Никошвили Л.Ж.

Тверской государственной технической университет, Тверь,

e-mail: Abusuek@rambler.ru

Ключевые слова: левулиновая кислота, гамма-валеролактон, рутений, цеолиты, каталитическое гидрирование.

Растущий мировой спрос на энергетические и топливные ресурсы, приводит к истощению запасов ископаемого топлива, и стимулирует к активному исследованию биомассы, как наиболее перспективного возобновляемого альтернативного источника, способного быть преобразованным в широкий перечень химических веществ и топливных компонентов. Левулиновая кислота (ЛК) синтезируется путем кислотного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы и имеет огромное промышленное значение, благодаря простоте ее преобразования во множество химических продуктов [1, 2]. Гамма-валеролактон (ГВЛ), нетоксичное химическое вещество, получаемое путем селективного гидрирования ЛК, используется в качестве топливной добавки, мономера в составе полимеров, полупродукта в процессах тонкого органического синтеза, а также является перспективным экологичным растворителем [3]. Существует широкий круг гетерогенных каталитических систем, на основе благородных [4, 5] и неблагородных [6,7] металлов, среди которых высокую активность в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ проявляют катализаторы на основе рутения [8, 9]. Среди каталитических систем различаются носители органической и неорганической природы. Новое и перспективное направление в реакциях селективного гидрирования получили катализаторы на основе алюмосиликатов [10, 11].

В рамках данного исследования была синтезирована каталитическая система с расчетным содержанием Ru 3%(масс.) с использованием в качестве носителя цеолита марки ZSM-5 (ЗАО «Нижегородские Сорбенты») со значением силикатного модуля 40. Коммерческий цеолит был переведен в H-форму. Для этого в раствор 0.1 н NH₄Cl добавлялась навеска ZSM-5. Полученную суспензию перемешивали в течение суток. Затем обработанный цеолит отделяли центрифугированием и промывали до нейтрального значения pH с последующей сушкой и прокаливанием в муфельном шкафу при температуре 500°C. Для нанесения металла, исходя из расчетной концентрации рутения 3% (масс.), алюмосиликат подвергался пропитке раствором Ru(OH)Cl₃ в смешанном растворителе (тетрагидрофуран-метанол-дистиллированная вода в соотношении 10 : 1 : 1), затем сушке и обработке 0.1 н раствором гидроксида натрия с

добавлением перекиси водорода для получения RuO_2 . Далее катализатор промывали водой до нейтральной pH и вновь сушили при температуре 70°C до постоянной массы.

Полученную каталитическую систему 3%Ru/HZSM-5 тестировали в сравнении с коммерческим невозстановленным 5%Ru/C (Acros Organics, Бельгия) в реакции гидрирования ЛК в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа. Необходимо отметить, что катализатор 3%Ru/HZSM-5 участвовал в реакции в исходной форме, не подвергаясь восстановлению в токе водорода или прокаливанию. Пробы катализата периодически отбирались и анализировались на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М».

Реакцию гидрирования ЛК до ГВЛ проводили в водной среде при следующих условиях: скорость перемешивания 1000 об./мин, время реакции 120 мин, температура 100°C и парциальное давление водорода 1 МПа. Соотношение ЛК/катализатор в случае 3%Ru/HZSM-5 составило 50 г/г, а для 5%Ru/C с учетом расчетной концентрации рутения (5%(масс.)) соотношение ЛК/катализатор равнялось 83 г/г.

В ходе каталитического тестирования было обнаружено, что при использовании коммерческого катализатора 5%Ru/C выход ГВЛ составил 84%, тогда как в случае 3%Ru/HZSM-5 – достигал 100% (см. рисунок).

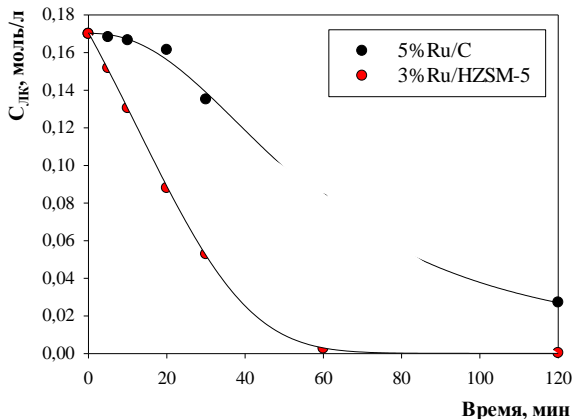


Рис. Сравнение каталитической активности синтезированного образца на основе HZSM-5 с коммерческим 5%Ru/C

Таким образом, катализатор на основе цеолита ZSM-5, проявил значительно более высокую активность, в чем немаловажную роль, вероятно, сыграла структура пор и наличие кислотных центров на поверхности цеолита. Результаты тестирования позволяют считать

3%Ru/HZSM-5 перспективной каталитической системой для дальнейшего исследования в реакции гидрирования ЛК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-58-80008).

Список литературы

1. Mamun O. et al. Theoretical investigation of the hydrodeoxygenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Ru(0001) // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 215–228.

2. Victor A. et al. Levulinic acid production from *Cicer arietinum*, cotton, *Pinus radiata* and sugarcane bagasse // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 44706–44711.

3. Alonso D.M. et al. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass // *Green Chem.* 2013. V. 15. P. 584–595.

4. Nemanashi M. Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone catalyzed by mesoporous supported dendrimer-derived Ru and Pt catalysts: An alternative method for the production of renewable biofuels // *Appl. Catal. A.* 2018. V. 550. P. 77–89.

5. Derle S.N., Parikh P.A. Hydrogenation of levulinic acid and γ -valerolactone: steps towards biofuels // *Biomass Convers. Bior.* V. 4. 2014. P. 293–299.

6. Ge Y.-Y. et al. Hydrogenation of levulinic Acid to γ -valerolactone Catalyzed by Ni/SiO₂-Al₂O₃ // *J. Mol. Catal. A.* V. 32. 2018. P. 415–424.

7. Jiang K. et al. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in dioxane over mixed MgO-Al₂O₃ supported Ni catalyst // *Catal. Today.* V. 274. 2016. P. 55–59.

8. Guo Y. et al. Hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over ruthenium catalysts supported on metal-organic frameworks in aqueous medium // *Catal. Letters.* 2016. V. 146. P. 2041–2052.

9. Filiz B.C. et al. Highly selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Ru/ZrO₂ catalysts // *Catal. Letters.* 2017. V. 147. P. 1744–1753.

10. Gundekari S., Srinivasan K. Hydrous ruthenium oxide: A new generation remarkable catalyst precursor for energy efficient and sustainable production of γ -valerolactone from levulinic acid in aqueous medium // *Appl. Catal. A.* 2019. V. 569. P. 117–125.

11. Zhang B. et al. Robust Ru/ZSM-5 hydrogenation catalyst: insights into the resistances to ruthenium aggregation and carbon deposition // *ChemCatChem.* 2017. V. 9. P. 3646–3654.

ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ В АЛЬДЕГИДЫ

Агеева В.А., Голубенко Е.В., Ромашенко И.А., Шубина Е.Н.
Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: ageevaviktoria52@gmail.com

Ключевые слова: каталитические системы, спирты, альдегиды, электрокаталитическое окисление.

Альдегиды - карбонильные соединения, широко используемые в качестве сырья для производства множества органических веществ, фармацевтических препаратов, а также в качестве составляющих для химической дезинфекции и стерилизации [1, 2, 3]. Для их получения в роли исходного окисляемого субстрата зачастую выступают спирты, как наиболее доступные химические соединения. Главная проблема этого превращения заключается в возможности переокисления субстрата до соответствующих кислот [4], поэтому необходимо совершенствование известных и разработка новых эффективных способов окисления.

В работе [5] описаны результаты каталитического жидкофазного окисления первичных, а также ароматических спиртов под действием гетерогенного фотокатализатора хромита железа (II) и его модифицированных форм в присутствии неорганических окислителей, таких как: H_2O_2 , NaClO и O_2 , при облучении Hg-лампой. Наиболее эффективной оказалась система $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$, позволившая получить альдегиды с выходом от 69 до 99 % в зависимости от структуры спирта.

В качестве исходных соединений для получения могут быть использованы не только спирты, так, например, ванилин, имеющий, в своем составе карбонильную группу можно получить окислением природного полимера - лигнина [6]. Наиболее селективным окислителем лигнина до ароматических альдегидов является нитробензол в щелочной среде. Помимо ванилина, при окислении лигнина также образуется достаточное количество сиреневого альдегида, который нашёл широкое применение в фармакологии.

Для превращения спиртов в альдегиды зачастую используют каталитические системы на основе нитроокисльных радикалов ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина, в частности 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО). Использование ТЕМПО обосновано наличием у него особых окислительно-восстановительных свойств. Разработке и применению каталитических систем на его основе посвящено большое количество работ [7,8].

Высокоэффективной каталитической системой, содержащей ТЕМПО, терминальный окислитель - 1-хлор-1,2-бензодоксол3(1H)-он и пиридин окисляли спирты до альдегидов в этилацетате при комнатной температуре в течение 1,5 часов [9]. Применение данной каталитической системы позволило получить альдегиды с выходом до 85 %.

Химическое селективное окисление спиртов в водно-органической среде с применением в качестве катализатора - ТЕМПО, а в качестве терминального окислителя и сокатализатора NaIO_4 и NaBr соответственно описано в работе [10]. Окислительный процесс проводили при комнатной температуре в течение 10 часов и получили альдегиды с выходом до 96 %. Способ достаточно эффективен и требует небольшого количества доступных реагентов, однако его главным недостатком является длительное время превращения субстрата.

В методе химического превращения первичных спиртов разного строения в альдегиды с участием системы 4-ацетиамидо-ТЕМПО - йод в двухфазной среде хлористый метилен - водный раствор гидрокарбоната натрия использовали пиридиновые основания [11]. Основной особенностью данного эффективного превращения оказалось применение каталитической системы, содержащей элементарный йод в качестве терминального окислителя, нитроксильный радикал из ряда ТЕМПО в сочетании с 2,4,6-триметилпиридином. Данная каталитическая система позволила предотвратить процесс глубокого окисления спиртов до кислот и образование побочных продуктов (в частности, сложных эфиров). Благодаря высокой селективности этой каталитической системы в сочетании с дешевой и низкой токсичностью реагентов с выходом 93 % был получен 2,5-диформилфуран из 5-гидрокси-метилфурфура - важного полифункционального «соединения-платформы», которое может производиться из растительной биомассы. В перспективе это соединение и его производные могут явиться альтернативным сырьём для замены невозобновляемых источников углеводов (угля, нефти и природного газа) [12].

Разработаны и описаны электрокаталитические системы для получения альдегидов [13, 14]. Мы предлагаем более эффективный электрохимический каталитический метод превращения первичных спиртов в альдегиды в двухфазной среде дихлорметан - водный раствор гидрокарбоната натрия в присутствии йодида калия, 4-ацетиламино-ТЕМПО и добавки пиридинового основания. В данных реакционных условиях выход альдегидов после пропускания 2-2,5 F электричества составляет 80-95 %.

Исследования показали промотирующее действие пиридиновых оснований в сочетании с каталитической системой йодид калия - 4-ацетиламино-ТЕМПО и их влияние на образование и выход альдегидов.

Было установлено, что при введении добавки пиридина в реакционную смесь выход продукта составил 95 %. Это практически в 1,5 раза выше в сравнении с выходом альдегидов при проведении реакции в отсутствие пиридинового основания. Исследования поведения гомологов пиридина в реакциях окисления первичных спиртов показали, что добавление в реакционную смесь 2,6-лутидина увеличило выход альдегидов с 60 % до 94 %, а коллидина – с 63 % до 95% (по данным ГХМС). Строение всех полученных альдегидов было подтверждено данными ЯМР-спектроскопии.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что добавка пиридиновых оснований приводит к увеличению скорости непрямого электрокаталитического окисления спиртов, способствует селективности данного процесса и оказывает протекторное действие, предотвращая дальнейшее окисление альдегидов и образование побочных веществ.

Несмотря на разнообразие способов получения альдегидов, а также селективных реагентов-окислителей для качественного получения целевых продуктов с помощью экономически выгодных и экологически чистых методов поиск новых эффективных каталитических систем для процессов селективного окисления органических субстратов остается актуальным.

Список литературы

1. Rafiee M., Alherech M., Karlen S.D., Stahl S.S. Electrochemical aminoxyl-mediated oxidation of primary alcohols in lignin to carboxylic acids: polymer modification and depolymerization // *Journal of the American Chemical Society*. 2019. 141 (38). P. 15266-15276.
2. Sheldon R. A. Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media // *Catalysis Today*. 2015. V. 247. P.4-13.
3. Скворцов В.В., Тумаренко А.В., Скворцова Е.М., Одинцов В.В., Фомина Н.Г. Проблемы современной дезинфекции и стерилизации // *Медицинский алфавит*. 2011. Т. 2. № 10. С 34-35.
4. Kopylovich M.N. In Chapter Three - Catalytic Oxidation of Alcohols: Recent Advances // *Academic Press*. 2015. №63. P. 91.
5. Махмутов А.Р. Экологически безопасный способ селективного окисления первичных спиртов до альдегидов под действием гетерогенной фотокаталитической системы на основе $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ // *Сборник научных статей по материалам IV всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы»*. 2018. С. 519.1-519.
6. Гоготов Н.А. и др. Достижения и проблемы переработки лигнина в ароматические альдегиды // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. №9. С. 161-167.

7. Ciriminna R., Pagliaro M. Industrial Oxidations with Organocatalyst TEMPO and Its Derivatives // *Organic process & research*. 2010. V. 14. P. 245-251.

8. Wertz, S. Nitroxide-catalyzed transition-metal-free aerobic oxidation processes/ S. Wertz, A. Studer // *Green Chemistry*. - 2013. - V. 15. - № 11. - P. 3116-3134.

9. Miller R. A. Iodine as a chemoselective reoxidant of TEMPO: application to the oxidation of alcohols to aldehydes and ketones // *Organic Letters*. 2003. V. 5, №3. P.285-287.

10. Lei M., Ming L., Rui-Jun Hu. Mild and selective oxidation of alcohols to aldehydes and ketones using $\text{NaIO}_4/\text{TEMPO}/\text{NaBr}$ system under acidic conditions // *Tetrahedron*. 2006. P. 62.

11. Kashparova V.P., Klushin V.A., Zhukova I.Yu., Kashparov I.S., Leontyeva D.V., Il'chibaeva I.B., Smirnova N.V., Kagan E.Sh., Chernyshev V.M. A TEMPO-like nitroxide combined with an alkyl-substituted pyridine: An efficient catalytic system for the selective oxidation of alcohols with iodine // *Tetrahedron Letters*. 2017. V. 58. P. 3517–3521.

12. Чернышев В.М., Кравченко О.А., Анаников В.П. Конверсия растительной биомассы в фурановые производные и устойчивый доступ (sustainable access) к новому поколению полимеров, функциональных материалов и топлив // *Успехи химии*. 2017. Т. 86. № 5. С. 357-387.

13. Inokuchi T. Matsumoto S., Nishiyama T., Torij S. Redoxes Indirect Electro-oxidation of Alconoes by a Double Mediatory System with $[\text{R}_2\text{N}^+=/\text{R}_2\text{N-O}^*]$ and $[\text{Br}^* \text{ or } \text{Br}^+]/\text{Br}^-$ // *Synlett*. 1990. № 1. P. 57–58.

14. Каган Е.Ш., Жукова И.Ю., Кашпаров И.И. Окисление спиртов электрохимически генерируемым иодом в присутствии нитроксильных радикалов // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т.83. Вып.4. С. 693-695.

СТРУКТУРНО-ОБУСЛОВЛЕННЫЕ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РЯДУ СПИРООКСАЗИНОВ

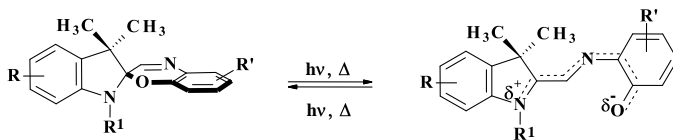
Ахмедова А.С.², Метелица И.А.^{1,2}, Волошин Н.А.¹, Горбунова М.О.^{1,2}

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: alisadeni0008@mail.ru

Ключевые слова: фотохромизм, спирооксазины, фотоустойчивость, молекулярная спектроскопия, молекулярные переключатели.

В настоящее время уделяется большое внимание созданию полихромогенных молекулярных систем на основе фотохромных структур. Важное место среди них принадлежит спироциклическим соединениям – спирооксазинам и спиропиранам [1]. Интерес исследователей к спироциклическим соединениям обусловлен совокупностью их привлекательных свойств и прежде всего таких, как высокие квантовые выходы реакций фотоокрашивания, широкая вариабельность спектрально-кинетических характеристик в зависимости от структуры, относительная синтетическая легкость структурной модификации [2,3]. При этом спирооксазины демонстрируют существенно повышенную устойчивость к фотодеградации, что делает их более перспективными для практического использования [4]. Спирооксазины представляют собой два гетероциклических фрагмента, связанных sp^3 -атомом углерода. Один из фрагментов включает оксазиновое ядро ответственное за фотохромные свойства.



A

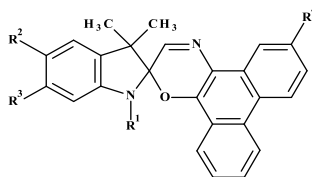
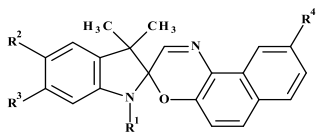
Схема 1

B

В спирооксазинах вследствие ортогональности обоих фрагментов и отсутствия сопряжения между ними, спироциклическая форма **A** поглощает в ультрафиолетовой области спектра. При ее возбуждении светом соответствующей длины волны происходит разрыв связи $C_{\text{спиро}}-O$ с последующей изомеризацией, приводящей к уплощенной сопряженной форме **B**, поглощающей в видимой области спектра [4].

Для получения соединений с заданными свойствами, необходимо установление корреляций между структурой и свойствами этих соединений. В связи с этим было изучено влияние аннелирования в ряду

спирооксазинов (СПО) 1 - 11 на их спектрально-кинетические свойства (Схема 2).



СПО 1 - 5

Схема 2

СПО 6 - 11

- 1: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$; 2: $R^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$;
 3: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{OCH}_3$; 4: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{OCH}_3$;
 5: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{NO}_2$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{OCH}_3$;
 6: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$; 7: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{NO}_2$;
 8: $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Ph}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{NO}_2$; 9: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{NO}_2$;
 10: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{NO}_2$; 11: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{COOH}$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{NO}_2$

Электронные спектры поглощения спирооксазинов **1 - 5** в полиметилметакрилате характеризуются длинноволновыми полосами с максимумами при 336 – 364 нм (Таблица 1). Введение электронодонорной ОСН₃ группы в оксазиновый фрагмент СПО **3, 4** приводит к коротковолновому, на 8 нм, смещению максимума полосы. Напротив, включение электрооакцепторного NO₂ – заместителя в СПО **5** вызывает длинноволновый сдвиг, составляющий 19 нм.

Таблица 1. Спектрально-кинетические характеристики спирооксазинов **1-11** в полиметилметакрилате

Соединение	$\lambda^{\text{A}}_{\text{max}}$, нм	$\lambda^{\text{B}}_{\text{max}}$, нм	τ^{B} , с	η	$\tau_{1/2}$, с
1	345	594	10	1,23	21400
2	348	602	8	0,48	26400
3	337	585	11	0,42	39090
4	336	593	11	0,13	29260
5	364	590	18	0,11	4120
6	345	583	16	0,68	43620
7	283	599	34	0,57	45100
8	282	597	21	0,28	42720
9	282	607	31	0,27	42960
10	282	603	22	0,09	28480
11	288	595	36	0,16	107480

Замена нафталинового фрагмента на фенантроновый, при переходе от СПО **1** к СПО **6**, не оказывает существенного влияния на спектральные параметры (таблица 1, схема 1). Включение нитрогруппы в фенантроксазиновый фрагмент СПО **7-11** приводит к существенной

модификации спектров поглощения (Таблица 1). Электронные спектры поглощения СПО **7** – СПО **11** имеют длинноволновые полосы поглощения с максимумами при 282-288 нм и плечами при 405 нм. Заместители в индолиновом фрагменте не оказывают влияния на положение максимумов полос длинноволнового поглощения (СПО **10** и СПО **11**).

Окрашенные формы СПО поглощают в существенно более длинноволновой части спектра, чем их циклические изомеры, с максимумами полос в области 560 - 607 нм (Таблица 1).

Для оценки эффективности фотоокрашивания был использован параметр $\eta = \Phi/\Phi_{St}$, где Φ – квантовый выход фотоокрашивания СПО **1** – **11**, а Φ_{St} – квантовый выход фотоокрашивания 6-NO₂-BIPS, как стандарта.

В пленках РММА реакция темного обесцвечивания протекает достаточно медленно (табл.1), и поэтому можно предположить, что эффективность фотоокрашивания (η) пропорциональна квантовой эффективности образования **B**. Этот процесс состоит из двух последовательных этапов: разрыв C_{спиро}-O связи и последующие цис-транс изомеризации. Соединение **1** с наименее объемными заместителями имеет наибольшее значение η . Из данных табл. 1 следует, что в жестких средах увеличение стерических объемов молекул СПО приводит к снижению их η -значений эффективности фотоокрашивания.

Время жизни (τ^B) окрашенных форм **B**, которое характеризует их кинетическую стабильность, зависит как от электронных, так и от стерических факторов. Роль первых определяется электронодонорными, электроноакцепторными свойствами заместителей и их положением в молекулах спирооксазинов. А именно, электроноакцепторные заместители в оксазиновом фрагменте увеличивают кинетическую стабильность мероцианиновых изомеров (ср. СПО **6** и СПО **7-11**), а электронодонорные, напротив, снижают (ср. СПО **3,4** и СПО **1,2**). Стерические факторы особенно ярко проявляются при переходе от нафталиновых производных СПО **1-5** к фенантреновым СПО **6-11**, при этом времена жизни мероцианинольных изомеров увеличиваются.

Спирооксазины **1** - **11** обладают неожиданно высоким уровнем устойчивости к фотодеградаци, более высоким, чем у большинства других спироциклических фотохромов при тех же условиях (таблица 1). Значения $\tau_{1/2}$ (время полураспада молекул СПО) больше для производных фенантрена (**6** - **9**, **11**), чем для нафталиновых СПО **1** – **5**. Установлено, что заместители с противоположными электронными свойствами, включенные в различные фрагменты молекулы СПО, существенно снижают устойчивость к фотодеградаци. Так, например, в случае СПО **5** электроноакцепторная NO₂ группа в индолиновом фрагменте и электронодонорная OCH₃ группа в оксазиновой части молекулы приводят к

резкому снижению фотоустойчивости - в 5-10 раз по сравнению с СПО **1-4**. Несколько меньший эффект – снижение в 2 раза по сравнению с СПО **6-9**, наблюдается для СПО **10** с электронодонорной OCH_3 группой в индолиновой части, и электроноакцепторной NO_2 группой в оксазиновом фрагменте. Напротив, включение заместителей одного типа в оба фрагмента молекулы СПО увеличивает устойчивость к фотодegradации. Для СПО **11** с электроноакцепторными заместителями как в индолиновом, так и оксазиновом фрагменте обнаружена наибольшая устойчивость к фотодegradации.

Таким образом, установленные корреляции структуры и спектрально-кинетических свойств спирооксазинов позволяют осуществить целенаправленный синтез фотохромных спирооксазинов с заданными свойствами. В отношении исследованных соединений можно дать рекомендации для их использования в материалах фотоники в качестве молекулярных переключателей, а также сред для записи информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета, 2020 (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации).

Список литературы

1. Minkin V.I. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds // *Chemical Reviews*. 2004. V.104. P. 2751–2776.
2. Абубикерова Ю.Р., Волошин Н.А., Метелица И.А., Коган В.А., Метелица А.В. Влияние аннелирования в ряду спирооксазинов на спектрально-кинетические свойства // *Вестник Южного научного центра РАН*. 2014. Т. 10. № 1. С. 12-16.
3. Ростовцева И.А., Волошин Н.А., Соловьева Е.В., Чернышев А.В., Метелица И.А., Метелица А.В. Spiropiranes and spirooxazines. Сообщение 13. Синтез и фотохромные свойства бензоксазолилзамещенных спиروبензопиранов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2018. № 8. С. 1476-1481.
4. Локшин В., Сама А., Метелица А.В. Spirooxazines: синтез, строение, спектральные и фотохромные свойства // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. №11. С. 1015–1039.
5. Костенко Е.В., Метелица И.А., Метелица Е.А. Квантовохимическое моделирование внутримолекулярной реакции энантиомеризации бисхелатных комплексов Zn(II) : Геометрия комплексов с координационным узлом ZnN_2X_2 // В сборнике: *Химия: достижения и перспективы. Сборник научных статей по материалам II региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа*. 2017. С. 85-87.

БЕЗЛИГАНДНЫЕ ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИЕ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРА

Бахвалова Е.С.¹, Никошвили Л.Ж.²

¹Тверской государственной университет, Тверь,

²Тверской государственной технической университет, Тверь,

e-mail: Bakhvalova.es@mail.ru

Ключевые слова: кросс-сочетание Сузуки-Мияура, катализатор, сверхсшитый полистирол, палладий, золото.

Реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияура является одним из наиболее эффективных способов получения биариллов [1]. Развитие процесса кросс-сочетания можно разделить на несколько периодов или волн: 1-я волна – исследование металлических катализаторов, способных активировать выбранные центры; 2-я волна – расширение области применения катализаторов; 3-я волна – постоянное усовершенствование реакции, повышение ее эффективности [2].

В настоящее время актуальным остается вопрос синтеза новых высоко активных, стабильных и селективных катализаторов реакции Сузуки-Мияура. К ним можно отнести безлигандные катализаторы, разработка которых привлекает внимание исследователей с целью создания систем, способных проводить реакцию Сузуки-Мияура в мягких условиях в водной среде. В качестве источника палладия могут использоваться его наночастицы или различные соли, такие как $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{OH})_2$, PdCl_2 , PdBr_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$. В настоящее время известно, что реакция Сузуки-Мияура катализируется $\text{Pd}(0)$, сформированным *in situ* [3].

Применение палладия в качестве катализатора реакций кросс-сочетания в крупномасштабных производствах осложнено не только высокой стоимостью палладия, но и токсичностью металлов платиновой группы [3]. Решить данный вопрос можно уменьшив вымывание палладия из катализатора с помощью легирования другими металлами. Например, недавно была заявлена эффективность золотых наночастиц в качестве катализаторов. Известно, что $\text{Au}(I)$ является изоэлектронным с $\text{Pd}(0)$ и может катализировать реакцию Сузуки-Мияура [4].

В рамках данной работы было синтезировано несколько образцов моно- и биметаллических каталитических систем. В качестве носителя использовался сверхсшитый полистирол (СПС) марки MN100, производимый компанией Purolite (Великобритания).

Монометаллические катализаторы были синтезированы методом пропитки полимера по влагоемкости растворами прекурсоров палладия

(Pd(CH₃COO)₂) или золота (HAuCl₄) с последующим восстановлением в токе водорода. Синтез биметаллического катализатора был проведен последовательной импрегнацией полимера раствором HAuCl₄, восстановлением катализатора, а затем нанесением на него прекурсора палладия. Полученную биметаллическую систему вновь восстанавливали. Время восстановления катализатора на каждом этапе синтеза составляло 3 ч после достижения температуры 300°C в реакторе для восстановления. Необходимо также отметить, что финальные этапы синтеза указанных катализаторов включали обработку раствором карбоната натрия.

В результате были получены следующие каталитические системы: монометаллические – 2%-Au/MN100, 1%-Pd/MN100; биметаллическая – 2%-Au-1%-Pd/MN100 (содержание палладия и золота указано по данным элементного анализа).

Тестирование моно- и биметаллических безлигандных каталитических систем на основе СПС в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура проводилось в термостатируемом стеклянном реакторе качания периодического действия. В качестве модельной реакции было выбрано кросс-сочетание 4-броманизола (4-БрАн) и фенилбороновой кислоты (ФБК) в присутствии гидроксида натрия. Целевым продуктом реакции являлся 4-метоксибифенил (4-МБФ), побочным – бифенил – результат гомосочетания ФБК.

В ходе выполнения работы при варьировании температуры в диапазоне от 40 до 70°C, скорости перемешивания от 400 до 800 кач/мин, массы катализатора от 20 до 50 мг, состава газовой фазы (воздух, азот) были подобраны оптимальные параметры протекания реакции. В качестве растворителя использовали смесь этанола и воды (5:1), это обусловлено с одной стороны экологичностью данных растворителей, а с другой стороны отсутствием необходимости использования агентов фазового переноса. Кроме того, добавление воды к органическому растворителю позволяет избежать формирования неактивных тримеров бороновой кислоты [5].

Анализ катализата осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Полученные в ходе выполнения работы результаты указаны на время реакции 60 минут.

Тестирование монометаллического палладий содержащего образца показало, что в присутствии катализатора 1%-Pd/MN100 конверсия 4-БрАн составляет 49% (условия реакции: количество 4-БрАн 1 ммоль, количество ФБК 1.5 ммоль, количество NaOH 1.5 ммоль, 0,5 мольн.% Pd, 60°C, инертная атмосфера – азот, скорость перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту). Образец 2%-Au/MN100 оказался практически неактивен в реакции кросс-сочетания. В ходе исследования влияния добавления золота в состав палладий содержащего образца было выяснено,

что присутствие металла-модификатора в составе катализатора оказывает положительное влияние на протекание реакции. Образец 2%-Au-1%-Pd/MN100 позволяет проводить кросс-сочетание 4-БрАн и ФБК, увеличивая значение выхода 4-МБФ практически в два раза по сравнению с монометаллической каталитической системой 1%-Pd/MN100 (см. рисунок). При этом сохраняется селективность по 4-МБФ порядка 94-95%.

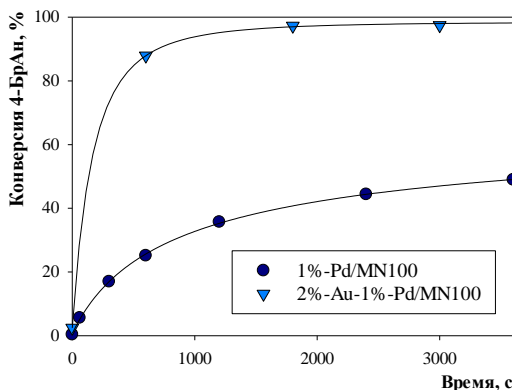


Рис. Зависимость конверсии 4-БрАн от времени в присутствии 1%-Pd/MN100 и 2%-Au-1%-Pd/MN100.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-00429).

Список литературы

1. Jung J.-Y. Highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki reaction of heteroaryl chlorides // В. Korean Chem. Soc. 2010. V. 31. №10. P. 3010–3012.
2. Colacot T.J. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 5062–5085.
3. Pagliaro M. Heterogeneous versus Homogeneous Palladium Catalysts for Cross-Coupling Reactions // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 432–445.
4. Panayotov D.A. Surface chemistry of Au/TiO₂: Thermally and photolytically activated reactions // Surf. Sci. Rep. 2016. V. 71. P. 77–271.
5. Lennox A.J.J. Selection of boron reagents for Suzuki-Miyaura coupling // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 412–443.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ СПИРТОВ В НИТРИЛЫ

Белан В.В., Шубина Е.Н., Тягливая И.Н., Жукова И.Ю.

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: spu-58.3@donstu.ru

Ключевые слова: спирты, электрокатализ, окисление, нитрилы.

Важное теоретическое и практическое значение имеет поиск новых путей синтеза нитрилов с использованием доступных реагентов, а также экологически безопасных методов. Данный факт обусловлен высокой реакционной способностью нитрилов, возможностью получения с их помощью широкого круга важных органических продуктов, фармацевтических препаратов, синтетических волокон и т.д. [1, 2]. Так, например, нитрилы используются в синтезе 1,2,4-оксадиазола, который входит в состав многих полимеров, оптоэлектронных и люминесцентных материалов, а также, в качестве противодиабетического, противовоспалительного, противомикробного и противоракового средства в фармакологии [3].

Также замечен подъем интереса к комплексам нитрилов с солями d-металлов [4]. Авторами было установлено, что эти комплексы могут эффективно выступать в качестве многофункциональных присадок к нефтяным маслам, улучшая их физико-механические свойства. Соединения нитрилов с солями переходных металлов также нашли практическое применение в производстве антимикробных препаратов, инсектицидов, фунгицидов и гербицидов для защиты растений от различных заболеваний, а также в качестве флокулянтов в процессах выделения металлов [5]. Задача, которая стоит перед учеными - создание более экологически чистых и совершенных методологий для получения нитрилов.

Одним из наиболее перспективных способов получения нитрилов является электрохимическое превращение спиртов или альдегидов с помощью медиаторных систем, направляющих реакцию по пути образования целевого продукта. Однако необходимо понимать, что селективность процесса существенно зависит от природы исходного реагента, а также условий проведения реакции. При этом образующиеся изначально продукты зачастую претерпевают дальнейшие превращения, а это в свою очередь не позволяет точно предсказать состав конечного продукта [6].

Нами ранее была разработана и предложена каталитическая система на основе иодида калия, нитроксильного радикала (НР) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина и пиридина, которая в двухфазной водно-органической среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-NaHCO}_3$ (водн.) в условиях непрямого

электрохимического окисления позволяет селективно превращать спирты в карбонильные соединения, а также спирты или альдегиды в производные карбоновых кислот [7, 8]. Образование альдегидов наблюдалось после пропускания электричества в количестве 2-3 F, после пропускания 5-6 F электричества через реакционную смесь было зафиксировано образование ангидридов кислот с помощью метода ГХ-МС.

Дальнейшие исследования влияния состава реакционной смеси и условий электролиза на получаемые продукты привели к качественному расширению ряда продуктов окислительной функционализации спиртов. Например, замена пиридина на 2,4,6-триметилпиридин (коллидин) позволила из алифатических спиртов получить симметричные сложные эфиры с удовлетворительным выходом [9].

В частности, с целью получения азотсодержащих функциональных производных карбоновых кислот в качестве источника азота нами были исследованы следующие добавки - гидроксилламин, фторид и хлорид аммония, а также аммиак. Результатом их введения в электролит, содержащий спирт и каталитическую систему НР-йодид калия – пиридин, стало образование в качестве основного продукта реакции соответствующего нитрила. Лучшие выходы (60-70 % по данным ГХ-МС) были зафиксированы при использовании азотсодержащей добавки – фторида аммония после пропускания 5 F электричества.

Предлагаемый способ – это первый случай одnoreакторного электрокаталитического окисления спиртов в нитрилы в водно-органической среде, в отличие от известных примеров превращения спиртов и альдегидов в сложные эфиры, амиды, нитрилы [10-12]. В зависимости от количества пропущенного электричества изменяется состав продуктов реакции. По данным ГХ-МС основным продуктом в реакционной смеси после пропускания 2 F электричества является альдегид, а содержание нитрила не превышает 10 %. Через 5-6 F в зависимости от структуры исходного спирта и азотсодержащей добавки наблюдается максимальный выход нитрила 17-70 %.

Таким образом, нами разработана каталитическая система НР – йодид калия – пиридин и фторид аммония как источник азота для процессов непрямого электрохимического превращения спиртов в нитрилы с выходом по веществу до 70 %.

Список литературы

1. Ciriminna R., Pagliaro M. Industrial Oxidations with Organocatalyst TEMPO and Its Derivatives // *Organic process & research*. 2010. V.14. P.245-251.
2. Wang M-X Enantioselective biotransformations of nitriles in organic synthesis // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. № 3. P. 602–611.

3. Соловьева М.А., Шестаков А.С., Куксов Д.Ю. Синтез 1,2,4-оксадиазолов из амидоксимов и нитрилов // *Материалы 7-й международной научно-методической конференции "Фармообразование - 2018"*, Воронежский государственный университет. 2018. С. 616-618.

4. Дюмаева И.В. / Синтез и свойства нитрилов, координированных D-элементами, в реакциях присоединения, замещения и диенового синтеза // автореферат дис. доктора химических наук: 02.00.03 / И.В. Дюмаева [Место защиты: Моск. гос. текст. ун-т им. А.Н. Косыгина]. - Москва, 2010. - 45 с.

5. Агагусейнова М.М., Агагусейнова М.М., Гурбанова Р.В. Синтез и исследование комплексных соединений замещенных нитрилов с солями переходных металлов // *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2018. №4. С. 11-13.

6. Kopylovich M.N., Ribeiro A.P.C., Alegria E.C.B.A., Martins N.M.R., Martins L.M.D.R.S., Pombeiro A.J.L. In Chapter Three - Catalytic Oxidation of Alcohols: Recent Advances // *Advances in organometallic chemistry*. 2015. V. 63. P. 91-174.

7. Папина Е.Н., Кашпаров И.И., Жукова И.Ю. Непрямое медиаторное электрохимическое окисление спиртов // *Сборник научных статей по материалам II региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа*. 2017. С. 102-104.

8. Кашпарова В.П., Папина Е.Н., Кашпаров И.И., Жукова И.Ю., Ильчибаева И.Б., Каган Е.Ш. Однореакторный электрохимический синтез ангидридов кислот из спиртов // *Журнал общей химии*. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1911-1913.

9. Шабанов Е.А., Шубина Е.Н., Кашпарова В.П. Каталитические системы для процессов электроокисления спиртов // *Сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции*. 2019. С. 50-51.

10. Sridhar M., Reddy M.K.K., Sairam V.V., Raveendra J., Godala, K.R., Narsaiah C., Ramanaiah B.C., Reddy C.S. Acetohydroxamic acid: a new reagent for efficient synthesis of nitriles directly from aldehydes using $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ as the catalyst // *Tetrahedron Lett*. 2012. V. 53. Is. 27. P. 3421-3424.

11. Okimoto M., Chiba T. Electrochemical transformations of aldehydes into methyl carboxylates and nitriles // *J. Organomet. Chem*. 1988. V. 53. Is. 1. P. 218-219.

12. Gaspa S., Porcheddu A., De Luca L. Metal-Free Direct Oxidation of Aldehydes to Esters Using TCCA // *Org. Lett.*, 2015. V. 17. P. 3666-3669.

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ NH-П ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ОСНОВЕ ПЕРИ-ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛИНОВ

Василихина К.М., Погосова О.Г., Дябло О.В., Пожарский А.Ф.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: k.vasilikhina@vandex.ru

Ключевые слова: NH-π взаимодействие, пери-замещенные нафталины

Лайнус Полинг был одним из первых ученых, которые еще в середине прошлого века доказали первостепенное значение водородных связей в формировании вторичной и третичной структуры белков. Позже было показано, что кроме водородных связей и других стандартных невалентных взаимодействий - электростатических и гидрофобных сил - важную роль в стабилизации пространственной структуры белковых молекул играют слабые $XH\cdots\pi$ ($X=N, O, CH$) водородные связывания [1]. Изучение подобных взаимодействий на реальных объектах достаточно сложно по разным причинам, поэтому внимание исследователей привлекают подходящие синтетические модельные соединения. В качестве моделей для изучения $NH\cdots\pi$ взаимодействий нами были выбраны *пери*-замещенные нафталины, содержащие диметиламиногруппу и фенильный (аналог фенилаланина) (соединение **9**), *пара*-гидроксифенильный (аналог тирозина) (соединение **12**), а также *пара*-метоксифенильный и нафт-2-ильный (соединения **10**, **11**) фрагменты. В протонированных формах этих соединений (**13-16**) мы ожидали увидеть $NH\cdots\pi$ взаимодействие между протоном Me_2N^+H группы и арильным остатком.

Синтез соединений **9-12** осуществлен, как показано на схеме 1 исходя из 8-бром-1-ацетиламинонафталина (**1**). Основания **9-12** действием NBF_4 превращены в соответствующие соли **13-16**. В спектрах ЯМР 1H (CD_3CN) соединений сигнал протона NH проявляется уширенным синглетом при 8-8,5 м.д., что не может свидетельствовать в пользу образования $NH\cdots\pi$ водородного взаимодействия. Однако в кристаллах этих соединений однозначно наблюдается внутримолекулярная $NH\cdots\pi$ водородная связь – бензольное кольцо развернуто почти перпендикулярно нафталиновой системе, NH-протон направлен к центру бензольного кольца, расстояние от NH-протона до центроида составляет 2.39 Å (для **13**, рис.1 (а)), 2.41 Å (для **14**, рис.1 (б)), 2.45 Å (для **15**, рис.1 (в)) и 2.37 Å (для **16**, рис.1 (г)).

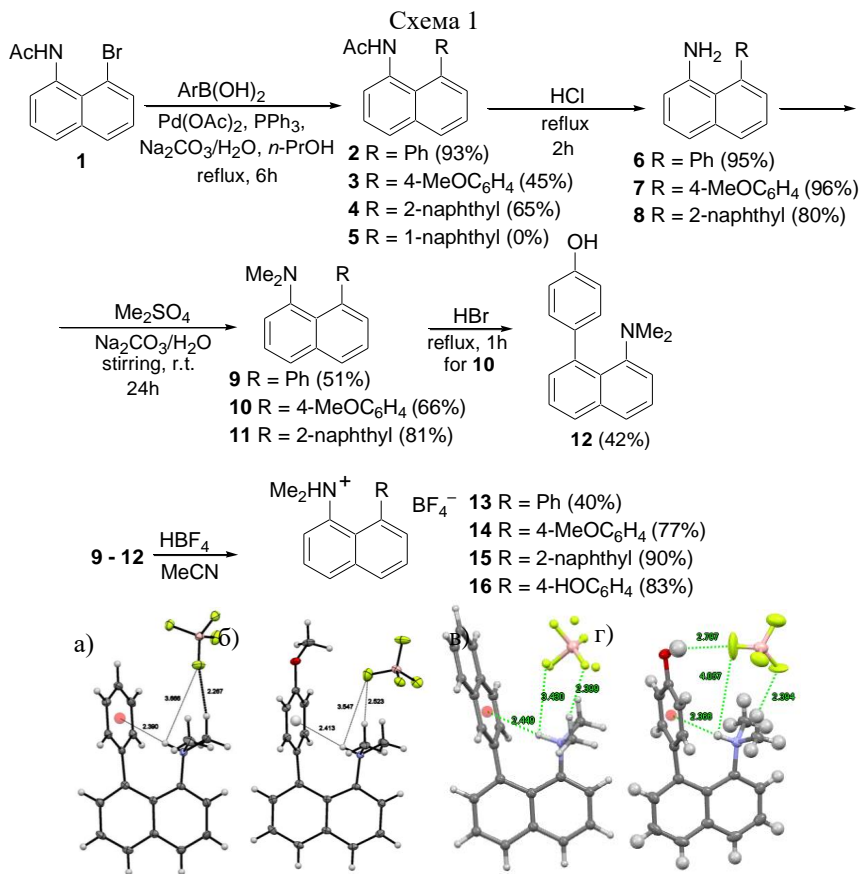


Рис. 1. Молекулярная структура соединений **13-16**

Список литературы

1. Mayer E.A., Castellano R.K., Diederich F. Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition // *Angew.Chem.* 2003. V.42. P.1210-1250

МЕХАНИЗМ РАСЩЕПЛЕНИЯ 6,7-ДИГИДРО-5H-1,2,4-ТРИАЗОЛО[3,4-В][1,3,4]ТИАДИАЗИНОВОГО ЦИКЛА

М.С. Галкина, А.А. Колодина, А.А. Цатурян

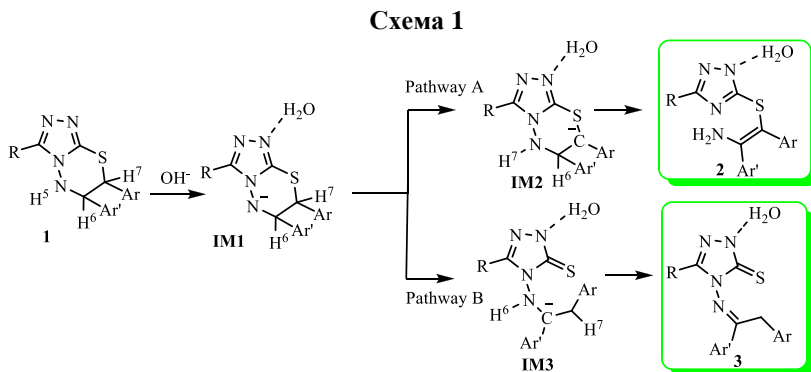
Научно-исследовательский институт физической и органической химии,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: akolodina@sfnu.ru

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, тиадиазин, аннелирование, реакция расщепления, DFT-расчеты.

Ранее нами была исследована реакция аннелирования тетрагидротиадиазинового цикла [1-3]. Было установлено, что действие оснований ведет к раскрытию тиадиазинового цикла соединений **1**, при этом тип конечного продукта реакции зависит от того какая связь будет рваться N-N или S-C (схема 1).

Чтобы выяснить механизм этой реакции нами были проведены детальные DFT расчеты. Профиль полных энергий вместе с энергетическими разностями изображен на рисунках 1 и 2.



Изучаемая реакция начинается со взаимодействия основания с триазолотиадиазином **1**, приводящего к образованию интермедиата **IM1**. Анализ полных энергий оптимизированных геометрий двух возможных путей присоединения OH⁻ аниона к соединению **1** показал предпочтительность взаимодействия OH⁻ с NH группой, приводящего к формированию молекулы воды и анионной формы соединения **1**. Полная энергия системы в которой реализуется взаимодействия OH⁻ через S-N протоны на более чем 20 kcal/mol больше полной энергии системы с взаимодействием через NH протон. Полученная молекула воды мигрирует к триазололифрагменту с последующим образованием водородной связи

с триазольным атомом азота. Энергетическая разница между исходной **1** и **IM1** формами зависит от типа заместителя Ag и Ag' и принимает значения от 0.10 до 3.72 ккал/моль. Конечный продукт зависит от того, какая связь C(6)N или C(7)N тиadiaзинового кольца будет рваться.

На рисунках 1 и 2 показана энергетическая диаграмма двух путей реакции раскрытия тиadiaзинового цикла.

Путь А стартует с миграции протона с C(7)N тиadiaзинового кольца к атому азота. Результатом этого является образование NH-связи с сохранением тиadiaзинового кольца, что противоположно пути В. Разность энергий между **IM1** и **IM3** имеет положительное значение и составляет более 5 ккал / моль в случае R = Ph, 4-NO₂C₆H₄ и менее 2 ккал/моль для R = NO₂(OMe)₂C₆H₂. Энергетический барьер для этого процесса немногим меньше, чем для пути В. Конечный продукт **2** образуется в результате переноса протона из тиadiaзинового кольца C-H в NH-группу и разрыва связи N-N. Энергия активации перехода с **IM2** в соединение **2** составляет около 20-30 ккал / моль. Общая энергия продукта **2** имеет более низкое значение по отношению ко всем соединениям, включенным в оба пути.

Путь В начинается с миграции протона с C(6)N тиadiaзинового кольца к атому азота. Этот процесс приводит к разрыву тиadiaзинового кольца через C-S связь. Энергия активации этого процесса составляет 60.25 ккал/моль. Общая энергия **IM3** ниже на 15 или 20 ккал/моль чем **IM1**. Конечный продукт **3** образуется путем 1-3 сигматропного сдвига протона от NH группы на C-H группу. Этот переход имеет большой энергетический барьер (56.88 ккал/моль). Различия в энергии между **IM3** и **3** составляют от -1 до 3 ккал/моль в зависимости от типа заместителя Ag и Ag'.

Таким образом, согласно нашим расчетным результатам, путь В является благоприятным в случае объемных (стерически затрудненных) электроноакцепторных заместителей NO₂(OMe)₂C₆H₂. Электронодонорные заместители (HalC₆H₄ или Ph) в положении C(6) способствуют образованию продуктов **2** через путь А. Общая энергия продукта **2** более энергетически выгодна, чем продукта **3**.

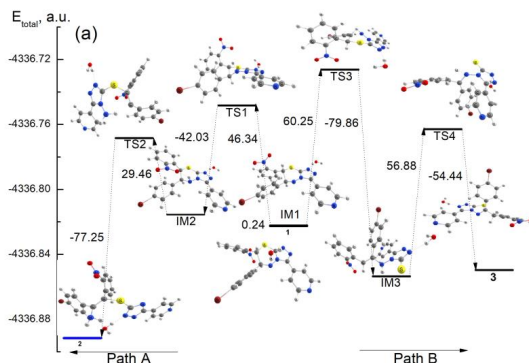


Рис. 1. Энергетический профиль реакций ($\text{Ar}=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}'=4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$).

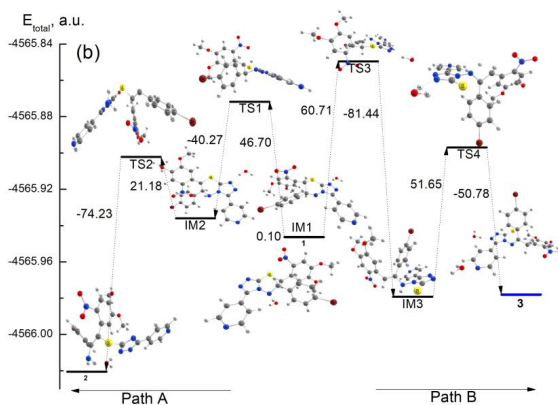


Рис. 2. Энергетический профиль реакций ($\text{Ar}=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}'=\text{NO}_2(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

Список литературы

1. Колодина А.А., Гапоненко Н.И., Лесин А.В. Синтез и раскрытие тиадиазинового цикла 6,7-дигидро-5Н-1,2,4-триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазинов // Изв. АН. Серия химическая. 2008. 6. С. 1249-1252.
2. Kolodina A.A., Lesin A.V., Nelyubina Y.V. Ring formation and ring opening reactions of dihydrothiadiazine cycle fused to 1,2,4-triazole // Mendeleev Communications. 2008. 18 (5). P. 253.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ТРЕНИИ ПАРЫ ЛАТУНЬ-СТАЛЬ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Дроган Е.Г., Бурлакова В.Э., Плеханова Е.В.

*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: ekaterina.drogan@gmail.com*

Ключевые слова: карбоновая кислота, сервовитная пленка, износ.

Большинство представленных смазочных композиций на современном рынке автохимии в процессе их эксплуатации способствуют снижению трения и износа сопряженных деталей узлов трения, а также образованию на их поверхностях защитных пленок [1-5]. Многочисленные исследования показывают, что самоорганизация антифрикционных пленок зависит не только от условий эксплуатации, таких как скорость скольжения, пройденный путь, удельная нагрузка и концентрация присадки в базовой смазочной композиции. Важную роль также играют свойства смазочной среды, в частности, pH в зоне фрикционного контакта [6-8]. Таким образом, целью исследования является изучение взаимосвязи электрохимических и триботехнических характеристик смазочной среды и поверхности трения при фрикционном взаимодействии пары сплав меди – сталь в модельных кислых средах.

Трибологические исследования фрикционной системы «сплав меди–водный раствор карбоновой кислоты–сталь» проводились на машине торцевого трения типа АЕ-5 в водных растворах муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, капроновой кислот. Значения pH растворов до и после трибологических исследований, а также их электропроводность с учетом влияния температуры, измерялись датчиками марки RHYWE Cobra и Cobra Mobile-Link. Измерения проводились в диапазоне 0.2 мкСм/см ... 200 мкСм/см. Для измерения электродного потенциала стального образца до и после трения использовался потенциостат марки Эколаб 2А-500.

Проведенные ранее трибологические исследования в паре трения сплав меди – сталь, показывают, что в процессе длительной эволюции в системах «сплав меди – валериановая кислота – сталь» и «сплав меди – капроновая кислота – сталь» выявлен режим безыносного трения, и на поверхности стального образца наблюдается формирование сервовитной плёнки [9]. При этом переход в режим безыносного трения пары латунь-сталь сопровождается модификацией состава смазочной среды. Измерение pH растворов валериановой и капроновой кислот, используемых в качестве смазочной среды, в процессе трения пары сплав меди – сталь действительно обнаруживает изменение. В процессе трибовзаимодействия

pH водных растворов валериановой и капроновой кислот увеличивается, приближаясь к нейтральному значению. Изменение pH смазочной среды может быть обусловлено образованием гидроксидов из переходящих в состав смазочной среды компонентов сплавов, а также гидролизом образующихся в зоне трения солей. Вместе с этим в процессе длительного фрикционного взаимодействия увеличивается электропроводность смазочной среды, табл. 1, что может быть обусловлено протеканием механоактивированных трибоэлектрохимических [10] реакций на поверхности и в зоне трения с образованием ионов меди.

Таблица 1. Результаты потенциометрических измерений [10]

Модельная смазочная среда (водный раствор кислоты)	Электродный потенциал поверхности трения, E, мВ			Электропроводность раствора, мкСм/см		pH раствора	
	Исходный	После трения	В приведенной шкале, φ	До трения	После трения	До трения	После трения
Муравьиная	-491,9	-571,2	-371,2	990	7950	2,413	3,371
Уксусная	-456,3	-524,6	-324,6	461	6700	2,420	3,364
Пропионовая	-453,5	-418,3	-218,3	265	3580	2,452	3,801
Масляная	-450,8	-343,2	-143,2	261	3354	2,433	4,120
Валериановая	-317,6	-136,4	+63,6	227	1301	2,635	5,173
Капроновая	-235,9	-106,9	+93,1	219	1201	2,723	5,961

Необходимо отметить, что электропроводность растворов, в которых реализуется эффект безызносности (в валериановой и капроновой кислотах), изменяется в меньшей степени.

Учитывая взаимосвязь электрохимических и триботехнических характеристик фрикционного контакта, а также их изменение в процессе трения потенциал поверхности трения представляли в приведенной φ-шкале. Значения электродных потенциалов поверхности после трения в растворах изученных кислот свидетельствует о смене заряда поверхности трения, табл. 1, в водных растворах валериановой и капроновой кислот. Необходимо подчеркнуть, что смена заряда поверхности трения обнаружена только в тех средах, где реализуется эффект безызносности несмотря на то, что перенос меди на поверхность стального диска обнаруживается во всех исследуемых средах.

Таким образом, в результате проведенного исследования обнаружено, что pH водных растворов валериановой и капроновой кислот в паре трения сплав меди увеличивается, приближаясь к нейтральному значению. Вместе

с этим в процессе длительного фрикционного взаимодействия трибосистемы увеличивается электропроводность смазочной среды.

Список литературы

1. Ye J., Burriss D. L., Xie T. A review of transfer films and their role in ultra-low-wear sliding of polymers // *Lubricants*. 2016. V. 4, № 1. P. 1–15.
2. Konicek A. R., Jacobs P. W., Webster M. N., Schilowitz A. M. Role of tribofilms in wear protection // *Tribology International*. 2016. V. 94. P. 14–19.
3. Дроган Е.Г., Бурлакова В.Э. Исследование поверхности трибоконтакта после трения в водном растворе капроновой кислоты // *Вестник Донского гос. техн. ун-та*. 2019. Т. 19. №4. С. 366–373.
4. Thankachan T., Prakash K. S. Microstructural, mechanical and tribological behavior of aluminum nitride reinforced copper surface composites fabricated through friction stir processing route // *Materials Science and Engineering: A*. 2017. V. 688. P. 301–308.
5. Бурлакова В.Э., Дроган Е.Г., Герашенко Д.Ю. Трибологические возможности пары трения латунь-сталь в водных растворах органических кислот // *Труды XII Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 80-летию ИМАШ РАН «Трибология – машиностроению»*. 2018. С. 92–95.
6. Taran E., Donose B. C., Vakarelski I. U., Higashitani K. pH dependence of friction forces between silica surfaces in solutions // *Journal of colloid and interface science*. 2006. V. 297. № 1. P. 199–203.
7. Wang, Z. Effects of stirring action during friction on electrode processes of AISI 304 stainless steel in sulphuric acid / Z. Wang, Y. Yan, Y. Su, L. Qiao // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 298. P. 756–769.
8. Liu Z.Y., Xiao B. L., Wang W. G., Ma Z. Y. Tensile strength and electrical conductivity of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing // *Journal of Materials Science & Technology*. 2014. V. 30. № 7. P. 649-655.
9. Бурлакова В.Э., Дроган Е.Г. Влияние концентрации органической кислоты в составе смазки на трибологические характеристики пары трения // *Вестник Донского гос. техн. ун-та*. 2019. Т. 19. №1. С. 24–30.
10. Burlakova V.E., Milov A.A., Drogan E.G., Novikova A.A. Nanotribology of aqueous solutions of monobasic carboxylic acids in a copper alloy-steel tribological assembly // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2018. V. 12. № 6. P. 1108–1116.

ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОН БЕНЗОИЛАЦЕТОНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Звягина В. Ю., Распопова Е. А., Ткачева Ю. О.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: vera.zvyagina.98@mail.ru

Ключевые слова: ферроцен, ферроценоилгидразон, бензоилацетон

Изучение структур комплексов переходных металлов с полифункциональными лигандами является одним из важнейших направлений развития современной координационной химии. Такие исследования являются теоретической основой для направленного синтеза соединений, которые могут быть использованы в практических целях.

Уникальность ферроцена как химического соединения обусловлена необычностью связи металл – π -лиганд, особенностью его структуры и необычайно широким спектром химических превращений, в которые вступает это соединение и его многочисленные производные. Большое количество литературного материала, посвященного синтезу, координации и каталитической химии ферроценовых лигандов, обусловлено их термической стабильностью, низкой токсичностью, каталитической активностью, способностью к легкому и обратимому окислению, нелинейно-оптические свойствами второго порядка. Особый интерес представляют ферроценосодержащих гидразоны за счет высокой комплексообразующей способности, а также в связи с их ценными практическими свойствами, в том числе биологической, фото- и электрохимической активностью. При этом «обратные» гидразоны (рисунок 1) менее изучены, что, вероятно, вызвано ограниченной доступностью гидразида ферроценкарбонной кислоты, необходимого при их синтезе.

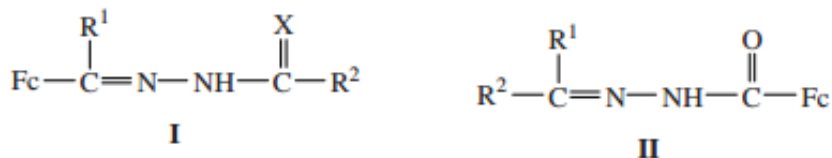


Рис. 1. Прямые (I) и обратные (II) гидразоны,
где X = O, S; R¹, R² = Alk, Ar, Нет; Fc = C₅H₅FeC₅H₄

Бензоилацетон является эффективным хелатирующим агентом, так как способен образовывать прочные внутрикомплексные соединения с большинством металлов. Комплексообразование некоторых ионов металлов с бензоилацетоном было использовано для разделения смесей

элементов. Так, бензоилацетон широко применяется при разделении и концентрировании металлов, например, при экстракции меди с использованием жидких поверхностно-активных мембран, содержащих бензоилацетон в качестве подвижного носителя. Азопроизводные бензоилацетона являются высокоизбирательными реагентами для фотометрического определения железа, меди и урана. Бензоилацетон используется при создании металлосодержащих сорбентов и неподвижных фаз в хроматографии, имеет потенциал в качестве бактерицидного и фунгицидного агента; используется при синтезе тонких пленок и азокрасителей [3].

В настоящей работе выполнен синтез, представляющий особый препаративный интерес за счет возможности получения ферроценмонокарбоновой кислоты в одну стадию непосредственно из ферроцена [4]. В последующем синтезировали метиловый эфир ферроценмонокарбоновой кислоты, затем гидразид ферроценмонокарбоновой кислоты (см. схему 1).

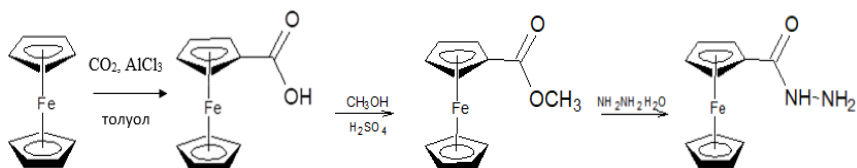


Схема 1. Синтез гидразида ферроценмонокарбоновой кислоты

При синтезе лигандной системы гидразид ферроценмонокарбоновой кислоты вводили в реакцию с бензоилацетоном (см. схему 2), полученный ферроценоилгидразон бензоилацетона представлял собой коричневый аморфный осадок. Были выделены комплексы ферроценоилгидразона бензоилацетона с никелем (II) в соотношении 1:2 и с медью (II) в соотношении 1:1 (см. рисунок 2).

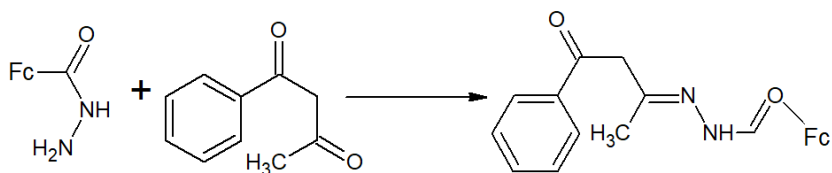


Схема 2. Синтез лигандной системы

Все полученные соединения изучены методами ИК и ЯМР спектроскопии. На основании полученных данных, комплексам приписано следующее строение (рисунок 2).

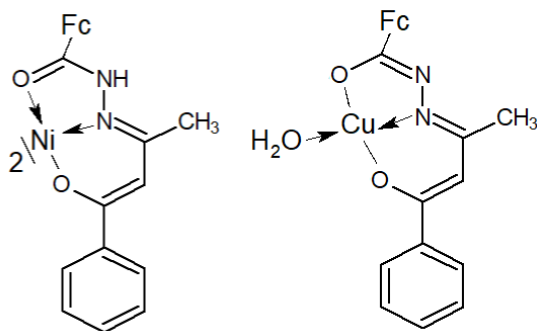


Рис. 2. Комплексы никеля (II) и меди (II)

Список литературы

1. Raspopova E. A., Popov L. D., Morozov A. N., Shcherbakov I. N. Synthesis, structure, and complexing ability of pyrrole-2-carbaldehyde ferrocenylhydrazone // J. Russian Journal of General Chemistry. 78(8). 2008. P. 1586.
2. Raspopova E. A., Morozov A. N., Popov L. D. etc. 3,5-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone ferrocenylhydrazone and its zinc(II), palladium(II), and mercury(II) complexes: Structure and properties // Russian Journal of General Chemistry. V. 82(1). 2012. P. 131–132.
3. Kondo K, Kita K., Koida I. etc. Extraction of copper with liquid surfactant membranes containing benzoylacetone // Journal of Chemical Engineering of Japan. 1979. V. 12. № 3. P. 203–209
4. Kulikov V.N., Nikulin R.S., Arkhipov D.E. etc. Ferrocenecarboxylic acid and microwave-assisted synthesis of ferrocenyl hydrazones // Russian Chemical Bulletin. 2017. V. 66. № 3. P. 537–544.

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФЕРРОЦЕНОВЫЙ И СПИРОПИРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Кислицин С.Е.¹, Распопова Е.А.¹, Буланов А.О.¹,
Ткачёва Ю.О.¹, Левченков С.И.^{1,2}

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону,

e-mail: kislicin@sfedu.ru

Ключевые слова: ферроценоилгидразон, спиропиран, фотохимия, электронная спектроскопия

На сегодняшний день ферроцен один из наиболее изученных органических комплексов переходного металла. Соединения, полученные на основе ферроцена, широко используются в науке и технике: на их основе синтезированы термостойкие полимерные материалы, они используются в сфере производства бензина и моторных масел, способствуя повышению октанового числа. Также ферроцен обладает ингибирующим действием во время термораспада и окисления материалов на основе полимеров. Производные ферроцена используются в биологии и фармакологии (например, для лечения железодефицитной анемии). Такой обширный спектр использования производных ферроцена обусловлен их свойствами – низкой токсичностью, рядом химических превращений, высокой термической стабильностью относительно других металлоорганических соединений.

Спиропираны – класс органических фотохромных соединений, способных при действии активирующего излучения претерпевать обратимую фотоизмеризацию, сопровождающуюся разрывом связи C_{spiro} – O и последующим раскрытием пиранового фрагмента.

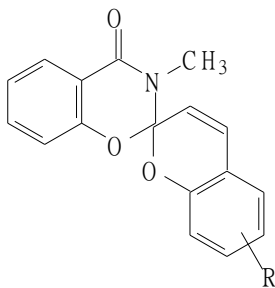


Рис. 1. Общий вид молекулы спиропирана

Такая изомеризация может привести к образованию смесей открытых структур (Рис. 2).

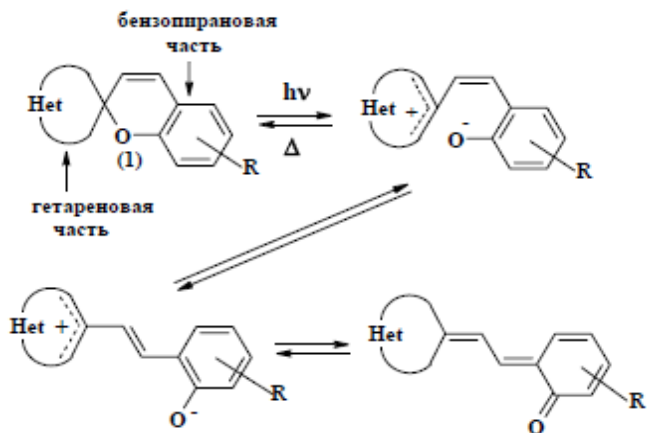


Рис. 2. Фотоизомеризации спиропиранов

Таким образом, представляется интересным исследование влияния ферроценового фрагмента на фотохимические свойства спиропирана. Для этого в данной работе была синтезирована и исследована новая лигандная система – продукт конденсации спиропирана оксаинданового ряда с гидразидом ферроценкарбоновой кислоты - ферроценоилгидразон 3,3,6-диметил-8-формил-[2H-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндан (1).

Полученная лигандная система была изучена методами ИК-, ПМР- и электронной спектроскопии, и на основании полученных данных ей была приписана следующая структура (рис. 3).

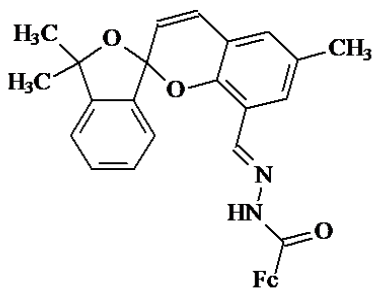


Рис. 3. Строение соединения (1)

Соединение (1) было исследовано методом электронной спектроскопии поглощения. Полученные данные позволяют нам утверждать, что в данном случае имеет место закрытая форма производного спиропирана.

Также были получены комплексные соединения лигандной системы в растворе, где в роли комплексообразователей выступали соли $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$.

Состав образующихся комплексных соединений был определен методом изомольных серий.

Проведенные исследования позволяют ожидать координацию в растворе, представленную на рисунке 4.

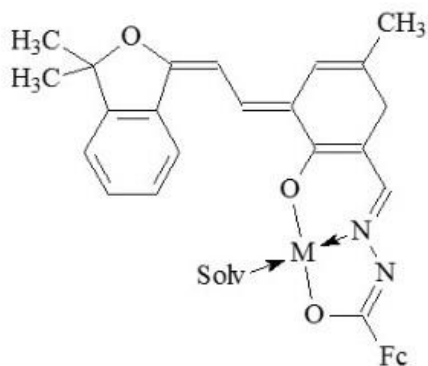


Рис. 4. Предполагаемое строение комплексных соединений

ЗАМЕЩЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НЕМЕТАЛЛАМИ И ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Климова А.В.¹, Михайловская З.А.^{1,2}, Буянова Е.С.¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург,

²Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого, Екатеринбург,

e-mail: bbgivongchy@gmail.com

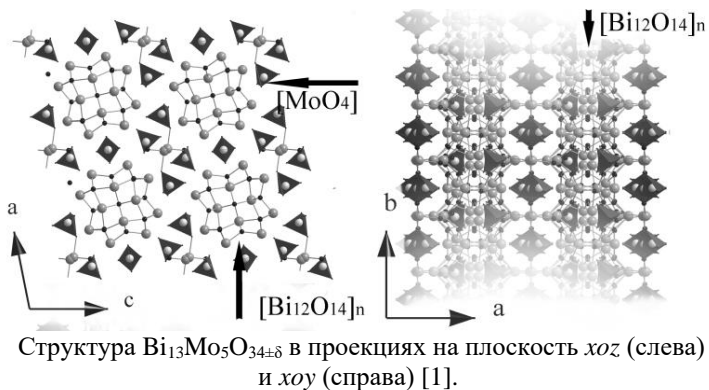
Ключевые слова: молибдаты висмута, замещение, электропроводность.

В настоящее время техника и технология требуют разработки новых материалов, обладающих оптимальными для конкретной сферы деятельности свойствами, поэтому первостепенной задачей стоит не только синтез, но и всесторонняя аттестация как уже известных, так и впервые синтезируемых соединений. Молибдат висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ и твердые растворы на его основе, содержащие в структуре колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$, тетраэдры MoO_4 и атомы Bi «см. рисунок», известны как кислородно-ионные проводники, перенос заряда в структуре которых осуществляется вдоль колонок.

Особенностями колончатых молибдатов висмута являются низкая симметрия кристаллической решетки, её анизотропия, и, как следствие, анизотропия свойств; малая пористость образцов и относительная легкость выращивания кристаллов. Все эти качества определяют возможное применение колончатых молибдатов висмута как материалов для электрохимических мембран различных электрохимических устройств: газовых конверторов, сенсоров, кислородных насосов и высокотемпературных топливных элементов [1]. Данная работа посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры, и свойств кислородно-ионных проводников на $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, замещенного неметаллами. мембран

Матричное соединение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ обладает редкой колончатой структурой: содержит колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси z , и окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута

$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, выше 310°C переходит в моноклинную модификацию, что отражается на электропроводящих характеристиках. Замещение в рассматриваемом молибдате висмута может привести к стабилизации моноклинной модификации и оптимизации проводящих свойств.



В настоящей работе были получены следующие замещенные молибдаты висмута: $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Sn}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.7$, $\Delta y = 0.1$); $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Sb}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 1.0$, $\Delta y = 0.1$) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{S}_{3x}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.7$, $\Delta y = 0.1$). Образцы получены по стандартной керамической технологии путем гомогенизации и последующего отжига стехиометрических количеств исходных оксидов и солей. Смеси перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и прессовали в брикеты. Отжиги осуществлялись при температурах 550 °C и 890 °C. Определение областей существования твердых растворов и их структурную аттестацию осуществляли методом РФА. Были определены области гомогенности твердых растворов: $y \leq 0.3$ для Sn и Sb, $y \leq 0.6$ для S.

Электропроводность твердых растворов как основополагающая характеристика кислородно-ионной проводящей керамики изучена методом импедансной спектроскопии на двухконтактной ячейке в диапазоне температур 250-825°C. Исходя из достаточно высоких значений электропроводности замещенных молибдатов висмута, можно утверждать, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур. Наблюдается заметное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением, зависимость проводимости от температуры линейна и монотонна в интервале средних температур. У замещенных молибдатов висмута отсутствует критический для материала фазовый переход из триклинной полиморфной модификации в моноклинную.

Список литературы

1. Buttrey D. J., Vogt T., Yap G. P. et al. The structure of $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. № 7. P. 947–962.

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФЕРРОЦЕНОВЫЙ И САЛИЦИЛАЛЬДЕГИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

Лихидченко В.В.¹, Распопова Е.А.¹, Ширяева Я.С.¹,
Ткачёва Ю.О.¹, Левченков С.И.^{1,2}

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону,

e-mail: el_ras@mail.ru

Ферроцен и его производные находят широкое применение в науке и медицине. На их основе синтезируют термостойкие полимерные материалы, они обладают антидетонационной активностью, их применяют для катализа химических реакций, а также используют в фармакологии. Такая обширность исследований прикладных свойств ферроценов обусловлена их свойствами - необычайно высокой для металлоорганического производного термической стабильностью, низкой токсичностью, способностью обратимо образовывать соединения с различной степенью окисления железа при сохранении молекулярной структуры и богатством химических превращений. На основе ферроцена может быть получено множество лигандных систем, имеющих уникальные свойства [1]. Особый интерес представляют гидразоны, содержащие ферроценильный фрагмент, в связи с их биологической активностью. При этом введение ферроценового фрагмента зачастую способствует усилению биологической активности, каковая в целом присуща всем представителям класса гидразонов [2].

Представляется интересным изучение вопроса о возможном влиянии ферроценового фрагмента на комплексообразующие свойства салицилового альдегида, который, в свою очередь, является прекрасным прекурсором для различных классов органических соединений, а так же, образует ацилгидразоны, существующие в свободном состоянии в виде таутомерных гидразонных форм. Для этого проведен синтез новых лигандных систем на основе производных салицилового альдегида и гидразида ферроценмонокарбоновой кислоты.

В настоящей работе нами были синтезированы ферроценоилгидразон 3,5-ди(трет-бутил)салицилового альдегида (схема 1), ферроценоилгидразон салицилового альдегида (схема 2), ферроценоилгидразон 5-бромсалицилового альдегида, а так же ферроценоилгидразон 5-хлорсалицилового альдегида (схема 3).

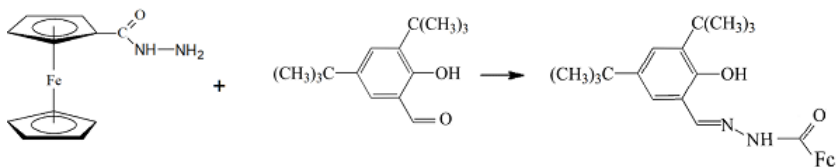


Схема 1

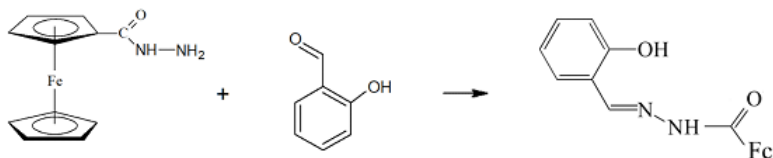


Схема 2

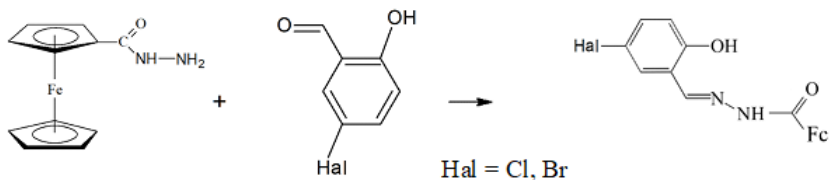


Схема 3

Строение синтезированных соединений исследовали методами ИК-, ПМР-, электронной спектроскопии и магнетохимии. На основании полученных данных соединениям приписано строение.

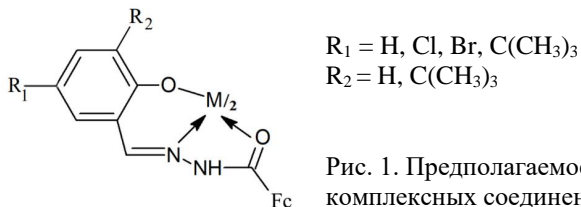


Рис. 1. Предполагаемое строение комплексных соединений.

Список литературы

1. Phillips E.S. Ferrocenes: compounds, properties, and applications // Nova Science Publishers, Chemical Engineering Methods and Technology Inc. 2011.
2. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Кислякова Н. В., Кочеткова Н. С., Материкова Р. Б. Изотопный обмен водорода циклопентадиенилмарганецтрикарбонила // Докл. АН СССР. 1962. 143:2. С. 351–353.

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОБАЛЬТА В ВИДЕ КОБАЛЬТА ТРЕХВАЛЕНТНОГО МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Лялина К.Д., Кулаков В.Н.

Вятский государственный университет, Киров,

e-mail: m7945.m@yandex.ru

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, кобальт трехвалентный, дисковый вращающийся электрод.

Кобальт широко распространен не только в составе материалов, применяемых в народном хозяйстве (сплавы металлов, лекарственные препараты и т. д.), но и в окружающей среде (почва, залежи руды и т. д.). Кроме того, данный микроэлемент входит в состав витамина В₁₂ (*цианокобаламин*). Главными задачами витамина являются содействие в образовании новых кровяных клеток и регенерации тканей [1].

В настоящее время для количественного определения кобальта используют такие методы, как спектрофотометрия, инверсионная вольтамперометрия (ИВА), атомно-абсорбционная спектроскопия и другие. Из всех вышеперечисленных методов *метод ИВА* является достаточно экономичным и чувствительным, а, значит, его применение может отвечать потребностям лабораторий, в которых данные показатели являются ведущими [2-3].

Известен метод определения кобальта двухвалентного с модификацией ализарином красным на угольном пастовом электроде. Диапазон линейности находится в пределах 0,00012–0,00354 нг/см³ [4]. Разработана и метрологически аттестована методика определения кобальта в виде кобальта двухвалентного в питьевых, природных и сточных водах методом ИВ с использованием нетоксичных толстопленочных графитсодержащих электродов.

Определение основано на электрохимическом концентрировании кобальта(II) в присутствии нитрозо-Р-соли с помощью толстопленочного графитсодержащего электрода [5]. Но остается вопрос количественного перехода кобальта из двухвалентного в трехвалентное состояние только за счет кислорода воздуха. В данных модификациях не обязательно использование ртути, но необходимо постоянное обновление рабочей поверхности, что весьма затрудняет рабочий процесс.

Метод измерений, который используется в большинстве аккредитованных аналитических лабораторий, основан на предварительной адсорбции диметилглиоксимата кобальта(II) на индикаторном РПЭ с последующим катодным восстановлением данного комплекса. Массовые концентрации элемента в пробе определяются по методу добавок

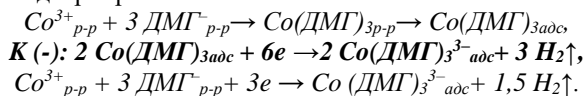
аттестованной смеси. Ртуть на поверхность электрода наносят или электрохимически, или вручную [6].

В ходе нашего исследования было замечено, что аналитический эффект, даваемый кобальтом(III) в ходе ИВА определения по указанному выше принципу, иногда в десятки раз более выраженный, чем при определении его же в виде кобальта(II) по аттестованной методике [2, 7].

При том, что величина сигнала Co^{2+} отличается от величины сигнала в присутствии Co^{3+} , могут получаться искаженные результаты. Однако методики, основанной на определении кобальта в виде кобальта трехвалентного методом ИВА с дисковым вращающимся электродом (использование РПЭ) в литературе не описана.

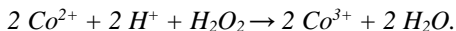
Поэтому, *целью* данной работы стала разработка подхода определения Co^{3+} в растворах методом инверсионной вольтамперометрии с дисковым вращающимся электродом.

Методы и материалы. Кобальт определяли методом ИВА с дисковым вращающимся электродом на анализаторе «Экотест-ВА» (ООО «Эконикс-Эксперт», Москва, Россия). Появление аналитического сигнала в виде пиков на вольтамперограмме обусловлено адсорбционным концентрированием диметилглиоксиматных комплексов (ДМГ) кобальта на поверхности рабочего электрода и, как следствие, током катодного восстановления адсорбированных комплексов:



Параметры измерений были взяты те, которые рекомендуются для определения кобальта в виде двухвалентного на данном приборе [2]. Пленку ртути на рабочей поверхности электрода создавали электрохимическим путем, восстановлением ртути из раствора соли ртути(II). Концентрация ДМГ в анализируемом растворе соли кобальта была равна 4,6 мг/дм³.

Использовали ГСО ионов кобальта(II) (ООО «УЗХП», Россия). В ГСО ионы находятся в виде Co^{2+} , поэтому Co^{2+} окисляли до Co^{3+} с помощью пероксида водорода:



Окисление кобальта из двух- в трехвалентное состояние. 1 см³ ГСО ионов кобальта с концентрацией 1 мг/см³ разбавили в термостойком стакане примерно в 50 см³ дистиллированной воды и добавили 14 см³ 30% раствора пероксида водорода, кипятили 2–3 минуты. После охлаждения раствор разбавили в мерной колбе до 100 см³, получив раствор с концентрацией ионов кобальта(III) равной 10 000 мкг/дм³.

Методика эксперимента. Перед анализом поверхность индикаторного стеклоуглеродного электрода (СУЭ) тщательно промывали.

Готовили растворы с точно заданной концентрацией ионов кобальта (проба) из раствора раствор с концентрацией ионов кобальта(III) равной 10 000 мкг/дм³. Анализ пробы проводили методом добавок. Выявляли области линейной зависимости между концентрацией кобальта и площадью пика на вольтамперограмме при различном времени накопления – 10, 60, 90 и 300 секунд. Проводили проверку правильности методом «введено-найдено». Устанавливали значения показателей точности и повторяемости методики, предел обнаружения при повторности не менее трех и P = 0,95.

Результаты и обсуждение

Влияние продолжительности накопления на диапазон определяемых концентраций

Кобальт определяли при различном времени накопления – 10, 60, 90 и 300 секунд. Область определяемых концентраций составила от 0,08 до 2,4 мкг/дм³. Уравнения, описывающие, полученные зависимости между концентрациями ионов Co³⁺ в растворе и площадью пиков на вольтамперограмме, а также значения коэффициентов аппроксимации (R²), представлены в таблице 1.

Таблица 1. Статические величины, описывающие зависимости между концентрациями ионов кобальта (III) в растворе и площадью пиков на вольтамперограмме.

Продолжительность накопления, сек.	Уравнение линейной зависимости	R ²
10	$y = 11367x + 1299,2$	0,9995
60	$y = 11273x + 1071,2$	0,9988
90	$y = 10821x + 1419,9$	0,9959
300	$y = 10795x + 1029$	0,9993

Исходя из полученных данных, выявлено, что продолжительность накопления не влияет на получаемые результаты.

Метрологическая характеристика методики определения кобальта в виде Co³⁺

Для линейной зависимости при времени накопления 60 секунд были рассчитаны такие параметры как повторяемость, правильность и точность методики, установлен предел обнаружения [3]. Показатель повторяемости составил 13%. Результаты оценки правильности методики приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты определения Co³⁺ в растворах (n = 3–5, P = 0,95).

C, мкг/дм ³	введено	0,08	0,40	2,40
	найдено	0,086 ± 0,010	0,40 ± 0,05	2,50 ± 0,30

На основе полученных данных построен градуировочный график, описываемый уравнением – « $y = 11636x + 451,89$ » с коэффициентом детерминации равным 0,99. Рассчитаны такие показатели как правильность (с помощью метода «введено-найдено») и повторяемость [6].

Выводы

1. Исследована возможность и метрологические характеристики методики определения концентрации кобальта в присутствии ДМГ в растворе после окисления Co^{2+} до Co^{3+} пероксидом водорода.

2. Предел обнаружения – 0,016 мкг/дм³. Точность определения составила 21%. Нижний предел определения – 0,08 мкг/дм³. Верхним пределом определения можно считать значение концентрации 2,4 мкг/дм³.

3. Методика, включающая стадию накопления равную 60 секундам, имеет показатель точности определения 21%, предел повторяемости – 13%.

Список литературы

1. Чиркин А. А., Данченко Е. О. Биохимия. М.: Медицинская литература. 2010. С. 438–441.

2. Сборник методик измерений концентрации ионов меди, кадмия, цинка, висмута, марганца и никеля методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». М.: ООО «Эконикс-Эксперт». 2004. 61 с.

3. ГОСТ 8776-99. Кобальт. Метод химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа. М.: ИПК Издательство стандартов, 2000.

4. Named Al-Saidi M., Gahlan A. A., Farghaly O. A. Glassy Carbon Electrode Modified with Alizarin Red S as a Working Electrode for the Analysis of Cobalt in Water and Hair Using Adsorptive Stripping Voltammetry // International Journal of Electrochemical science. 2019. N 14. P. 111–120.

5. Инжеватова О. В. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия кобальта и железа в анализе природных вод: Дис. канд. хим. наук. Екатеринбург. 2007. 124 с.

6. 08-47/269. ФР.1.31.2011.10126. Массовая концентрация меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта в питьевых минеральных, природных, морских и очищенных сточных водах. Измерение методом инверсионной вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». 2011. 52 с.

7. Фокина А. И., Кулаков В. Н., Ашихмина Т. Я., Клековкина Е. А. Определение кобальта в растворе цианокобаламина методом инверсионной вольтамперометрии с дисковым вращающимся электродом // Бултеровские сообщения. 2019. № 9. С. 71–74.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ SrMOO_4 И CaMOO_4

Никитина А.А.¹, Михайловская З.А.^{1,2}, Буянова Е.С.¹

¹Уральский федеральный университет им. Первого президента России

Б. Н. Ельцина, Екатеринбург,

²Институт геологии и геохимии Уральского отделения

Российской академии наук, Екатеринбург,

e-mail: Nik17alena@inbox.ru

Ключевые слова: шеелит, молибдат, электропроводность, свойства.

В настоящее время материалы со структурой шеелита (CaWO_4) широко применяются в технике, что обеспечивается полифункциональностью их свойств, допускающих изготовление из них самых различных изделий, и морфологическим разнообразием порошков и керамики, позволяющих применять высокотехнологичные методы в процессах их изготовления. Так, среди шеелитоподобных соединений есть лазерные материалы, люминофоры, фотокатализаторы, СВЧ-диэлектрики, ионные проводники.

В работе синтезированы и исследованы монозамещённые составы: $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{O}_4$, содержащие катионные вакансии \square , и бизамещённые $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ (без вакансий), $\text{Ca}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ (с вакансиями).

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в три стадии. Температура повышалась ступенчато в диапазоне 823-923К через каждые 50К с выдержкой на каждой стадии 10 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания, фазовый состав контролировали методом РФА.

В работе определены концентрационные границы областей гомогенности и границы существования полиморфных модификаций. Рассчитаны рентгеноструктурные характеристики замещённых молибдатов стронция и кальция. Получены колебательные спектры соединений методами ИК и КР, установлен характер смещения полос поглощения. Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методами растровой электронной микроскопии и лазерного светорассеяния, установлено, что размер частиц порошков лежит в пределах 0.1-20 мкм. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. С ростом концентрации допантов наблюдается модификация электропроводящих свойств сложных оксидов. Аттестованы диэлектрические характеристики порошков и керамики материалов в СВЧ-диапазоне.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕДИ, ЦИНКА И ЗОЛОТА В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

Пономарчук Е.Е., Шкерина К.Н.

Тверской государственной технической университет, Тверь,

e-mail: efpon@vandex.ru

Ключевые слова: кросс-сочетание Сузуки, палладий, сверхсшитый полистирол.

Исследование посвящено сравнению каталитической активности биметаллических катализаторов до и после восстановления в токе водорода в реакции кросс-сочетания Сузуки. Реакция Сузуки представляет собой палладий-катализируемое взаимодействие борорганических соединений с арил- или винилгалогенидами. В данной работе изучалось кросс-сочетание 4-броманизола (4-БрАн) и фенилбороновой кислоты (ФБК). Были исследованы каталитические свойства следующих биметаллических образцов на основе сверхсшитого полистирола марки MN100: Au-Pd/MN100, Cu-Pd/MN100, Zn-Pd/MN100 (содержание Pd 1%(масс.), содержание второго металла 2%(масс.)). Все катализаторы были также восстановлены в токе водорода в течение 3 ч при 300°C.

Эксперименты проводились в трехгорлом термостатируемом реакторе при интенсивном перемешивании (900 об./мин). Реакция осуществлялась в смеси этанол-вода (4:1) при температуре 60°C с использованием NaOH (3 ммоль) в качестве основания. Количество 4-БрАн составляло 1 ммоль, количество ФБК – 2.5 ммоль, количество Pd – 0.3 ммоль.%. Анализ катализата осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Было показано, что в случае исходных (невосстановленных) катализаторов введение меди в состав Pd/MN100 приводит к повышению активности (рисунок 1), хотя образец Cu-Pd/MN100 и уступает по скорости конверсии 4-БрАн биметаллической системе Au-Pd/MN100. Наименьшей активностью обладает образец Zn-Pd/MN100.

После восстановления активность медь-содержащего образца снижается, становится сравнимой с Pd/MN100-R (рисунок 2). Однако селективность по продукту кросс-сочетания (4-метоксибифенилу) заметно возрастает, с 89% до 92% при 100% конверсии 4-БрАн. В случае Zn-содержащего образца после восстановления скорость конверсии 4-БрАн возрастает, а селективность остается практически неизменной. Таким образом, с точки зрения повышения селективности перспективным направлением является введение меди в состав образцов.

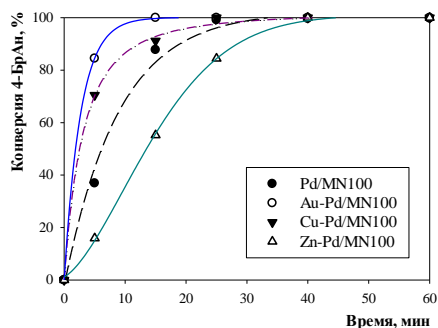


Рис. 1. Влияние природы металла-модификатора на поведение невосстановленных катализаторов в реакции кросс-сочетания 4-БрАн и ФБК.

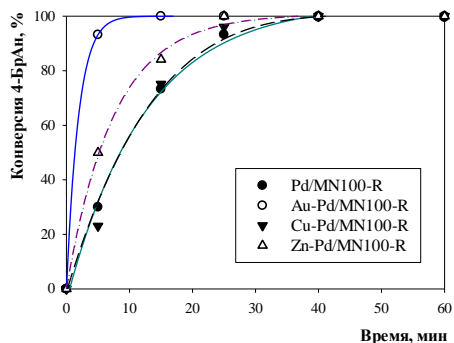


Рис. 2. Влияние природы металла-модификатора на поведение восстановленных катализаторов в реакции кросс-сочетания 4-БрАн и ФБК.

Для наиболее активного образца Au-Pd/MN100-R было исследовано влияние условий реакции. Варьировалось содержание ФБК (от 1.5 до 2.5 ммоль). Было показано, что применение 1.5-кратного избытка ФБК в случае биметаллического образца Au-Pd/MN100-R оказывается достаточным, чтобы довести кросс-сочетание Сузуки до 100% конверсии 4-БрАн за время реакции 15 мин, что выгодно отличает данный катализатор от монометаллического аналога Pd/MN100-R.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-00429).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ

Стародуб А.Н.¹, Ильина Т.А.¹, Скорба В.Р.¹, Новиков А.Н.¹, Василёв В.А.²

¹Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Новомосковск,

²Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва,

e-mail: nas.starodub2013@yandex.ru

Ключевые слова: объемные свойства, галогениды, апротонные диполярные растворители.

В настоящее время широкое применение в исследовательской и технологической практике находят апротонные диполярные растворители. К этому классу относится 1-Метил-2-пирролидон или N-метилпирролидон (МП) - третичный, гетероциклический амид. МП является одним из перспективных неводных растворителей с рядом ценных свойств: хорошей растворяющей способностью по отношению к различным веществам (неорганическим солям, газам, красителям, резинам, пластическим массам), нетоксичностью, отсутствием коррозионной активности, значительным интервалом жидкого состояния. МП хорошо растворяется в других растворителях (в воде, например, неограниченно), что расширяет возможности его применения.

Поэтому исследование физико-химических свойств растворов на основе МП представляет как теоретический, так и прикладной интерес.

Плотность – свойство, широко используемое в различных физико-химических, аналитических, технологических расчетах и отражающее структурные изменения, происходящие при образовании растворов.

Для исследования плотности растворов использовали пикнометрический метод повышенной точности [1]. Измерения проводили параллельно в двух пикнометрах из молибденового стекла с капиллярной шейкой, уровень жидкости в которой определяли при помощи катетометра. Зависимость объема жидкости в пикнометре от ее уровня в капилляре находили при калибровке пикнометров по дважды перегнанной воде и водным растворам хлорида калия. Погрешность измерения плотности составляла $1 \cdot 10^{-5}$ г·см⁻³. Растворитель и растворенные вещества подвергали тщательной очистке и осушке по стандартным методикам.

При 298,15 К были измерены плотности растворов иодидов натрия, калия и рубидия в МП.

В работе [2] для водных растворов электролитов были установлены приближенные линейные зависимости плотности ρ изомоляльных

растворов родственных химических соединений от порядкового номера элемента Z , являющегося переменным фрагментом (катионом или анионом) в составе соединения:

$$\rho = aZ + b, \quad (1)$$

где a, b – коэффициенты, постоянные при данной концентрации.

Анализ полученных данных ρ растворов показал, что отмеченные закономерности соблюдаются и для исследованных систем (рис.).

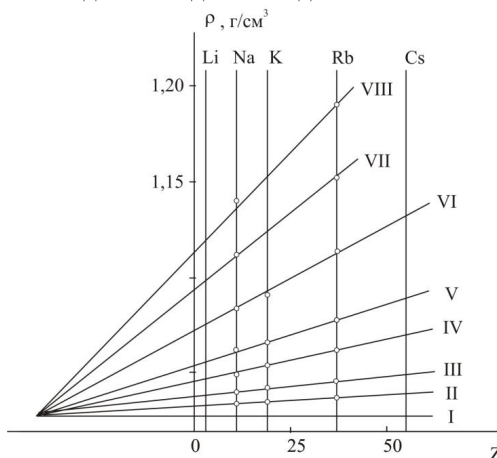


Рис. Плотность растворов иодидов щелочных металлов в МП при 298,15 К в зависимости от порядкового номера металла в ПСХЭ. m , моль/1000 г растворителя: I–0; II–0,05; III–0,1; IV–0,2; V–0,3; VI–0,5; VII–0,75; VIII–1,0.

Из данных рисунка следует, что соотношение (1) выполняется в широком интервале концентраций, но отклонения зависимостей от линейности растут с увеличением концентрации растворов, достигая в среднем значений 0,5 % при концентрации 0,5 моль(кг растворителя)⁻¹.

Установленная зависимость использована нами для оценки отсутствующих в литературе значений ρ растворов LiI и CsI (табл. 1).

На основании экспериментальных данных о плотности растворов рассчитаны кажущиеся мольные объемы Φ_v NaI, KI, RbI в МП, которые представляют собой рассчитанное на 1 моль вещества изменение объема раствора по сравнению с объемом чистого растворителя и отражают влияние растворенного вещества на растворитель. Концентрационные зависимости Φ_v для всех исследованных систем близки к линейным. Их экстраполяцией к состоянию бесконечного разбавления были определены важные термодинамические константы - стандартные парциальные мольные объемы $\bar{V}_2^o = \Phi_v^o$ NaI, KI, RbI в МП при 298,15 К.

Таблица 1. Рассчитанные значения плотности (ρ , г/см³) растворов иодидов лития и цезия в МП при 298,15 К и различных концентрациях (m , моль/(кгМП))

m	LiI	CsI
0,1	1,0380	1,0495
0,2	1,0462	1,0707
0,3	1,0563	1,0880
0,5	1,0761	1,1321
0,75	1,098	1,182
1,0	1,120	1,228

Зависимость (1) имеет и большое теоретическое значение, в частности, лежит в основе одного из методов разделения величин \bar{V}_2^o электролитов на ионные составляющие, опирающегося на представления о гипотетическом ионном растворе [2]. В уравнении (1) при $Z = 0$ значение коэффициента b соответствует плотности раствора, содержащего только анионы (в данном случае иодид - ионы). Для надежного определения ρ гипотетического ионного раствора Γ -МП были выбраны разбавленные растворы MeI в МП, экспериментальные значения ρ которых хорошо описываются уравнением линейной регрессии. На основании уравнения (1) были определены значения ρ гипотетического ионного раствора Γ -МП, затем рассчитаны кажущиеся мольные объемы иодид-иона в МП и экстраполяцией концентрационной зависимости Φ_v к бесконечному разбавлению найдено стандартное значение объема иодид иона в МП $\bar{V}_i^o = 24,0$ см³/моль. На основании полученного значения и условия аддитивности парциальных мольных величин проведено разделение \bar{V}_2^o NaI, KI, RbI на ионные составляющие и определены величины \bar{V}_i^o для ионов натрия, калия и рубидия в МП, которые в пределах погрешности расчета согласуются с значениями \bar{V}_i^o для этих ионов, найденными другим методом [3].

Список литературы

- Капустинский А.Ф., Стаханова И.С., Василёв В.А. Плотности и теплоемкости смешанных водных растворов хлоридов лития и калия при 25°C // Изв. АН СССР. Отд.хим.наук. 1960. №12. С. 2082-2089.
- Василёв В.А. Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов: Дисс. докт. хим. наук. М.:МХТИ, 1980. Т.1. 364 с.
- Новиков А.Н. Стандартные парциальные мольные объемы ионов в N-метилпирролидоне при 298.15 К// Журнал физ. химии. 2009. Т.83. №3. С. 414-417.

СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБО[С]АННЕЛИРОВАННОГО ПИРИДИНА

Тихий А.А., Дяченко И.В.

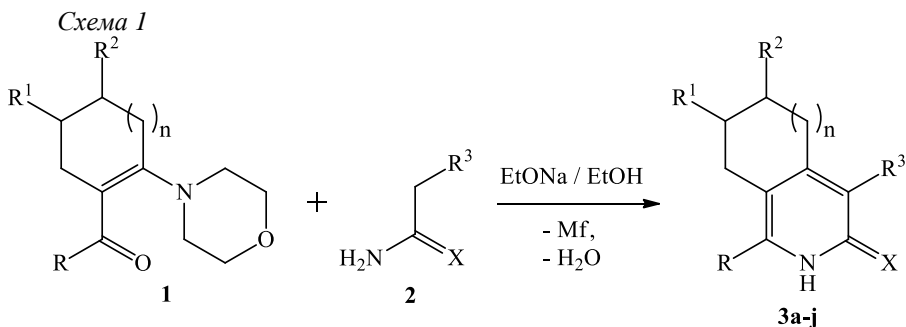
Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, Луганск,

E-mail: ea0000ffff@mail.ru

Ключевые слова: оптическое поглощение, правила Вудворда-Физера, π -сопряжение, производные карбо[с]аннелированного пиридина.

Производные карбо[с]аннелированного пиридина входят в структуру различных алкалоидов и используются в качестве полупродуктов для их синтеза. Вещества, содержащие в своей структуре этот фрагмент, могут использоваться в качестве оптических материалов для пленок Лангмюра–Блоджетта и хромофоров [1]. Поэтому знание спектральных зависимостей оптического поглощения этих веществ и их взаимосвязи со структурой молекул необходимо как для синтеза соединений с заданными оптическими свойствами, так и для аналитических приложений.

Ранее реакцией нуклеофильного винильного замещения ($S_N\text{Vin}$) нами были синтезированы замещенные карбо[с]аннелированные пиридины [2–8]. В качестве исходных реагентов были взяты различные енаминокетоны **1** и СН-кислоты **2**. Реакция протекает при комнатной температуре в абсолютном спирте в присутствии этилата натрия. В результате этого взаимодействия образуются конечные продукты **3a-j** с выходами 65-85% (схема 1).



3: $n = 0$ (**i**), 1 (**a-h**), 2 (**j**); $X = S$ (**a-d**), O (**e, f**), $C(CN)_2$ (**g-j**); $R = Me$, $R^1 = H$, $R^2 = H$, $R^3 = C(O)NHPh$ (**a**); $Me, H, Me, C(O)NHBn$ (**b**); Me, Ph, H, CN (**c**); $4\text{-BrC}_6\text{H}_4, H, H, CN$ (**d**); Ph, Et, H, CN (**e**); Ph, H, Me, CN (**f**); Ph, H, H, CN (**g**); Me, H, Me, CN (**h**); Me, H, H, CN (**i**); Me, H, H, CN (**j**).

Измерения оптического поглощения растворов указанных продуктов проводились в интервале длин волн от 270 до 1100 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-2450. В качестве растворителя использован диметилформамид. Концентрация растворов составляла $4 \cdot 10^{-3}$ М. Положения обнаруженных пиков поглощения представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты исследования спектров оптического поглощения замещенных карбо[с]аннелированных пиридинов

Продукт.	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	3i	3j
Положение пиков, нм.	320	299, 390	315, 403	326, 423	363	363	316, 414	322, 398	322, 399	325, 394

Спектры большинства исследованных соединений содержат два пика – «длинноволновый» и «коротковолновый». При этом в структуре данных соединений, согласно правилам Вудворда-Физера, можно выделить два диена — *цис*-, образованный атомами 3, 4, 5, 6 пиридинового цикла и *транс*-, состоящий из 2, 3, 4-го атомов цикла и центрального атома малонитрила. Несмотря на то, что эти диены находятся в сопряжении со множеством заместителей, предположим, что «длинноволновый» пик ассоциируется с *цис*-диеном, а «коротковолновый» – с *транс*-. Подтверждением первого утверждения служит гипсохромный сдвиг «коротковолнового» пика при замещении малонитрила атомом серы, а второго – bathochromный сдвиг «длинноволнового» пика при замещении алкила на фенильный радикал в 6-й позиции пиридинового цикла. При этом перекрестное влияние таких замещений практически отсутствует.

Алкановые фрагменты молекул и фенильные радикалы, не сопряжённые с пиридиновым циклом, согласно работе [9] не оказывают влияние на поглощение в исследованном участке спектра, что также подтверждается взаимной идентичностью спектров образцов **3h**, **3i** и **3j**.

Однако, соединения **3a**, **3b**, **3e** и **3f** не укладываются в рамки данной модели. Это может быть связано с резким отличием электроотрицательности кислорода от серы и углерода, благодаря которому его влияние имеет глобальный характер.

Соединения **3e** и **3f** имеют тождественные спектры, так как в их растворах проявляется кето-енольная таутомерия.

Спектры соединений **3a** и **3b** резко различаются между собой, что связано с появлением дополнительного метиленового фрагмента в амидном мостике, нарушающего π -сопряжение фенильного радикала с оставшейся частью мостика и пиридиновым циклом. Однако, в данном случае это сопровождается гипсохромным сдвигом, причины которого требуют дальнейшего изучения.

Список литературы

1. Дяченко И.В., Дяченко В.Д. Производные алицикло[с]аннелированного пиридина. Методы синтеза и химические свойства // Журн. орг. хим. 2017. Т. 53. № 12. С. 1735–1754.
2. Дяченко И.В., Вовк М.В. Синтез и алкилирование 1-замещенных 3-тиоксо-2,3,5,6,7,8-гексагидроизохинолин-4-карбонитрилов // Журн. орг. хим. 2012. Т. 48. Вып. 12. С. 1573-1578.
3. Дяченко И.В., Вовк М.В. Синтез нових поліфункціональних похідних 2,3,5,6,7,8-гексагідроізохіноліна // Укр. хім. журн. 2013. Т. 79. №2. С. 114-119.
4. Дяченко И.В., Вовк М.В. Синтез и алкилирование новых 3-функционально замещенных карбо[с]аннелированных пиридин-2-онов(тионов) // Журн. орг. хим. 2013. Т. 49. № 2. С. 268-275.
5. Дяченко И.В., Русанов Э.Б., Гутов А.В., Вовк М.В. Синтез и алкилирование 1-алкил(арил)-4-циано-3-дицианометилзамещенных карбо[с]аннелированных пиридинов. Молекулярная и кристаллическая структура 2-(1-метил-4-циано-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-3-ил)-2-(2-оксо-2-фенилэтил)малононитрила и 10-амино-8-фенил-5-(2-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидро-7*H*-пиридо[2',3':3,4]циклопента[1,2-*c*]изохинолин-7,7,9-трикарбонитрила // Журн. общ. хим. 2013. Т. 83. № 7. С. 1132–1142.
6. Дяченко И.В., Марынина Е.Н., Синченко М.В. Изучение региоселективности алкилирования бензилхлоридом алицикло[с]аннелированных пиридонов, синтезированных по реакции нуклеофильного винильного замещения (S_NVin) // От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: материалы Междунар. науч. конф., посвящ. 100-летию кафедры органической химии ПГНИУ. 2018. С. 110–112.
7. Дяченко И.В. Синтез циклогепта[с]аннелированных пиридинов по реакции нуклеофильного винильного замещения // От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: материалы Междунар. науч. конф., посвящ. 100-летию кафедры органической химии ПГНИУ. 2018. С. 113–114.
8. Дяченко І.В. Синтез та властивості карбо[с]анельованих поліфункціональних піридинів : дис. канд. хім. наук : 02.00.03 / Дяченко Іван Володимирович. Чернівці, 2014. 212 с.
9. Yadav L.D.S. Organic Spectroscopy // Springer. Dordrecht, The Netherlands, 2005. 324 p.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ АМИНОКИСЛОТ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Ульяненко Я.В., Леонов Ю.Д., Мокшина Н.Я.

*ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", Воронеж,
e-mail: moksnad@mail.ru*

Ключевые слова: аминокислоты, экстракция, полимеры

Аминокислоты участвуют во всех жизненных процессах наряду с витаминами, нуклеиновыми кислотами, углеводами и липидами. Одним из приоритетных направлений развития науки и технологий в современных условиях является создание новых форм лекарственных средств и продуктов специального назначения на основе биологически активных веществ. Поэтому весьма актуальной проблемой является разработка экспрессного способа отдельного определения биологически активных компонентов фармацевтической и пищевой продукции, исключающего применение вредоносных органических веществ. Для решения таких задач успешно применяется жидкостная экстракция.

Современным требованиям к методам концентрирования и разделения аминокислот отвечает "зеленая" экстракция, предполагающая применение экологически безопасных водорастворимых высокомолекулярных соединений вместо традиционных органических растворителей. В последние годы химия полимеров на основе N-виниламидов и N-винилазолов интенсивно развивается и интегрируется во многие области науки, включая медицину и биотехнологию [1,2]. Эти полимеры проявляют термочувствительность, иммуностимулирующую и биологическую активность и сорбционную способность по отношению к аминокислотам.

В работе изучено межфазное распределение разнохарактерных аминокислот (фенилаланин, тирозин, триптофан, гистидин, пролин, метионин) в экстракционных системах на основе синтезированных полимерных материалов. Полимеры получали со средневязкостной молекулярной массой от 10000 до 94000. Радикальную полимеризацию проводили в изопропиловом спирте в интервале концентрации мономера 0,07-2,82 моль/дм³, в течение 8 часов при температуре 65°C. Концентрация инициатора азодиизобутилонитрила составляла $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Способность поли-N-виниламидов и поли-N-винилазолов к взаимодействию с молекулами аминокислот обусловлена тем, что амидные группировки полимеров, окруженные гидратной оболочкой [3,4], образуют в растворе водородные связи с молекулами аналитов (рис.).

Общую последовательность операций для определения отдельных аминокислот можно представить следующей схемой: получение водного

раствора – введение высаливателя – добавление экстрагента – экстракционное извлечение – отделение органического слоя – расчет коэффициентов распределения и степени извлечения.

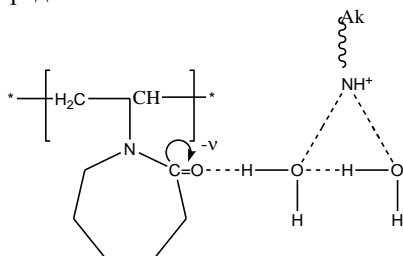


Рис. Схема взаимодействия поли-N-винилкапролактама с аминокислотой

Установлено, что наибольшая степень извлечения аминокислот достигается при использовании в качестве высаливателя сульфата аммония. На взаимодействие α -аминокислот с водорастворимыми полимерами оказывает влияние pH среды, поскольку в водных растворах α -аминокислоты могут находиться в различных формах, соотношение которых зависит от величины pH.

При соотношении фаз 10:2 и концентрации аминокислот $2,2 \cdot 10^{-4}$ – $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ степень их однократного извлечения 94-95 %. Лучшей экстрагирующей способностью характеризуются полимеры на основе N-винил-формамида. Экстракционные характеристики максимальны для гистидина и метионина, меньше для тирозина и пролина, наименее удачным является извлечение триптофана. Различия в коэффициентах распределения аминокислот можно объяснить существенными отличиями в их структурах.

Список литературы

1. Mokshina N. Ya., Bykovskiy D.V., Pakhomova O. A., Shatalov G. V. Application of Water-Soluble Polymers for Extraction Separation of Amino Acids of Various Structures // American Journal of Applied Sciences. 2015. № 12. P.1032-1041.
2. Panarin E.F., Lavrov N.A., Solovsky M.V., Shalnova L.N. Polymers-carriers of biologically active substances. St. Petersburg: Profession, 2014.304 p.
3. Mokshina N.Ya., Bykovskiy D.V., Shatalov G.V., Pakhomova O.A. Separation of binary mixtures of histidine, proline and methionine in the extraction systems based on water-soluble polymers of the vinyl series // J. Analyt. Chem. 2016. V.71. № 2. P. 201-204.
4. Nesterova N.A., Gavrilova I.I., Panarin E.F. Radical copolymerization of N-vinylformamide with unsaturated carboxylic acids // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. № 4. P.618-621.

СИНТЕЗ, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ 2-(4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИН- 2-ИЛ)ГИДРАЗОНА АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

Шерстюкова Д.Б., Ткачёва Ю.О., Ширяева Я.С., Распопова Е.А.

Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: d.sherstyukova@yandex.ru

Ключевые слова: антиоксидантная активность, ферроцен, пиримидин, DPPH-тест.

Производные пиримидина привлекают пристальное внимание в качестве базовых объектов для создания новых биологически активных препаратов. Имеются сведения [1], что многие соединения этого класса являются ингибиторами свободнорадикального окисления. Этот факт может быть одним из определяющих в поиске новых биологически активных веществ и понимании механизма их действия. Общеизвестно, что одной из причин повреждения живых систем являются свободные радикалы [2], которые образуются в организме прежде всего при одноэлектронном восстановлении кислорода. Помимо биологической активности, соединения, содержащие пиримидиновый фрагмент интересны своими химическими свойствами.

В работе были выполнены синтез и исследование лигандной системы: 2-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)гидразона ацетилферроцена, а также комплексов, полученных её взаимодействием с ацетатами меди(II), цинка(II) и никеля(II).

Наличие подвижного протона и нескольких донорных атомов азота указывает на возможность существования лиганда в виде трех основных таутомерных форм: гидразонной, цвиттер-ионной и азинной. На основании данных квантово-химического расчёта полной энергии, электронного и пространственного строения таутомеров в рамках теории функционала плотности в вакууме и этанольном растворе была дана оценка относительной устойчивости таутомерных форм. Результаты расчётов показали, что наиболее устойчивой формой является гидразонная.

Строение комплексных соединений было идентифицировано методами ИК и ЯМР спектроскопии, а также магнетохимическими исследованиями. Данные ИК-спектроскопии показали участие азометинового атома азота в координации к иону металла.

Эффективные магнитные моменты медного и никелевого комплексов составляют при комнатной температуре 2.32 и 3.35 М.Б. соответственно. Такие значения характерны для тетраэдрического окружения атомов меди(II) и никеля(II) (Рисунок 1). Следует отметить, что образование плоскокватратных комплексов в данном случае исключается по

геометрическим соображениям из-за взаимного отталкивания метильных групп лигандов. Кроме того, все плоскоквадратные комплексы никеля(II), как известно, являются диамагнитными.

На основании полученных данных установлено, что состав комплексных соединений соответствует формуле $M(HL)_2$.

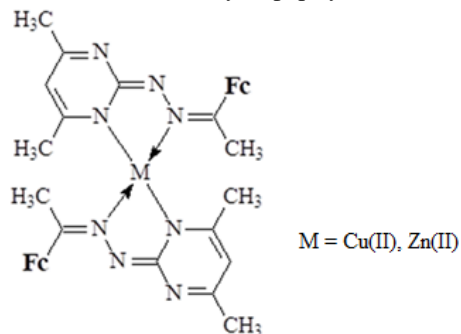


Рис. 1. Строение комплексов с тетраэдрической конфигурацией координационного узла.

Изучена антиоксидантная активность 2-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)гидразона ацетилферроцена и его производных. Для оценки антиоксидантной активности использовался DPPH-тест. Методом спектрофотометрии по снижению оптической плотности определена концентрация и время, при которых наблюдается 50%-ное ингибирование радикалов. Результаты DPPH-теста подтвердили наличие биологической активности у полученных соединений.

Список литературы

1. Фархутдинов Р.Р., Лиховских В.А. Хемилюминесцентные методы исследования свободнорадикального окисления в биологии и медицине. Уфа. 1995. 92 с.
2. Арчаков А.И. Оксигеназы биологических мембран. М. 1983. 180 с.

III. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ПО РЕАКЦИИ С КРАСИТЕЛЯМИ ГРУППЫ СУЛЬФОФТАЛЕИНОВ

Алтухова А.А., Починок Т.Б.

Кубанский государственный университет, Краснодар,

e-mail: t-pochinok@mail.ru

Ключевые слова: общий белок, бромпирогалловый красный, спектрофотометрический анализ, альбумины, глобулины

Для подтверждения или установления диагноза необходима количественная оценка фракционного белкового состава биологических жидкостей [1, 2]. Определение альбуминовой и глобулиновой фракций в биологических жидкостях представляет непростую задачу для специалистов [3,4]. Разработанные к настоящему времени чувствительные методы анализа (капиллярный электрофорез, хроматография, масс-спектрометрия, радиоиммунологические др.) из-за дорогостоящего оборудования не нашли широкого применения в клинических лабораториях [5,6].

При проведении клинических испытаний для определения белков наиболее часто используют спектрофотометрический метод [6,7]. Среди органических красителей для этой цели используют, например, бромкрезоловый зеленый (БКЗ), пирогаллоловый красный (ПГК) и другие [6-10]. Нашей группой исследован и предложен для этой цели бромпирогаллоловый красный (БПГК), обладающий рядом важных преимуществ перед другими реагентами на белок [11]. Каждый органический краситель обладает различной чувствительностью и селективностью к белкам альбуминовой и глобулиновой фракций [7,8]. Можно предположить, что различие в реакционной способности реагентов по отношению к альбуминам и глобулинам позволит использовать спектрофотометрический метод анализа для установления белкового состава анализируемых проб.

Целью данной работы является исследование возможности установления фракционного белкового состава биологических жидкостей с использованием спектрофотометрического метода анализа.

Для дифференцированного определения белков двух фракций необходимо определение оптической плотности раствора пробы в присутствии двух красителей. Для выбора красителей с применением и калибраторов «Альбумин» и «Общий белок» было исследовано

взаимодействие пяти органических реагентов с белками и установлено, что БПК обладает практически одинаковой чувствительностью к белкам обеих фракций, а БКЗ проявляет наибольшую селективность к альбуминам.

Экспериментально установлено, что приближение, связанное с неучетом влияния глобулинов на оптическую плотность раствора БКЗ, приводит к возникновению значительных погрешностей при определении альбуминов и глобулинов - до 8% и 15% соответственно. Учет взаимодействия БКЗ с белками обеих фракций позволил заметно уменьшить эту ошибку.

Предложенный подход включает в себя ряд этапов, связанных с измерением оптической плотности растворов пробы после их разбавления с учетом рабочих концентрационных диапазонов методик и установлением процентного содержания белков альбуминовой и глобулиновой фракций по диаграмме распределения (см. рисунок) или по специальным таблицам.

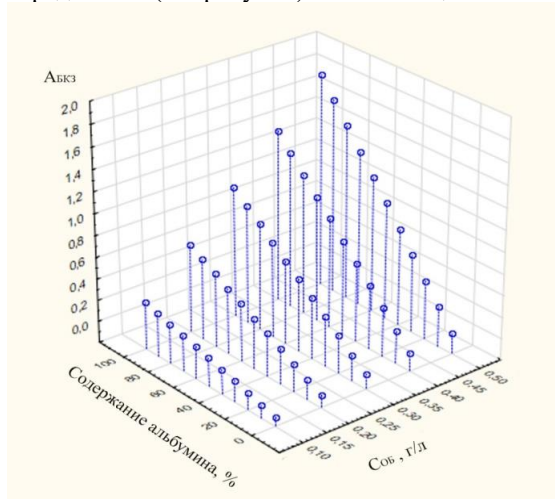


Рис. Диаграмма распределения для количественной оценки фракционного белкового состава проб

Разработанный алгоритм проверяли методом «введено–найдено» на модельных смесях и образцах мочи; в качестве стандартной добавки использовали калибраторы «Альбумин» и «Общий белок». Установлено, что применение данного способа позволяет минимизировать погрешности количественной оценки фракционного белкового состава проб. Погрешности в определении альбуминов с использованием разработанной

методики не превышают 4%; максимальные погрешности в оценке глобулинов колеблются от 3 до 9%.

Полученные результаты подтверждают возможность применения и правильность предложенного подхода для оценки фракционного белкового состава жидкостей с использованием спектрофотометрического метода.

Список литературы

1. Назаренко Г.И., Кишкун А.А. Клиническая оценка результатов лабораторных исследований. М.: Медицина. 2006. 554 с.
2. Любина А.Я., Иличева Л.П., Катасонова Т.В., Петросова С.А. Клинические лабораторные исследования. М.: Медицина. 1984. 288 с.
3. Альтшулер Б.Ю. Раков С.С., Ткачев Г.А. Методические аспекты лабораторного определения низких концентраций белка в биологических жидкостях // Вопр. мед. химии. 2001. №4. С.76-78.
4. Инюткина Н.В., Шатохина И.С. Определение протеинурии: какой метод выбрать? // Справочник заведующего КДЛ: научно-практический журнал для заведующих клинико-диагностической лабораторией. 2015. №4. 33 с.
5. Ким Ю.В., Шибанов А.Н. Методы определения концентрации белка в моче // Лабораторная медицина. 2005. №7. С. 59-64.
6. Щетникович К.А., Ованесов Е.Н., Овчинников И.М. Определение общего белка в моче – возможности, особенности и приборная часть // Клиническая лаборатория. 2007. №4. с.18-25.
7. Ларичева Е.С., Андреев Ю.Н., Козлов А.В. Способен ли метод определения белка в моче пирогалловым красным претендовать на роль основного // Лабораторная диагностика. 2009. №1. С.24-32.
8. Ким Ю.В., Шибанов А.Н. Пирогалловый метод определения белка в моче (обзор литературы) // Клиническая лабораторная диагностика. 2004. № 10. с. 76-79.
9. Dube J., Girouard J., Leclerc P., Douville P. Problems with the estimation of urine protein by automated assays // J. Clin. Biochem. 2005. V. 38. №5. P.479.
10. Watanabe N., Kamei S., Ohkubo A. et al. Urinary protein as measured with a pyrogallol red-molybdate complex manually and in a Hitachi 726 automated analyzer // Clin. Chem. 1986.V. 32. P.1551.
11. Анисимович П.В., Починок Т.Б., Токарева Е.В. Спектрофотометрическое определение белков в биологических жидкостях // ЖАХ. 2017. Т.72. №12. С.1069-1077.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ КОБАЛЬТА ТЕХНОГЕННЫМ ОТХОДОМ

Баян Е.М.¹, Горбунова М.О.^{1,2}, Палий И.А.¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: paliyirina98@mail.ru

Ключевые слова: отход, очистка сточных вод, кобальт.

Проблема обеспечения качества пресной воды с каждым годом становится все более актуальной. Основными загрязнителями водных ресурсов являются сточные воды промышленных предприятий, содержащие в том числе и ионы металлов. Соединения кобальта являются одними из опасных веществ для человека и живых организмов. Они токсичны, обладают кумулятивными и канцерогенными свойствами. В водоемы соединения кобальта поступают со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов.

Целью данной работы было исследование возможности очистки водных растворов от ионов Co^{2+} неорганическим реагентом, представляющим собой техногенный отход водоподготовки тепловых станций. Ранее этот реагент был успешно применен для извлечения таких катионов как Fe^{3+} , Al^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} и др. [1-4].

Исследования проводили на водных растворах хлорида кобальта с исходными концентрациями ионов металла 100, 250 и 500 мг/л. Реагент предварительно высушивали, измельчали и для исследования использовали фракцию отхода производства с размером зерна 0,25–0,5 мм. В конические колбы объемом 250 мл отбирали 100 мл модельного раствора, прибавляли навеску отхода и в течение фиксированного времени содержимое перемешивали при 25 °С на мешалке Poland Universal Shaker Type 327. Затем отделяли раствор от твердой фракции. Концентрацию Co^{2+} в полученном растворе определяли комплексонометрическим титрованием с ксиленоловым оранжевым [5].

Для оценки влияния различных факторов рассчитывали степень извлечения кобальта $\text{SI}(\text{Co}^{2+})$ как отношение разности исходной и остаточной концентраций Co^{2+} к исходной концентрации Co^{2+} в растворе.

Показано, что процесс извлечения Co^{2+} из раствора протекает достаточно быстро и завершается в течение 15 мин для растворов различной концентрации.

При исследовании зависимости $\text{SI}(\text{Co}^{2+})$ от массы отхода при перемешивании в течение 15 мин и температуре 25 °С установлено, что степень извлечения ионов Co^{2+} до уровня ПДК (0,1 мг/л по СанПин 2.1.4.1074-01. Питьевая вода) достигается при расходе реагента 11 г для

раствора с исходной концентрацией Co^{2+} 100 мг/л (см. рисунок). При повышении концентрации Co^{2+} в растворе до 250 и 500 мг/л расход реагента увеличивается до 25 и 55 г соответственно.

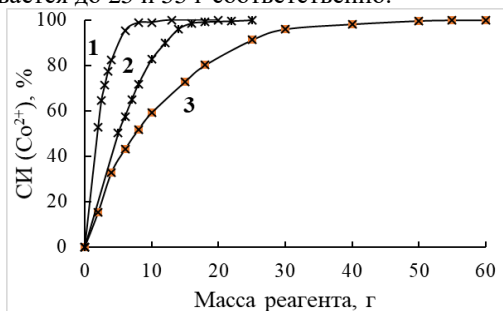


Рис. 1. Зависимость СИ(Co^{2+}) от массы введенного реагента для растворов с исходной концентрацией Co^{2+} : 1 - 100, 2 - 250 и 3 - 500 мг/л.

Таким образом, в результате исследования показано, что с использованием реагента, получаемого из техногенного отхода, можно очистить водные растворы от ионов Co^{2+} до уровня ПДК. Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности дальнейшего исследования данного способа очистки с учетом преимуществ применения в качестве сорбента дешевого и доступного отхода производства по сравнению с традиционными методами с использованием специальных сорбентов.

Список литературы

1. Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Баян Е.М. Глубокая очистка водных растворов от железа (III) карбонатсодержащим техногенным отходом // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 1. С. 83-86.
2. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Толстоброва Е.В. Очистка сточных вод от ионов алюминия техногенным карбонатсодержащим реагентом // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 50-55.
3. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Толстоброва Е.В. Очистка водных растворов от ионов свинца (II) техногенным карбонатсодержащим реагентом // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 10. С. 1511-1515.
4. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О. Взаимодействие карбонатсодержащего реагента с ионами тяжелых металлов в водных растворах // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1063-1067.
5. ГОСТ 10398-76. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. М.: Стандартинформ. 2008. 16 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ТРЕНИИ

Бойко Т.Г.¹, Бурькин И.В.², Бойко М.В.¹

¹Ростовский государственный университет путей сообщения,
Ростов-на-Дону,

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: mikle-1@list.ru, biv@sfedu.ru

Ключевые слова: ВЭЖХ; газовая хроматография; трение; диоктилсебагинат (ДОС).

Синтетические сложные эфиры широко используются как экологически чистые смазочные материалы [1]. Их неоспоримым преимуществом по сравнению с минеральными маслами являются постоянство физических свойств, воспроизводимый состав, низкая температура застывания, малая летучесть и хорошие смазывающие свойства.

При трении в сложноэфирных маслах на поверхностях трибосопряжения достаточно быстро образуются поверхностные пленки, обладающие высокими антифрикционными свойствами. Считается, что такие пленки появляются в результате конденсации продуктов окисления молекул смазочной среды кислородом воздуха и имеют полимерную природу [2]. В тоже время, в работе, посвященной изучению влияния окисления диоктилсебагината (ДОС) на его трибологические свойства [3], показано, что для заметного окисления ДОС требуются большие промежутки времени (от нескольких часов) и повышенные температуры (более 100° С).

Для того чтобы разрешить обнаруженные противоречия, нами методами высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) и газовой (ГХ) хроматографии изучены изменения, происходящие в смазочном материале на основе ДОС, при образовании поверхностных пленок при трении. Для этого хроматографированию подвергали образцы ДОС после проведения трибологических испытаний в течение 1, 5, 10, 30 мин и 1, 2, 5 часов.

Методом ВЭЖХ установлено, что в образцах после испытаний появляется хроматографический пик со временем удерживания 7,2 мин. (см. рисунок). При этом интенсивность данного пика возрастает с увеличением продолжительности трибологических испытаний.

При исследовании методом ГХ отличий между исходным ДОС и образцами отработанных смазочных материалов не обнаружено. Следовательно, низкомолекулярных или более летучих веществ, образование которых можно было ожидать при окислении смазки, при

трении не образуется. Компонент со временем удерживания 7,2 мин, обнаруженный методом ВЭЖХ, методом ГХ-МС зафиксировать не удалось. Что позволяет сделать предположение о его нелетучести.

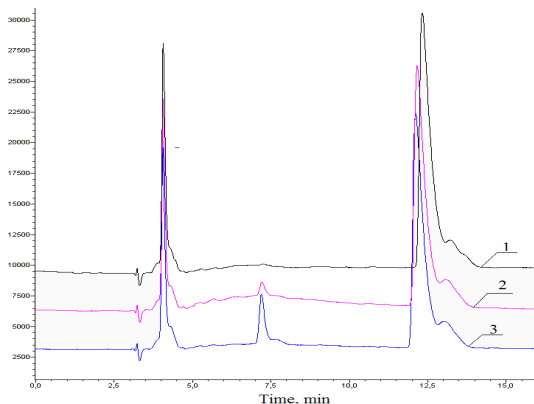


Рис. ВЭЖХ хроматограммы образцов: 1 - исходного ДОС, 2 - ДОС после 5 минут трения, 3 - ДОС после 5 часов трения.

При помощи методов ВЭЖХ и ГХ-МС показано, что при трении в среде ДОС продуктов окисления не образуется, поэтому влияние на процесс формирования антифрикционной пленки такие вещества оказывать не могут, и гипотеза, выдвинутая в работе [2], требует дальнейшего уточнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №18-19-00292).

Авторы выражают благодарность к.х.н. Андрееву Ю.А. за помощь в проведении исследования образцов методом ГХ-МС.

Список литературы

1. Mannekote J.K., Kailas S.V., Venkatesh K. Environmentally friendly functional fluids from renewable and sustainable sources // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 81. P.1787–1801.
2. Naidu S.K., Klaus E.E., Duda J.L. Evaluation of liquid phase oxidation products of ester and mineral oil lubricant // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1984. V. 23. P. 613–619.
3. Wu Y., Li W., Wang X. The influence of oxidation on the tribological performance of diester lubricant // *Lubrication Science*. 2014. V. 26. P. 55–65.

ВЫБОР МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Величко А.Н.¹, Тупогуз А.В.², Горбунова М.О.^{1,2}, Иванова Л.Н.²

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: velichko@sfedu.ru

Ключевые слова: хлориды, определение, мониторинг, колориметрия.

Мониторинг – это система контроля, оценки и прогноза качества окружающей природной среды, включающая наблюдения за воздействием на нее человека. Сущность данного процесса состоит в обнаружении негативных экологических составляющих, позволяющих сформулировать быструю и точную оценку состояния окружающей среды. В связи с этим к используемым в мониторинговых исследованиях методикам применяются жесткие требования, среди которых, в первую очередь, следует отметить воспроизводимость, точность, доступность и экспрессность.

Содержание хлоридов является нормируемым показателем в анализе качества вод. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация хлоридов (ПДК) составляет 300 мг/л, для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения – 350 мг/л [1]. Для определения используют титриметрические методы Мора и Фольгарда с использованием дорогостоящего нитрата серебра [1]. Учитывая, что в ходе ежегодных мониторинговых исследований анализу подвергается достаточно большое количество проб, необходимость поиска новых экономичных методов является актуальной задачей. Перспективными в этом направлении являются методы с использованием готовых индикаторных форм в виде таблеток, пленок, порошков, бумажных полос, использование которых позволяет экспрессно проводить не только тестовый контроль, но и количественное определение [2-8].

Настоящая работа посвящена сравнению аналитических характеристик титриметрических и экстракционно-цветометрических методик определения хлоридов с использованием реактивных индикаторных бумаг (РИБ). Для определения хлоридов с РИБ использовали легкодоступную реакционную систему [6] (см. рисунок), в которой проводили окисление хлорид-ионов перекисью водорода [9] или перманганатом калия [10] в сернокислой среде с одновременным извлечением образующегося хлора потоком воздуха и его взаимодействием с РИБ. В качестве аналитического сигнала использовали цветовые координаты, описывающие реакционную зону РИБ в системе RGB. Для регистрации координат использовали офисный сканер и программное обеспечение Adobe PhotoShop. РИБ

готовили в лабораторных условиях импрегнацией целлюлозных носителей
 1) смесью иодида тетраметиламмония и крахмала - РИБ ТМАИ [9] и
 2) метиловым оранжевым - РИБ МО [10].

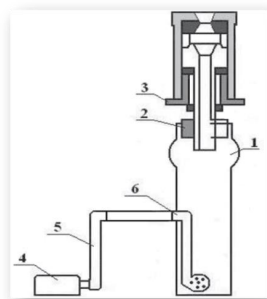


Схема реакционной установки

- 1 – стеклянный сосуд;
- 2 – резиновая пробка;
- 3 – индикаторное устройство;
- 4 – микрокомпрессор;
- 5 – полимерный шланг;
- 6 – барботер.

Исследование проводили на пробах воды р.Дон, отобранных в г.Ростов-на-Дону. Результаты определения хлоридов представлены в таблице 1 и свидетельствуют о хорошей сходимости выбранных методик ($F_{эксп} < 6,39$).

Таблица 1. Сравнительная характеристика методик определения хлоридов ($n = 5$; $P = 0,95$; $F_{теор} = 6,39$; $t = 2,78$).

Параметр	Титриметрия		Цветометрия	
	Метод Мора	Метод Фольгарда	РИБ МО	РИБ ТМАИ
$\bar{X} \pm \delta$, мг/л	175±4	161±10	165±7	159±14
Δ , %	2,3	6,2	4,2	8,8
S_r , %	1,8	4,9	3,3	7,0
$F_{эксп}$	6,0		4,0	
	5,2			
Время единичного определения, мин	10	10	20	20
Предварительная подготовка	Стандартизация растворов		Построение градуировочного графика	
Расход нитрата серебра на 100 определений, г	9	13,5	-	-

Сравнение между собой титриметрических методик показывает, что метод Мора по аналитическим характеристикам предпочтительнее метода Фольгарда. Кроме того, при проведении аргентометрического титрования меньше расходуется нитрата серебра.

Из экстракционно-цветометрических методик лучшие характеристики имеет методика с использованием РИБ МО. Кроме того, следует отметить,

что при использовании этой методики значительно сокращаются расходы на реактивы. Учитывая полученные аналитические характеристики и высокую экономичность экстракционно-цветометрическая методика с РИБ МО может быть рекомендована к использованию в гидрохимическом анализе для мониторинговых исследований.

Список литературы

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1/Под ред. Л.В.Боевой.-Ростов-на-Дону, «НОК». 2009.1044с.
2. Горбунова М.О., Баян Е.М., Могучих Е.А. Экспресс-диагностика экологического состояния водоемов // В сборнике: Вопросы сохранения биоразнообразия водных объектов материалы Международной научной конференции. Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства (ФГБНУ «АзНИИРХ»). 2015. С. 80-84.
3. Князева Т.В., Горбунова М.О., Черная Г.О. Определение меди в напитках // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2000. № 2-3. С. 90-92.
4. Горбунова М.О., Баян Е.М., Войцеховская Е.В. Глюкотест для контроля качества продовольственного сырья и пищевых продуктов // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1224-1228.
5. Горбунова М.О., Жихарева Н.Н. Тест-метод полуколичественного определения хлора в воде с предварительным извлечением потоком воздуха // Вода: химия и экология. 2010. № 2. С. 33-37.
6. Горбунова М.О., Никулина Н.Л. Тест-метод определения микроколичеств ртути в пищевых продуктах // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 1997. № 2-3 (237-238). С. 75-77.
7. Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э. Индикаторный порошок с использованием метилового оранжевого для визуальнотестового определения свободного хлора в воде // Вода: химия и экология. 2014. № 3 (69). С. 84-88.
8. Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furlotov A.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G. Determination of iodide based on dynamic gas extraction and colorimetric detection by paper modified with silver triangular nanoplates // Microchemical Journal. 2019. V. 145. P. 729-736.
9. Горбунова М.О., Абакумова Ю.В. Тест-метод полуколичественного определения хлоридов в воде с использованием газовой экстракции хлора // Вода: химия и экология. 2012. №3. С. 95-99.
10. Gorbunova M.O., Bayan E.M. A novel paper-based sensor for determination of halogens and halides by dynamic gas extraction // Talanta. 2019. V. 199. P. 513–521.

ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИОКСИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

Воронина Ю.А.

*Майкопский государственный технологический университет, Майкоп,
e-mail: vorona18y@yandex.ru*

Ключевые слова: очистка воды, коагуляция, электрокоагуляция, кинетика коагуляции, коагулянты

Проблема чистой воды является глобальной современной проблемой. Практически все поверхностные источники воды содержат продукты сброса технологических, сельскохозяйственных и коммунальных вод с высокой концентрацией органических соединений, поверхностно-активных веществ, тяжелых металлов и неорганических солей, кислот и оснований, пестицидов, патогенных микроорганизмов, продуктов разложения биомассы. В то же время объемы потребления воды с каждым годом возрастают [1-3]. Это вынуждает изыскивать эффективные скоростные методы водоочистки.

Используемые в современной практике коагуляционные и смешанные способы химической водоочистки связаны с добавлением в воду значительных количеств коагулянтов и флокулянтов, сопровождаются интенсивными воздействиями ультрафиолетового, ультразвукового и магнитных полей. В связи с этим их применение ограничено. Применение электрокоагуляции позволяет значительно сократить время достижения осветляющего эффекта, снизить в разы оптимальные дозы коагулянта, а в сочетании с модификацией коагулирующей смеси добиться количественного устранения практически всех загрязняющих веществ [4-7].

В настоящей работе на основе изучения оптических, электрохимических, микробиологических показателей с учетом классических химических проб доказана эффективность электрохимической очистки вод природных поверхностных водоемов от токсичных ЗВ. Разрабатываются новые полимерные композиции для усиления коагулирующего действия полиоксихлорида алюминия (ОХА) в широком диапазоне электрохимических воздействий на исследуемые системы [8-10].

При анодной поляризации переходных металлов образование продуктов электрохимического процесса инициируется образованием поверхностного адсорбционного комплекса с участием специфически адсорбирующихся компонентов раствора, вследствие чего происходит образование мицеллы [11,12]. В зависимости от способности данных компонентов, выступающих в роли лигандов, к ионизации возникают

различные варианты соотношений скоростей элементарных стадий и всего анодного процесса в целом. Создание адсорбционно-электрохимического комплекса с ионами металла, образовавшимися в результате анодной реакции, в качестве комплексообразователя, способствует снижению эффективной толщины двойного электрического слоя мицеллы и снижению агрегативной устойчивости системы [1,9].

Список литературы

1. Попова А.А., Беданок Р.А. Кинетические закономерности электрокоагуляции природных вод // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия: Естественно-математические и технические науки. 2018. Вып. 2 (221). С. 39-46.
2. Попова А.А., Попова Т.Б. Кинетические закономерности процесса осветления воды в присутствии коагулянтов//В сб.: Повышение эффективности и экологическое использование ресурсов сельскохозяйственного производства. 2016. С. 165.
3. Попова А.А., Попова Т.Б. Исследование коагуляции ГСА с компонентами поверхностных природных вод//В сб.: Повышение эффективности и экологическое использование ресурсов сельскохозяйственного производства. 2016. С. 166.
4. Попова А.А. Кинетика коагуляционных процессов// В сб.:XXXV Неделя науки МГТУ Министерство образования и науки РФ, Майкопский государственный технологический университет. 2017. С. 200-202.
5. Беданок Р.А., Попова А.А. Электрокоагуляция в присутствии полиоксихлорида албмина, модифицированного полимерными композиционными материалами // В сб.: XXXVI Неделя науки МГТУ. 2018. С. 176-178.
6. Беданок Р.А., Попова А.А. О возможности применения электрокоагуляции в очистке природных поверхностных вод // В кн.: Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии Международная научно-практ. конференция, посв. 110-летию акад. В.С. Алиева. 2018. С. 15-16.
7. Беданок Р.А., Попова А.А. Электрокоагуляционная очистка природных вод новыми коагуляционными композициями // В кн.: Актуальные проблемы современной химии. 2019. С. 270.
8. Попова А.А., Беданок Р.А. Кинетические закономерности электрокоагуляции при очистке природных вод в присутствии гуминовых веществ // В кн.: Гуминовые вещества в биосфере Материалы VII Всерос. научной конф. с межд. участием, посв. 90-летию проф. Д.С. Орлова и III Межд. научной школы. 2018. С. 101-102.

9. Попова А.А., Беданок Р.А. Расчет кривых электрокоагуляционной очистки природных вод // В сб.: XXXVII Неделя науки МГТУ Материалы конференций. 2019. С. 302-304.

10. Попова А.А., Беданок Р.А., Биданикьо Х.М. Способ электрохимической очистки вод бытового, питьевого и промышленного назначения // Патент на изобретение RU 2687416 С1. 2019.

11. Попова А.А., Попова Т.Б. Физическая химия. С-Пб: Лань. 2015. 496 с.

12. Попова А.А. Влияние комплексообразования на анодное поведение переходных металлов. Ч. II // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2007. № 6 (142). С. 41-44.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БРОМИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТРЕУГОЛЬНЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ СЕРЕБРА

Гаршина М.С.¹, Яценко Ю.А.², Горбунова М.О.^{1,2}, Апяри В.В.³

¹*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,*

²*Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,*

³*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

e-mail: m_garshina@inbox.ru

Ключевые слова: бромиды, цифровая колориметрия, газовая экстракция.

Бромиды в объектах окружающей среды обычно сопутствуют хлоридам, но в значительно более низких концентрациях. Описанные в литературе методы определения бромидов многообразны, но определение микроколичеств бромидов на фоне макроколичеств хлоридов остается актуальной аналитической задачей.

Одним из современных направлений аналитической химии является разработка методов с применением твердофазных реагентов в виде таблеток, пленок, порошков, бумажных полос [1-5]. При взаимодействии аналита с реагентом происходит изменение его окраски, которое может быть вызвано образованием окрашенного соединения [6], обесцвечиванием красителя [7-8], изменением спектральных свойств наночастиц [9-10]. Таким образом, твердофазные аналитические реагенты выступают в роли хемосенсоров. Они могут быть использованы в полевых условиях и позволяют быстро проводить не только тестовый контроль, но и количественное определение. Для этой цели регистрируется изменение окраски сенсора в зависимости от концентрации аналита [8].

В настоящей работе изучена возможность определения бромидов с использованием газовой экстракции брома и индикаторной бумаги, модифицированной треугольными нанопластинками серебра (РИБ ТНП), которую готовили по методике, описанной ранее [10]. В работе использовали реакционную установку [6-8], в которой протекает реакция окисления бромид-ионов, извлечение образовавшегося брома потоком воздуха и его взаимодействие с серебром, входящим в состав РИБ ТНП, закрепленной в индикаторное устройство реакционной системы (рис. 1). При этом интенсивность обесцвечивания сине-фиолетовой окраски РИБ пропорциональна концентрации бромидов в растворе (рис. 2). В качестве окислителя выбран дихромат калия, использование которого позволяет избирательно окислять бромиды в присутствии хлоридов. Подобраны

оптимальные условия определения: кислотность, скорость подачи воздуха, время газовой экстракции.



Рис.1. Реакционная установка

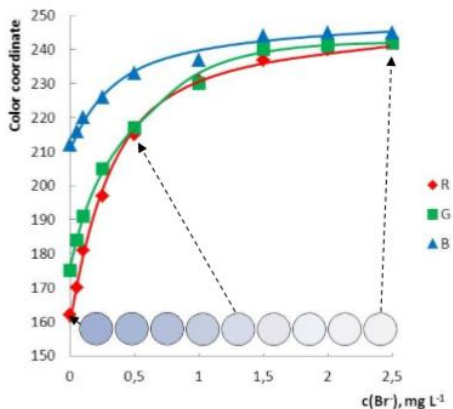


Рис.2. Градуировочные графики

На модельных растворах отработана методика количественного определения бромидов. Регистрацию окраски цветовой шкалы (рис. 2) проводили путем сканирования реакционной зоны РИБ ТНП и определения координат цвета в системе RGB с использованием программного обеспечения для обработки изображений. Установлено, что зависимости цветковых координат R, G и B от концентрации бромид-ионов адекватно описываются экспоненциальными уравнениями первого порядка вида $y=y_0+A(1-\exp(-ct))$. Для выбора наиболее чувствительной координаты цвета рассчитывали отношение A/t , где A и t – параметры экспоненциального уравнения, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Параметры экспоненциальных уравнений координат цвета

параметры	R	G	B
Y_0	162.9 ± 1.1	177.5 ± 1.5	213.4 ± 1.1
A	77.7 ± 1.4	64.4 ± 1.9	31.8 ± 1.4
t	0.45 ± 0.02	0.50 ± 0.05	0.55 ± 0.08
A/t	172.7	128.8	58.8
R^2	0.998	0.993	0.985

Максимальное значение отношения A/t соответствует красной координате R, что характеризует её как наиболее чувствительную, а, следовательно, и наиболее перспективную в качестве аналитического сигнала при определении бромидов по предлагаемой методике.

Для разработанной методики рассчитаны аналитические характеристики, показана возможность раздельного определения хлоридов и бромидов при совместном присутствии из одной пробы.

Список литературы

1. M.I.G.S. Almeida, B.M. Jayawardane, S.D. Kolev, I.D. McKelvie. Developments of microfluidic paper-based analytical devices (μ PADs) for water analysis: A review // *Talanta*. 2018. V. 177. P. 176–190.
2. Горбунова М.О., Баян Е.М., Войциховская Е.В. Глюкотест для контроля качества продовольственного сырья и пищевых продуктов // *Журнал аналитической химии*. 2010. Т. 65. № 11. С. 1224-1228.
3. Князева Т.В., Горбунова М.О., Черная Г.О. Определение меди в напитках // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2000. № 2-3 (255-256). С. 90-92.
4. Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э. Индикаторный порошок использованием метилового оранжевого для визуально тестового определения свободного хлора в воде // *Вода: химия и экология*. 2014. № 3 (69). С. 84-88.
5. Горбунова М.О., Баян Е.М., Могучих Е.А. Экспресс-диагностика экологического состояния водоемов // В сб.: *Вопросы сохранения биоразнообразия водных объектов материалы Международной научной конференции. Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства (ФГБНУ «АзНИИРХ»)*. 2015. С.80-84.
6. Горбунова М.О., Жихарева И.Н. Тест-метод определения активного хлора в питьевой воде // *ЖАХ*. 2003. Т. 58. № 7. С. 741.
7. Горбунова М.О., Абакумова Ю.В. Тест-метод полуколичественного определения хлоридов в воде с использованием газовой экстракции хлора // *Вода: химия и экология*. 2012. № 3 (45). С. 95-99.
8. Gorbunova M.O., Bayan E.M. A novel paper-based sensor for determination of halogens and halides by dynamic gas extraction // *Talanta*. 2019. V. 199. P. 513–521.
9. Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furlotov A.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G. Determination of iodide based on dynamic gas extraction and colorimetric detection by paper modified with silver triangular nanoplates // *Microchemical Journal*. 2019. V. 145. P. 729-736.
10. Апяри В.В., Фурлетов А.А., Гаршев А.В., Волков П.А., Горбунова М.О., Шевченко А.В. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для целей химического анализа // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2017. Т. 58. № 4. С. 170–177.

НЕГАТИВНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ПРИ ОБРАЩЕНИИ С ОТХОДАМИ НА ТЕРРИТОРИИ РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Долгов Д.С.¹, Репинская А.А.¹, Озерянская В.В.¹

¹*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: mad.perisher@ya.ru*

Ключевые слова: отходы, полигон, загрязнение почв, расчёт ущерба.

Отходы производства и потребления – это вещества или предметы, образовавшиеся в процессе производства, выполнения работ, оказания услуг или в процессе потребления, которые удаляются, предназначены для удаления или подлежат удалению [1].

Типовая схема движения отходов включает несколько этапов [1]:

- сбор отходов посредством накопления отходов на специально оборудованных площадках временного накопления с последующей передачей их оператору по обращению с отходами;
- транспортирование отходов оператором по обращению с отходами к местам размещения отходов;
- утилизация, обезвреживание или захоронение отходов.

Нами была изучена документация о состоянии объектов размещения отходов (полигонов твёрдых отходов) на территории Ростовской области и проведён её анализ, на основании которого были сделаны выводы о том, что на полигонах, в нарушение природоохранного законодательства [2–4], часто отсутствуют ограждения территории полигонов, переносные сетчатые ограждения (щиты) в зонах разгрузки, дренажные системы, контрольно-дезинфицирующие установки на выездах из полигонов, системы сбора поверхностного стока с локальными очистными сооружениями. Кроме того, на полигонах твёрдых отходов нередко фиксируется тление и возгорание отходов. Только два объекта размещения отходов на территории Ростовской области оборудованы сортировочными линиями.

Перечисленные факторы приводят к загрязнению почвы, атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, уничтожению растений [5]. Ввиду несоблюдения санитарно-эпидемиологических правил и нормативов, в том числе за счёт отсутствия ограждений, увеличивается вероятность распространения инфекций и заболеваний животными и насекомыми [3].

Следует также отметить тот факт, что большинство объектов размещения отходов на территории Ростовской области были введены в эксплуатацию в 1970-е и 1980-е годы и уже практически исчерпали свой ресурс.

Таким образом, в настоящее время в области обращения с отходами основными проблемами являются:

- ежегодное увеличение объёма образуемых отходов;
- большинство полигонов – объектов для хранения и утилизации отходов переполнены или находятся на пределе своих мощностей, а также организованы в нарушение действующих требований;
- фактором, который может способствовать появлению несанкционированных свалок, является незаконное, неправильное, халатное отношение к транспортированию отходов;
- низкий уровень экологического самосознания населения;
- отсутствие условий для перехода от захоронения к переработке отходов производства и потребления.

Решение указанных проблем даст положительные результаты в области обращения с отходами, начиная от минимизации вреда, наносимого окружающей среде отходами, и заканчивая ростом экономики, развитию современных производственных комплексов.

С целью формирования комплексной системы управления отходами и вторичными материальными ресурсами, на территории Ростовской области осуществляется строительство, планируется введение в эксплуатацию восьми межмуниципальных экологических отходоперерабатывающих комплексов (МЭОК) [4]. Каждый МЭОК включает в себя ряд муниципальных образований и обслуживается собственным региональным оператором. Региональные операторы занимаются и ликвидацией несанкционированных свалок.

Кроме того, согласно положениям Распоряжения правительства Российской Федерации от 25 июля 2017 года №1589-р «Об утверждении перечня видов отходов производства и потребления, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается» на текущий момент 109 видов отходов запрещены к захоронению.

Вред, нанесённый окружающей среде при обращении с отходами, можно оценить в стоимостном исчислении. В случаях, когда размещение отходов осуществляется в несанкционированных местах, ущерб, нанесённый почвам, рассчитывается в соответствии с [6].

На территории Сальского района Ростовской области, в степной зоне, на землях населённых пунктов, были обнаружены три котлована, заполненные жидкими отходами. Нами была выполнена оценка загрязнения почв в местах расположения данных котлованов.

Расчёт размера вреда, возникшего в результате загрязнения почв при поступлении в почву загрязняющих веществ, приведшему к несоблюдению нормативов качества окружающей среды для почв, включая нормативы предельно (ориентировочно) допустимых концентраций загрязняющих веществ в почвах, осуществляется по формуле [6]:

$$УЩ_{загр} = CЗ \cdot S \cdot K_r \cdot K_{исп} \cdot T_x, \quad (1)$$

где:

$CЗ$ – степень загрязнения;

S – площадь участка, на котором обнаружена порча почв, м²;

K_r – показатель, учитывающий глубину загрязнения, порчи почв при перекрытии её поверхности искусственными покрытиями и (или) объектами (в том числе линейными); при глубине загрязнения или порчи почв до 0,2 м $K_r = 1$;

$K_{исп}$ – показатель, учитывающий категорию земель и вид разрешённого использования земельного участка; для земель населённых пунктов $K_{исп} = 1$;

T_x – такса для исчисления размера вреда, причинённого почвам как объекту окружающей среды, учитывающая тип природной зоны; для степной зоны $T_x = 600$ руб./м².

Степень загрязнения $CЗ$ зависит от соотношения фактического содержания i -го загрязняющего вещества в почве к нормативу качества окружающей среды для почв. Соотношение фактического содержания i -го загрязняющего вещества в почве к нормативу качества окружающей среды для почв определяется по формуле [6]:

$$C = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{X_n} \quad (2)$$

где:

X_i – фактическое содержание i -го загрязняющего вещества в почве, мг/кг;

X_n – норматив качества окружающей среды для почв, мг/кг.

В местах расположения котлованов, заполненных жидкими отходами, нами были отобраны пробы почв на глубине до 0,15 м методом конверта, каждая из проб является объединённой из пяти точечных. Анализ указанных проб почв был выполнен аккредитованной лабораторией. Полученные результаты определения содержания загрязняющих веществ в отобранных пробах почвы по сравнению с фоновыми значениями показали следующее.

Среднее фактическое содержание азота нитратного в котловане №1 составляет 8,8 мг/кг при фоновом значении 6 мг/кг. Отсюда соотношение фактического содержания азота нитратного в почве к фону по формуле (2) составляет $C_{азот} = 8,8/6 = 1,47$. При значении $C < 5$ принимаем $CЗ = 1,5$ [6].

Среднее фактическое содержание азота нитратного в котловане №2 составляет 7,75 мг/кг при фоновом значении 6 мг/кг. Отсюда соотношение фактического содержания азота нитратного в почве к фону по формуле (2) составляет $C_{азот} = 7,75/6 = 1,29$. При значении $C < 5$ принимаем $CЗ = 1,5$ [6].

Среднее фактическое содержание азота нитратного в котловане №3 составляет 8,9 мг/кг при фоновом значении 6 мг/кг. Среднее фактическое содержание нефтепродуктов в котловане №3 составило 521,5 мг/кг при фоновом значении 74 мг/кг. Отсюда соотношение фактического содержания азота нитратного и нефтепродуктов в почве к фону по формуле (2) составляет $C = 8,9/6 + 521,5/74 = 8,53$. При значении C в интервале от 5 до 10 принимаем $C3 = 2$ [6].

Площади котлованов S составляют, м²: №1 – 2143; №2 – 165; №3 – 1034.

Таким образом, стоимостный размер вреда, возникшего в результате загрязнения почв при поступлении в почву загрязняющих веществ, рассчитанный по формуле (1), составляет:

$$\text{котлован №1} - УЩ_{загр} = 1,5 \cdot 2143 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 600 = 1928700 \text{ руб.};$$

$$\text{котлован №2} - УЩ_{загр} = 1,5 \cdot 165 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 600 = 148500 \text{ руб.};$$

$$\text{котлован №3} - УЩ_{загр} = 2 \cdot 1034 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 600 = 1240800 \text{ руб.}$$

Отсюда суммарный вред почвам, причинённый в результате загрязнения при поступлении в почву загрязняющих веществ из всех трёх котлованов с жидкими отходами, в стоимостном исчислении составляет:

$$1928700 + 148500 + 1240800 = 3318000 \text{ руб.}$$

Возмещение указанного ущерба является возможным только при установлении виновного лица [2, 6].

Список литературы

1. Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998 №89-ФЗ.
2. Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 №7-ФЗ.
3. СанПиН 2.1.7.1038-01 Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов.
4. СП 320.1325800.2017 Полигоны для твёрдых коммунальных отходов. Проектирование, эксплуатация и рекультивация.
5. Озерянская В.В., Лазуренко Р.Р., Басилаиа М.А., Богданова И.В. Физико-химические процессы в атмосфере и гидросфере. Ростов-на-Дону: Изд. центр ДГТУ. 2018. 69 с.
6. Методика исчисления размера вреда, причинённого почвам как объекту охраны окружающей среды, утверждённая Приказом Минприроды России от 08.07.2010 г. №238.

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ГОРЯЩИХ ПОРОДНЫХ ОТВАЛОВ НА АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ

Достовалова Д.А.^{1,2}, Подгородецкий Н.С.¹

¹Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Макеевка,

²Макеевский научно-исследовательский институт по безопасности работ
в горной промышленности, Макеевка,
e-mail: dasha.dostovalova1997@mail.ru

Ключевые слова: температурная съемка, ИК-спектроскопия, газификация

В научной работе представлены результаты мониторинга теплового состояния действующего шахтного отвала горных пород. Идентифицирован состав образцов шахтной породы с использованием метода молекулярной спектроскопии. Предложена технология утилизации породного отвала.

Цель и задача исследования состоит в минимизации последствий воздействия подземной добычи угля на атмосферный воздух с учетом анализа источников поступления загрязняющих веществ.

Объектом исследования является шахта им. М.И. Калинина находящаяся на территории г. Донецка, ДНР.

Мониторинг теплового состояния действующего отвала горных пород шахты, а также сравнительный анализ с данными о температурной съемке за 2012 год показал, что количество очагов горения на отвале горных пород за временной промежуток с сентября 2012 года по сентябрь 2019 года не изменилось. В некоторых точках очагов горения наблюдается увеличение температуры, с максимальной температурой 154 °С. Отвал горных пород, в настоящее время, является горящим, а мероприятия по тушению, проводимые шахтой эффективны не на всей поверхности породного отвала [1].

Лабораторные исследования горных пород шахты производились методом ИК-спектроскопии с использованием спектрофотометра.

Отбор проб горных пород шахты производился в соответствии с ДСТУ ISO 10381-1–10381-4:2004.

Данные спектрального анализа свидетельствуют о высокой степени минерализации перегоревшей породы, что подтверждается смещением полос поглощения оксидов.

На рисунках 1 и 2 представлены ИК-спектры образцов свежееотсыпанной и перегоревшей породы, записанные в ходе эксперимента.

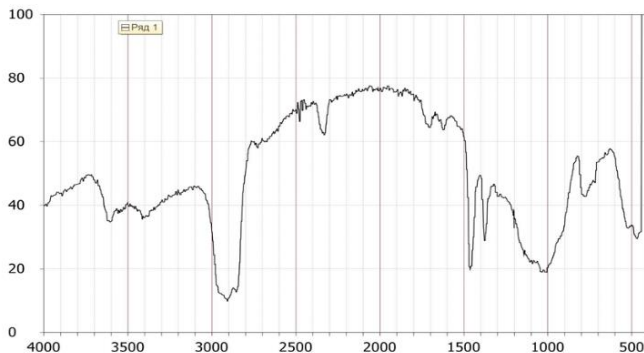


Рис. 1. Спектр образца свежесыпанной породы шахты

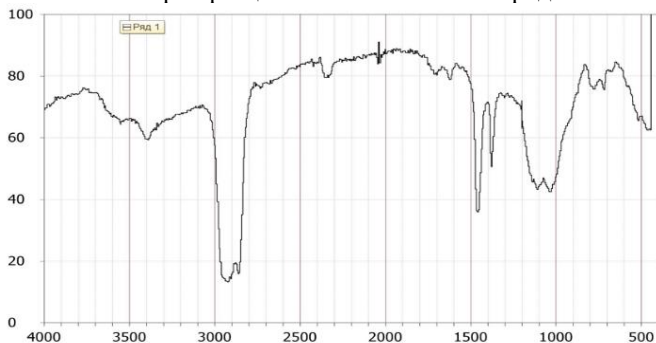


Рис. 2. Спектр образца перегоревшей породы шахты

Результаты идентификации исследуемых образцов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Результаты идентификации породы

Соединение	Волновое число, см ⁻¹ (μкм)	
	свежесыпанная порода	перегоревшая порода
H ₂ O	1750-1600	1750-1600
SiO	1500-1000	1500-1000
SiCO ₃	1100-1000	
Чистый α кварц	800-750	
Al ₂ O ₃	750-550	
Каолиниты		1100-1000
Fe ₂ O ₃		800-750
SiO ₂		750-550

На основании результатов мониторинга теплового состояния и идентификации состава образцов шахтной породы предлагается технология утилизации породного отвала методом газификации с получением тепловой энергии [2, 3].

Процесс газификации породных отвалов возможен при условии их предварительного насыщения горючими отходами нефтехимического производства (отработанные масла, мазут, битум, гудрон, смолы, сырая нефть и др.) [3].

На стадии подготовительных работ в кровле и по периметру породного отвала бурятся скважины глубиной 5 – 10 м для нагнетания нефтехимических отходов с температурой 150 – 200 °С из расчета 2 – 3 л на 1 м³ породы (рисунок 3). После обустройства скважин поверхность породного отвала покрывается газонепроницаемым термопрочным быстротвердеющим материалом, который образует после затвердения герметичный панцирь. Далее создается гидроизоляционный подстилающий слой в основании породного отвала. На подготовительной стадии работ производится обжиг породы в нижней части породного отвала с использованием перфорированных горизонтальных горелок для повышения механической прочности подстилающего слоя [3].

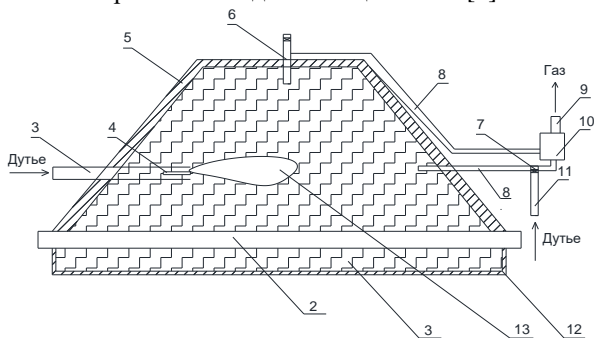


Рис. 3. Технологическая схема газификации породного отвала шахты им. М.И. Калинина ГП «Макеевуголь»:

1- кусковая масса угольно-породного отвала; 2- теплогенерирующая обсадная труба; 3- горизонтальная нагнетательная труба (скважина); 4- газовоздушная горелка; 5- герметизирующей покров породного отвала; 6- вертикальная труба (скважина) для насыщения породного отвала жидкими продуктами и отвода газа; 7-переключатель; 8-отводная газовая труба; 9- водопровод; 10-газоочистительная установка; 11-подпиточная дутьевая труба; 12-гидроизоляционный подстилающий слой; 13-зона газификации (огневой забой)

В скважине размещают газоотводящую горелку, розжигом которой образуют зону горения (газификации) с температурой порядка 1000 – 1300 °С. Образовавшуюся в процессе газификации газовую смесь отсасывают вакуум-насосом, отводят для очистки в газоочистительную установку и далее подают потребителю по газопроводу. Часть генераторного газа возвращают, при необходимости, через переключатель и газовую трубу в породный массив для интенсификации процесса газификации [3].

Выводы. На основании результатов мониторинга теплового состояния и идентификации состава образцов шахтной породы предложена технология утилизации породного отвала методом газификации с получением тепловой энергии.

Список литературы

1. Достовалова Д.А., Подгородецкий Н.С. Мониторинг теплового состояния отвала горных пород шахты им. М. И. Калинина // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Инженерные системы и техногенная безопасность»: сб. науч. трудов. Макеевка: ДонНАСА. 2019. Вып. 2019. 5(139). С. 32-39.

2. Достовалова Д.А., Подгородецкий Н.С. Перспективные технологии утилизации горящих породных отвалов Донбасса // Научный журнал «Пожарная и техносферная безопасность» ГОУВПО «Академия гражданской защиты» МЧС ДНР. 2019. С 75-82.

3. Табаченко Н.Н. Современный подход к ликвидации шахтных породных отвалов [Текст] / Н.Н. Табаченко, Р.Е. Дычковский, В.С. Фальштынский, В.Г. Лозинский //Национальный горный университет.- Днепропетровск, 2011. - С. 7-8.

4. Зборщик М.П. Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений [Текст] / М.П. Зборщик, В.В. Осокин // ДонГТУ. - Донецк: 1996. -178 с.

5. Зборщик М.П., Осокин В.В. Природа опасных и экологически вредных проявлений в пиритсодержащих породах // Уголь Украины. 1998. № 5. С. 26–27.

6. Kachurin N.M., Vorobev S.A., Korchagina T.V., Sidorov R.V. Scientific and practical results of monitoring of anthropogenic influence on mining-industrial territories environment // Eurasian Mining. 2014. № 2. P. 44-48.

**ЭКСТРАКЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ В МОРСКИХ ВОДАХ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ БУМАГ,
ИМПРЕГНИРОВАННЫХ МЕТИЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ**

Игнатьева И.О.¹, Пухир Ю.Н.², Горбунова М.О.^{1,2}, Кулягинова М.С.²

¹*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,*

²*Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: ignatieva_i@mail.ru*

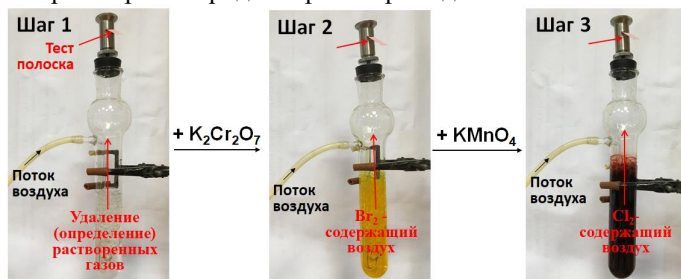
Ключевые слова: хлориды, бромиды, тесты, газовая экстракция.

Природные воды относятся к объектам анализа со сложной многокомпонентной матрицей, в которой содержатся различные группы однотипных компонентов, обладающих близкими свойствами [1-2]. Поэтому часто в характеристике качества вод используются интегральные показатели, такие как ХПК, фенольный индекс и т.п. В то же время важно и нужно знать показатели по отдельным однотипным веществам, и в этом случае определению предшествует длительная трудоемкая пробоподготовка, сочетающая в себе разделение аналитов и их концентрирование.

В настоящей работе на примере морских вод показана возможность раздельного определения хлоридов и бромидов из одной пробы методом экстракционной цветометрии с использованием реактивной индикаторной бумаги, импрегнированной метиловым оранжевым (РИБ МО). РИБ МО относится к индикаторным формам, в которых аналитический реагент адсорбционно закреплен на твердофазном носителе [3-7]. РИБ МО готовили по разработанной ранее методике [8-9]. Для проведения газовой экстракции использовали специальную реакционную установку [10-11]. С целью раздельного определения хлоридов и бромидов использовали схему избирательного последовательного окисления галогенид-ионов [9].

Пробу воды помещали в реакционную систему, подкисляли 2 мл концентрированной серной кислоты и дегазировали (см. рисунок, шаг 1). При необходимости во время дегазации может быть определен сероводород и сульфиды [7] или молекулярные хлор/бром [9]. Затем к дегазированной пробе добавляли 10 мл 0.2 М дихромата калия и проводили определение бромидов (шаг 2). В процессе выполнения этого шага бромиды удаляются из пробы в виде брома и не мешают определению хлоридов (шаг 3), для окисления которых к пробе (после выполнения шага 1 и 2) добавляется 10 мл 0.2 М перманганата калия. После проведения каждого шага РИБ извлекали из индикаторного устройства и заменяли на новую полосу. В реакционной зоне РИБ происходило обесцвечивание МО, интенсивность которого пропорциональна концентрации аналита.

Далее окраску РИБ регистрировали с использованием сканера и обрабатывали в программе AdobePhotoShop, которая позволяет определить координаты цвета в системе RGB. Для нахождения концентрации Cl^- и Br^- использовали градуировочные графики, предварительно построенные на модельных растворах хлорида натрия и бромиде калия.



Для проверки правильности полученных результатов во всех образцах проводили параллельное определение аналитов контрольными методами: концентрацию бромидов определяли фотометрическим методом с фуксином, а концентрацию хлоридов – аргентометрическим титрованием [1]. Методы сравнивали по критерию Фишера, правильность результатов проверяли методом «введено-найдено». Результаты, представленные в таблице 1, свидетельствуют о правильности и повторяемости предлагаемых методик, а также о сходимости с контрольными методами.

Таблица 1. Определение бромидов и хлоридов в морских водах ($n = 4$; $P = 0.95$; $F_{теор} = 9.28$; $t = 3.18$).

Объект		Введено	Найдено, мг/л				$F_{экс}$	Мера правильности (%)
			Цветометрия		Контрольный метод			
			$\bar{x} \pm \delta$	$S_r, \%$	$\bar{x} \pm \delta$	$S_r, \%$		
Модельный раствор	Br^-	50	48±4	5.2			96.0	
	Cl^-	10000	10256±298	1.9			102.6	
Азовское море (Таганрог)	Br^-	-	17.0±1.6	5.7	17.6±1.8	6.4	2.10	96.6
	Cl^-	-	9986±217	1.4	9806±323	2.1	2.26	101.8
Черное море (Сочи)	Br^-	-	63±3	3.1	60.2±1.7	1.8	3.31	104.7
		10.0	71±5	4.4	75±7	5.9	1.96	94.7
		20.0	84±7	5.3	88±8	5.7	1.33	95.5
	Cl^-	-	15334±188	0.8	15200±256	1.1	1.85	100.9
		500.0	15740±398	1.6	15944±430	1.7	1.17	98.7
		1000.0	16520±680	2.6	16746±742	2.8	1.19	98.7

Расхождение между результатами не превышает $\pm 5\%$ и свидетельствует об отсутствии систематической погрешности. Таким образом, в результате проведенного исследования на примере морских вод

показана возможность применения разработанной методики для определения бромидов на фоне высокого содержания хлоридов.

Список литературы

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону, «НОК», 2009. 1044 с.
2. Горбунова М.О., Баян Е.М., Могучих Е.А. Экспресс-диагностика экологического состояния водоемов // В сб.: Вопросы сохранения биоразнообразия водных объектов материалы Международной научной конференции. Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства (ФГБНУ «АзНИИРХ»). 2015. С.80-84.
3. Аляри В.В., Фурлетов А.А., Гаршев А.В., Волков П.А., Горбунова М.О., Шевченко А.В. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для химического анализа // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2017. Т. 58. №4. С. 170-177.
4. Князева Т.В., Горбунова М.О., Черная Г.О. Определение меди в напитках // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2000. № 2-3 (255-256). С. 90-92.
5. Горбунова М.О., Баян Е.М., Войчиховская Е.В. Глюкотест для контроля качества продовольственного сырья и пищевых продуктов // ЖАХ. 2010. Т. 65. № 11. С. 1224-1228.
6. Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э. Индикаторный порошок с использованием метилового оранжевого для визуально-тестового определения свободного хлора в воде // Вода: химия и экология. 2014. № 3 (69). С. 84-88.
7. Горбунова М.О., Баян Е.М. Тест-метод определения сероводорода и сульфидов в водах с предварительной газовой экстракцией // ЖАХ. 2017. Т.72. № 12. С. 1126-1133.
8. Горбунова М.О., Баян Е.М., Шевченко А.В., Кулягинова М.С. Цветометрическое определение хлоридов в воде с использованием газовой экстракции и метилового оранжевого // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 3. С. 274-280.
9. Gorbunova M.O., Bayan E.M. A novel paper-based sensor for determination of halogens and halides by dynamic gas extraction // Talanta. 2019. V. 199. P. 513–521.
10. Горбунова М.О., Никулина Н.Л. Тест-метод определения микроколичеств ртути в пищевых продуктах // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 1997. № 2-3 (237-238). С. 75-77.
11. Горбунова М.О., Абакумова Ю.В. Тест-метод полуколичественного определения хлоридов в воде с использованием газовой экстракции хлора // Вода: химия и экология. 2012. № 3 (45). С. 95-99.

ПРИРОДНЫЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ СБОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ

Карташова А.П., Ромаденкина С.Б.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов,
e-mail: kartashova.angel@yandex.ru*

Ключевые слова: природный сорбент, горючий сланец, нефтепродукты.

В настоящее время известен целый ряд природных и синтетических сорбентов для сбора нефтепродуктов. Но, как известно, физико-химические характеристики водных и неводных систем и климатические условия мира весьма разнообразны, и, соответственно, требуют дифференцированного подхода к выбору оптимальных вариантов. Эффективность сорбента зависит от многих показателей, таких как гидрофобность, плотность, плавучесть, адсорбционной способности и нефтеемкости.

В качестве сорбентов используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опоки, опилки и др.). Минеральные сорбенты – глины, силикагели, алюмогели и гидроксиды металлов для адсорбции различных веществ из сточных вод используют сравнительно редко, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика и иногда превышает энергию адсорбции. Разработка новых эффективных сорбентов для сбора нефтепродуктов из водных сред или с земного покрова является актуальной задачей [1].

Одним из таких природных сорбентов может являться горючий сланец. Сланец отличается от других природных сорбентов тем, что в его составе содержится как органическая (до 35 мас.%), так и минеральная составляющая (65 мас.%) [2]. Горючий сланец обладает гидрофобными свойствами, высоким показателем нефтеемкостью – 62 г, за счет наличия открытых и транспортных пор.

Преимуществом этого сорбента является то, что после сбора нефтепродукта он обладает плавучестью до 72 часов и не требуется утилизация этого материала, так как этот композит можно использовать как твердое топливо. Теплотворная способность горючего сланца составляет 3,5 кДж/г, а у сланца насыщенного нефтепродуктом – 6,2 кДж/г.

Исследовали кинетику процессов, протекающих при контактировании сланцев с нефтями. Рабочей версией, подтверждающей сущность явлений на границе раздела фаз сланец – нефть, являлась наличие избирательной сорбции сланцами вполне определенных фракций нефтей.

Обработка сланцев нефтями производилась либо путем фильтрования дозированных количеств нефтей через сланец (динамический режим), либо

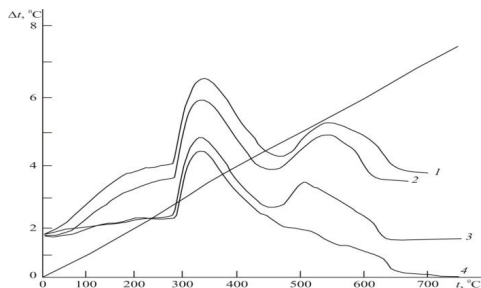
путём одно- или многократного соединения и последующего удаления из сланцев (статический режим). Результаты исследования в динамическом режиме представлены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение кинематической вязкости и фракционного состава нефтей до и после фильтрации через сланцы различных месторождений

Месторождение нефти и сланца	η^{20° сСт	Фракционный состав в интервале температуры, масс. %								
		20 - 50	50 - 100	100 - 150	150- 200	200- 250	250- 350	350 - 450	450- 550	550 - 700
Саратовская нефть	21,5	1	1	5	10	18	32	24	7	2
Саратовская нефть /Коцебинский сланец	20,6	1	4	10	12	14	30	22	6	1
Саратовская нефть /Перелюбский сланец	19,8	1	4	7	13	18	32	18	6	1
Якушkinsкая нефть	64,6	0	0	4	7	10	24	38	9	8
Якушkinsкая нефть /Перелюбский сланец	57,2	1	2	5	9	13	25	32	9	4

Как видно из табл. 1, при взаимодействии нефтей со сланцами независимо от месторождения их наблюдается уменьшение кинематической вязкости нефти за счёт понижения относительной массовой доли тяжелых фракций (350°-450°С) и повышение доли легкокипящих компонентов (при 100° – 200°С). Облагораживание нефти легкими фракциями происходит за счет сорбции сланцами тяжелых нефтяных фракций, к которым, прежде всего, следует отнести: битум, вязкие масла, вазелин, парафин, церезин и пек.

Для получения экспериментальных доказательств сорбции именно тяжелых нефтяных фракций нефти сланцами в статическом режиме насыщения были сняты кривые ДТА Саратовской нефти после одно- (2), трех- (3) и семикратного (4) его контактирования со сланцем Коцебинского месторождения, для сравнения проведена кривая ДТА чистой Саратовской нефти (1), см. рисунок.



Из рисунка видно, что при контакте со сланцем в статическом режиме нефть постепенно теряет тяжелые фракции (кривая 1). Об этом свидетельствует снижение (кривые 2,3) и полное исчезновение (кривая 1) второго максимума теплового эффекта кривой ДТА, обусловленного термоокислительной деструкции тяжелых нефтяных фракций.

Можно предложить следующие механизмы сорбции тяжелых нефтяных фракций на сланцах. Главными веществами, ответственными за сорбцию тяжелых фракций сланцами является не только минеральная, но и органическая их составляющая (кероген). Поглощение тяжелых фракций нефти сланцами происходит, по всей видимости, в сети мелких и очень мелких пор ($r=1\text{мкм}$). Сорбция сланцами тяжелых нефтяных фракций обеспечивается не только высокоразвитой капиллярной структурой, сланцев (удельной поверхностью), но и химическим взаимодействием функциональных групп, содержащихся в битумно-парафино-церезиновой фракции, с химически активными группами минеральных компонентов сланцев.

Таким образом, установлено, что натуральные горючие сланцы обладают сорбционной способностью при контактировании их с нефтями различных месторождений, что обусловлено поглощением тяжелых битумно-парафиновых фракций на поверхности или/и в капиллярах сланца.

Список литературы

1. Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Кружалов В.А., Щипанова М.В. Способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов// Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2014. Т.14. №2. С. 39-42.
2. Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Кружалов.А.В. Лобанков Е.В., Кузьмина Р.И. Состав продуктов термического разложения горючего сланца Коцебинского месторождения. Химия твердого топлива. 2016. №1. С. 22-24.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНГИБИТОРОВ ПРИ ЗАЩИТЕ СТАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Кириченко М.В.

*Майкопский государственный технологический университет, Майкоп,
e-mail: maklim1.com@gmail.com*

Ключевые слова: электрокоагуляция, коагулянты, ингибиторы, коррозия железа и стали

Проблема чистой воды является глобальной проблемой. Во всем мире наблюдается нехватка чистой воды, пригодной для питья, бытового и промышленного использования [1-5]. Нефтедобыча с подводных шельфов несет в себе дополнительные угрозы экологическому равновесию в поверхностных водах. Нефтепродукты, оказываясь в водной среде, образуют с ней сложные дисперсные системы, постепенно окисляясь. Длительность и результат превращения загрязняющих веществ (ЗВ) зависит от состава и типа нефтей и нефтепродуктов, свойств дисперсионной среды. Частицы образующихся дисперсных систем содержат как органические, так и неорганические компоненты природного и антропогенного происхождения [6,7].

Седиментация образовавшихся систем может продолжаться достаточно долго, приводить к поглощению нефтяных ЗВ донными отложениями и наносить экологический ущерб в течение десятилетий [8]. Используемые мировыми нефтедобытчиками методы биоочистки имеют серьезные ограничения в связи с опасностью для всего живого синтетических микроорганизмов.

В этой связи особенно актуальным является применение коагуляционных методов очистки природных вод с загрязнениями нефтяными углеводородами. Коагулянт сульфат алюминия гранулированный (ГСА) имеет хорошие экономические и эксплуатационные показатели очистки в водных средах [9,10]. Электрохимический метод осуществления коагуляции позволяет значительно сократить время достижения осветляющего эффекта, снизить в разы оптимальные дозы коагулянта, а в сочетании с модификацией коагулирующей смеси добиться устранения практически всех ЗВ. Проблемой электролиза с использованием стальных электродов является выработка анодов в результате коррозии в нейтральных и слабо щелочных средах [11].

Целью настоящей работы являлся поиск ингибиторов коррозии стали в нейтральных и слабо щелочных средах, имеющих хороший защитный эффект и экологическую безопасность. Исследовали коррозионное

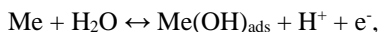
поведение сталей с разным содержанием Fe и C в присутствии добавок соединений класса азолов, уротропина и их производных в сравнении с добавками неорганических анионов NO_2^- и PO_4^{3-} .

Исследования проводили с помощью гравиметрических и электрохимических методов.

Показано, что анодное поведение железа и сталей как в нейтральных водных растворах 3% NaCl, так и в присутствии добавок $NaNO_2$, Na_3PO_4 , а также органических добавок 1,2,3-трибензотриазола, уротропина и диметилфенилдециламмонийуротропина йодида, соответствует поведению пассивирующихся металлов. Значительное снижение токов анодного растворения в области пассивации связывали с образованием на поверхности электрода защитного слоя продуктов взаимодействия металла с компонентами электролитной среды. Наибольшее влияние на скорость формирования новой фазы и ее состав оказывает взаимодействие железа с водой [12-14].

Поскольку адсорбция воды заключается в преимущественной ориентации диполей H_2O на электродной поверхности, основным ее проявлением является изменение скачка потенциала в плотной части двойного электрического слоя.

При активном растворения железа взаимодействие металла с молекулами H_2O на первой, быстрой, квазиравновесной стадии, ведущей к образованию адсорбированных OH- групп, можно выразить уравнением:



где $(OH)_{ads}$ - адсорбированные OH-группы.

Эта реакция протекает стадийно и сопровождается депротонированием воды, ее интермедиатами являются поверхностные комплексы с частичным переносом заряда.

Выход из области пассивации связан, по-видимому, с активирующим действием Cl^- -анионов, вступающих в конкурентную адсорбцию с молекулами воды.

В результате взаимодействия органических веществ с поверхностью формируются ультратонкие поверхностные пленки, устойчивые к воздействию агрессивной среды.

Отмечено влияние природы добавки на коэффициент торможения коррозии. В случае органических добавок получены более тонкие пленки с большей защитной способностью по сравнению с неорганическими добавками. В ряду органических добавок защитный эффект усиливался с увеличением гидрофобности молекул ингибитора. К расчету зависимости

коэффициента торможения от функций природы ингибитора может быть применен принцип линейного соотношения свободных энергий (ЛСЭ).

Список литературы

1. Попова А.А., Беданок Р.А. Кинетические закономерности электрокоагуляции природных вод // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия: Естественно-математические и технические науки. 2018. Вып. 2 (221). С. 39-46.
2. Попова А.А., Беданок Р.А. Расчет кривых электрокоагуляционной очистки природных вод // В сб.: XXXVII Неделя науки МГТУ Материалы конференций. 2019. С. 302-304.
3. Попова А.А., Попова Т.Б. Кинетические закономерности процесса осветления воды в присутствии коагулянтов // В сб.: Повышение эффективности и экологическое использование ресурсов сельскохозяйственного производства. 2016. С. 165.
4. Попова А.А., Попова Т.Б. Исследование коагуляции ГСА с компонентами поверхностных природных вод // В сб.: Повышение эффективности и экологическое использование ресурсов сельскохозяйственного производства. 2016. С. 166.
5. Попова А.А. Кинетика коагуляционных процессов // В сб.: XXXV Неделя науки МГТУ Министерство образования и науки РФ, Майкопский государственный технологический университет. 2017. С. 200-202.
6. Беданок Р.А., Попова А.А. О возможности применения электрокоагуляции в очистке природных поверхностных вод // В кн.: Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии Международная научно-практ. конференция, посв. 110-летию акад. В.С. Алиева. 2018. С. 15-16.
7. Беданок Р.А., Попова А.А. Электрокоагуляционная очистка природных вод новыми коагуляционными композициями // В кн.: Актуальные проблемы современной химии. 2019. С. 270.
8. Попова А.А., Беданок Р.А. Кинетические закономерности электрокоагуляции при очистке природных вод в присутствии гуминовых веществ // В кн.: Гуминовые вещества в биосфере Материалы VII Всерос. научной конф. с межд. участием, посв. 90-летию проф. Д.С. Орлова и III Межд. научной школы. 2018. С. 101-102.
9. Попова А.А., Беданок Р.А., Биданикьо Х.М. Способ электрохимической очистки вод бытового, питьевого и промышленного назначения // Патент на изобретение RU 2687416 С1. 2019.
10. Беданок Р.А., Попова А.А. Электрокоагуляция в присутствии полиоксихлорида албмина, модифицированного полимерными композиционными материалами // В сб.: XXXVI Неделя науки МГТУ. 2018. С. 176-178.

11. Попова А.А. Методы защиты от коррозии. С-Пб: Лань. 2014. 272 с.
12. Попова А.А. Влияние комплексообразования на анодное поведение переходных металлов. Ч II. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2007. № 6 (142). С. 41-44.
13. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 227-241.
14. Подобаев А.Н., Лазоренко-Маневич Р.М. Природа адсорбционного взаимодействия молекул воды со свежееобразованной поверхностью железного и никелевого электродов в щелочном сульфатном растворе // В сб.: Тезисы докладов III Межд. конгрессу "Защита 98". 1998. С. 4 – 5.

АНАЛИЗ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОУСТОЙЧИВЫХ БАКТЕРИЙ РОДА *BACILLUS* ПО ОТНОШЕНИЮ К ЦИНКУ

Кожемякина А.И., Якупов П.П., Пахомова О.В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: alena2000@spark-mail.ru

Ключевые слова: очистка почв, металлоустойчивые бактерии, сорбционная активность, цинк

В XVIII–XIX веках происходила Великая индустриальная революция, которая привела к многократному увеличению губительных антропогенных воздействий на природу. Одно из самых опасных – это загрязнение тяжёлыми металлами, так как они обладают высокой токсичностью и кумулятивностью. В наш организм тяжёлые металлы могут попасть вместе с растительной пищей. Накапливаясь, они провоцируют ряд тяжёлых болезней.

Так, в Ростовской области наблюдается значительное заражение почв цинком: концентрация цинка превышает ПДК в сотни раз. Высокие концентрации этого металла нарушают процессы синтеза хлорофилла, витамина С и каротина в растениях, снижают почвенное дыхание. Поэтому особый интерес представляют методы очистки почвы от цинка, и потребность в этих методах становится всё более актуальной.

Исследователи из Академии биологии ЮФУ предлагают использовать для этого биоуголь и металлоустойчивые бактерии. Испытания показали высокую эффективность очистки при помощи биоугля и бактерий, но для одинаковых результатов требовалось гораздо меньше биомассы бактерий в сравнении с биоуглём. Чтобы улучшить методики, установить оптимальные условия требуется количественно определить степень поглощения цинка бактериями.

Для анализа сорбционной активности, имеющиеся штаммы мы выдержали в растворах цинка $C(Zn^{2+})$ ср. конц. в поражённых почвах = 0.0665 мг/мл. Далее отделив бактерии, мы определили оставшийся цинк. Определения производили с помощью фотокolorиметрии, в связи с её более высокой эффективностью при данных концентрациях.

Фотокolorиметрия основана на изучении электронных спектров поглощения в УФ и видимых областях, отвечающих за окраску раствора. В основе всех фотометрических определений лежит закон Бера: $A = \varepsilon Cl$; A - оптическая плотность, C - концентрация, ε - молярный коэффициент поглощения, l - толщина поглощающего слоя.

Для определения концентрации цинка мы выбрали метод измерения спектров поглощения ксиленолового-оранжевого (КО) и его соединения с

цинком. Измерение оптической плотности полученных окрашенных растворов вели относительно раствора сравнения на спектрофотометре LEKI SS1104, в кювете 10 мм.

Зависимость оптической плотности раствора (A) от длины волны (λ) характеризует спектральная кривая. Разницу между положением максимума окрашенного продукта реакции и реагента определяют как контрастность фотометрической реакции. Определив λ_{\max} КО и его комплекса с цинком, нашли оптимальную длину волны.

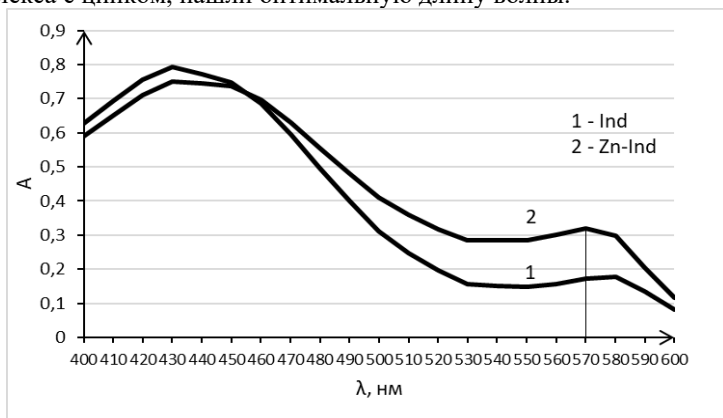


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от длины волны для двух растворов (1 и 2)

На графике (рис. 1) показано, что $|\Delta|_{\max}$ достигается при длине волны 570 нм.

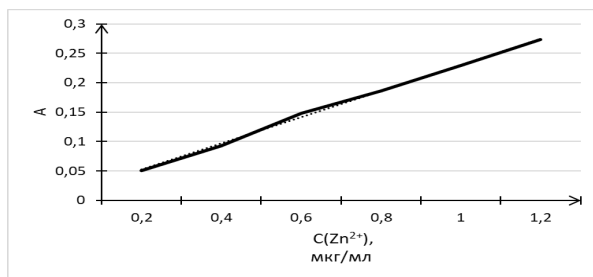


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора комплекса цинка с ксиленоловым оранжевым от концентрации цинка.

Проанализировав ряд концентраций, построили калибровочный график (рис. 2), исходя из которого, вывели уравнение: $C = \frac{A-0,0055}{0,2235}$. По нему рассчитали количество цинка, оставшегося после экспозиции.

Таблица 1. Результаты определения сорбции цинка бактериями после контакта в течение 1 часа (Условия опыта: рН раствора 6,0-6,5, состав смеси: 100 мг биомассы и 1 мл раствора цинка с концентрацией 66,5 мкг/мл).

Номер пробы	Штамм TR-3.2	Штамм TR-3.3	Штамм TR-20.1
C ₁ Исходная концентрация Zn ²⁺	66,5 мкг/мл	66,5 мкг/мл	66,5 мкг/мл
A Опт. плотность	0,027	0,057	0,050
Концентрация Zn ²⁺ в колбе	0,096 мкг/мл	0,230 мкг/мл	0,200 мкг/мл
C ₂ Концентрация Zn ²⁺ в центрифугате	12 мкг/мл	23 мкг/мл	25 мкг/мл
C ₁ -C ₂	54,5	43,5	41,5
Сорбция q, мкг/г	545	435	415
Степень извлечения Zn ²⁺ %	82,0	65,4	62,4

Таблица 2. Результаты определения сорбции цинка бактериями после контакта в течение 17 часов. (Условия опыта те же)

Номер пробы	Штамм TR-3.2	Штамм TR-3.3	Штамм TR-20.1
C ₁ Исходная концентрация Zn ²⁺	66,5	66,5	66,5
A Опт. плотность	0,001	0,026	0,044
Концентрация Zn ²⁺ в колбе, мкг/мл	0,000	0,092	0,172
C ₂ Концентрация Zn ²⁺ в центрифугате	0,000	5,75 мкг/мл	10,75 мкг/мл
C ₁ -C ₂	66,50	60,75	55,75
Сорбция q, мкг/г	665,0	607,5	557,5
Степень извлечения Zn ²⁺ , %	100,00	91,35	83,80

Из таблицы следует, что штамм TR-3.2 показывает лучшие результаты извлечения цинка из растворов. Это подтверждают и дополнительные исследования, проведенные при других соотношениях биомассы и количества цинка. Что позволяет рекомендовать его в качестве эффективного средства извлечения цинка из почв.

Штамм TR-3.2 – *Bacillus pumilus*
Штамм TR-3.3 – *Bacillus atrophaeus*
Штамм TR-20.1 – *Bacillus cereus*

Список литературы

1. Черновьянц М.С. Фотометрические методы исследования и анализа (учебное руководство для студентов вечернего отделения химического факультета). Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского ун-та. 1992. С. 1–29.
2. Мельникова Т.В., Храмева Н.П. Лабораторные работы по теме «Метод фотоколориметрии». М.: Изд-во Рос. экон. акад. 2010. С. 3–10, 13–15.
3. Rajput V. D. et al. The influence of application of biochar and metal-tolerant bacteria in polluted soil on morpho-physiological and anatomical parameters of spring barley // *Environmental Geochemistry and Health*. 2020. P. 2-6.
4. Gorovtsov A. et al. Ecological evaluation of polymetallic soil quality: the applicability of culture-dependent methods of bacterial communities studying // *Journal of Soils and Sediments*. 2019. V. 19. № 8. P. 3127-3138.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И СВИНЦА В ЛЕКАРСТВЕННОМ ПРЕПАРАТЕ «ЦИАНОКОБАЛАМИН» МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Колпащикова Ю.А.

Вятский государственный университет, Киров

e-mail: yuliya.kolpashhikova@gmail.com

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, медь, свинец, цианокобаламин

В ходе производства и хранения лекарственные препараты могут быть загрязнены тяжелыми металлами, что недопустимо и повышает интерес к методам их определения [1]. Было высказано предложение о переходе на обязательное определение и нормирование в лекарственных средствах, продуктах питания и добавках к пище потенциально токсичных металлов [2]. Для этого требуются современные высокочувствительные физические и физико-химические методы анализа. На данный момент для количественного определения ТМ используют такие методы, как спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, инверсионная вольтамперометрия (ИВА) и др. Метод ИВА является чувствительным и достаточно экономичным, что отвечает требованиям большинства лабораторий [3]. Препарат «Цианокобаламин» используют при авитаминозе витамина В₁₂. Он способствует образованию эритроцитов, участвует в образовании нервных волокон и положительно влияет на обмен веществ в организме. Однако соли ТМ вызывают инактивацию действующего вещества [4–5]. Поэтому **целью** данной работы стало определение ТМ (свинца и меди) в лекарственном препарате «Цианокобаламин» методом ИВА.

Методы и материалы. Медь и свинец определяли методом ИВА с дисковым вращающимся электродом на анализаторе «Экотест-ВА» (ООО «Эконикс-Эксперт», Москва, Россия) в пробе препарата цианокобаламина концентрации 0,5 мг/мл. Использованы параметры измерений и растворы, рекомендуемые для определения меди и свинца на данном приборе [3]. Предварительно проведена фотохимическая обработка пробы: препарат объемом 1 см³ переносили в кварцевую пробирку, разбавляли 20 см³ бидистиллированной воды, добавляли 0,2 см³ 30% раствора перекиси водорода. Затем облучали 50 мин. в фотолизной камере ФК-12М, далее количественно перенесли в мерную колбу на 100 см³, добавили 20 см³ концентрированного фонового раствора и довели до метки бидистиллированной водой. Анализ пробы проведен методом добавок. Проверка правильности методом «введено-найдено».

Результаты и обсуждение

В ходе анализа установлено, что препарат «Цианокобаламин» содержит $3,6 \text{ мкг/дм}^3$ меди и $1,3 \text{ мкг/дм}^3$ свинца. Для проверки правильности определения применили способ «введено-найдено» ($n = 4$, $P = 0,95$). Введено меди 1 мкг/дм^3 , свинца $0,2 \text{ мкг/дм}^3$. Найдено меди $1,1 \pm 0,7 \text{ мкг/дм}^3$, свинца $0,26 \pm 0,09 \text{ мкг/дм}^3$. При доверительной вероятности равной 95% и табличном значении коэффициента Стьюдента равном 3,18 получили расчетные коэффициенты t равные 0,39 для меди и 2,14 для свинца, что говорит о правильности результатов анализа. Таким образом, возможна дальнейшая работа по внедрению метода ИВА в практику определения свинца и меди в препарате «Цианокобаламин» концентрации $0,5 \text{ мг/мл}$.

Список литературы

1. Емельянова Л.А., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б. Определение тяжелых металлов в лекарственных средствах алмагель и алмагель А методом инверсионной вольтамперометрии // Химико-фармацевтический журнал. 2002. №5. С.52–54.
2. Терешкина О.И., Самылина И.А., Рудакова И.П., Гравель И.В. Гармонизация подходов к оценке безопасности состава лекарственных растительных препаратов // Биомедицина. 2011. №3. С. 80–86.
3. Сборник методик измерений концентрации ионов меди, кадмия, цинка, висмута, марганца и никеля методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». М.: ООО «Эконикс-Эксперт». 2004. 61 с.
4. Султанова Т.Ж., Идрисов У.А., Низтаева А.Н. и др. Четырехкомпонентный кардиопротектор в лечении сердечно-сосудистых заболеваний // Вестник. АГИУВ. 2010. №3-4. С.56.
5. Сидуллин А.Ю., Ослопов В.Н., Сидуллина С.А. Фармацевтическая несовместимость при комбинации различных лекарств в инфузионной терапии // Практическая медицина. 2013. №5 (74). С. 43–46.

ПОДБОР ХИМИЧЕСКИ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРОННОГО НОСА ДЛЯ ВХОДНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ МЯСНОГО СЫРЬЯ

Копяев А.Ю., Майка А.Н., Кучменко Т.А.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж
e-mail: alex_evr@mail.ru*

Ключевые слова: пьезоэлектронный нос, входная экспертиза, подбор сенсоров.

На мясоперерабатывающих предприятиях, которые не имеют своего убойного цеха и работают с замороженным сырьем, организация контроля качества поступающего сырья имеет важное значение. В настоящее время для проведения лабораторного исследования (входной экспертизы) необходимо проводить отбор проб с предварительной разморозкой образца, что увеличивает время контроля качества.

Цель работы - подбор газовых сенсоров пьезоэлектронного носа «МАГ-8» и разработки способа входной экспертизы мясного сырья для быстрого установления несоответствий норме. Подбор осуществлялся с целью детектирования изменений в замороженной пробе отдельных показателей (при порче или не соответствии качеству мясного сырья) таких как: влаги, малого количества соединений аминов, органических кислот, спиртов. Исходя из представленных показателей выбоаны покрытия для сенсоров: 1 - карбоксилированные многослойные углеродные нанотрубки массы 1, 2 - карбоксилированные многослойные углеродные нанотрубки массы 2, 3 - Гидроксиапатит, 4- карбоксилированные многослойные углеродные нанотрубки с нитратом оксида циркония, 5 - Дициклогексан-18-краун-6, 6 - Динонилфталат, 7 - Гидроксиапатит, 8 - Поливинилпирролидон. Объектом исследования стали субпродукты телят (легкие). Возраст телят от 1 до 2х месяцев с разным состоянием здоровья (здоров – М4, острое воспаление - М5, хроническое заболевание - М3) на момент убоя. Легкие телят после убоя замораживали при температуре -18 °С. После хранения несколько дней в морозильной камере их извлекали, отбирали пробы массой 1-2 г, контролировали динамику их размораживания. Эксперимент проводили в течение дня, измеряли отклики сенсоров электронного носа над пробами каждый час от момента изъятия из морозильной камеры, время измерения 200 с. По полученным откликам сенсоров ΔF_{\max} (максимальные отклики сенсоров) рассчитывали параметр A_i/j (идентификационный параметр, позволяющий распознать отдельные аналиты в смесях газов) и анализировали изменение в процессе размораживания проб (см. рисунок).

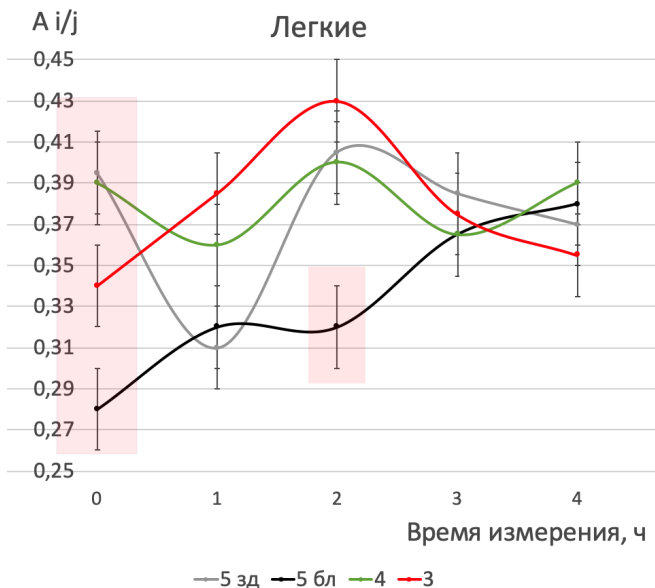


Рис. Идентификационный параметр смесей газов и паров для субпродуктов (3, 4, 5 - номер животного).

Обнаружено, что идентификационный параметр статистически различим в исходной точке контроля, по составу легко летучих соединений. Возможно установление факта очагового поражения легких. После 4-х часов измерения пробы не различимы из-за естественного высыхания. Расчеты параметра $A_{i/j}$ показали, что есть возможность оценки несоответствий норм замороженного сырья в течение 5-8 минут с учетом отбора проб. Правильный подбор газовых сенсоров пьезоэлектронного носа «МАГ-8» с детектированием несоответствий норм продукции уменьшает время проведения входной экспертизы качества мясного сырья. Пьезоэлектронный нос «МАГ-8» может быть использован на производстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-76-10015.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОПЛИВНЫХ СИСТЕМ

Кормишов А.Ю., Круглова Л.Э.

Сочинский государственный университет, Сочи,

e-mail: kormishov95@gmail.com

Ключевые слова: степень конверсии, углеводородные системы, топливо.

Одним из основных потребителей природных ресурсов и энергии, а также источником загрязнения окружающей среды на всем протяжении жизненного цикла являются различные виды транспорта, работающего на углеводородном топливе. Увеличение количества автомобилей и объемов автоперевозок негативно влияет на качество атмосферного воздуха и, как следствие, приводит к загрязнению и деградации городской среды обитания. Основными направлениями по снижению негативного воздействия автотранспорта являются оптимизация дорожного движения и меры по повышению качества используемого топлива. Роль углеводородных моторных топлив, несмотря на их повышенную экологическую опасность (вместе с отработавшими газами), остается очень большой.

Решение экологической проблемы применения углеводородных топливных систем может быть только комплексным. Оно включает в себя разработку топлив с улучшенными характеристиками; экологически чистых транспортных средств и двигателей; применение топлив с использованием присадок, поддерживающих эксплуатацию транспортных средств в оптимальном режиме. Эффективность предпринимаемых усилий определяется как законодательным регулированием требований к топливам и техническим средствам, так и экономическими мерами, поощряющими выработку экологически безопасных продуктов.

Степень конверсии углеводородной смеси показывает долю прореагировавшего исходного реагента относительно его начального количества. Чем выше степень конверсии при прочих равных условиях, тем совершеннее процесс [1]. Снижение степени конверсии приводит к потерям ценного углеводородного сырья и снижению степени его использования.

Степень конверсии применяют в технологических расчетах, при разработке рекомендаций, направленных на повышение эффективности процессов, улучшении экологических показателей [2]. Одним из факторов процесса, влияющих на степень конверсии, является природа исходного сырья.

Изучено влияние качественных характеристик углеводородного систем различного группового химического состава на степень конверсии сырья.

Углеводородные системы готовили при различных соотношениях компонентов нефтяных фракций, с варьированием содержания ароматических, парафиновых, нафтеновых углеводородов, содержания серы, смол и коксумости сырья. Качество исходных и полученных продуктов определяли с применением стандартных методов исследования.

На основании полученных данных предложен комплексный показатель углеводородной системы B , позволяющий провести количественное определение степени конверсии (K) как функции, учитывающей среднюю объемную температуру кипения (t_{cp}) углеводородной системы, содержание в ней парафино-нафтеновых углеводородов ($ПН$), смол (C), а также величину коксумости k при данной температуре процесса:

$$B = \frac{A_1 t_{cp} c_{н.н.}}{c_{см}} + \frac{A_2}{k}, \quad (1)$$

где A_1, A_2 — коэффициенты.

С учетом комплексного показателя B исходной углеводородной системы предложено уравнение для расчета степени конверсии (K):

$$K = k_p (A_3 e^{A_4 t} C + A_5 e^{A_6 t}), \quad (2)$$

где k_p — коэффициент, учитывающий изменение режимных параметров процесса; $A_3 - A_6$ — коэффициенты; t — температура процесса, °С; B — комплексный показатель, рассчитанный по уравнению (1).

Степень конверсии количественно определяется качественными показателями углеводородной системы при прочих равных условиях процесса. На основании количественной зависимости возможно варьирование состава углеводородных систем для регулирования выхода и качества продуктов с улучшенными экологическими характеристиками.

Список литературы

1. Нестерова Т.Н., Востриков С.В. Стехиометрия, материальные и энергетические расчеты в химии и химической технологии: учеб. пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2014. 403 с.

2. Дерюгина О.П. Теория химических процессов органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие. Тюмень: ТИУ. 2016. 160 с.

ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В УСТАНОВКАХ ПОДГОТОВКИ ГАЗА К ТРАНСПОРТУ

Костина А.С.¹, Руденко А.В.², Колычев И.А.², Киселева Н.В.¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар,

²Газпром трансгаз Краснодар, Краснодар,

e-mail: annakostina0@gmail.com

Ключевые слова: природный газ, конверсия метанола, модифицированный силикагель, диметиловый эфир.

В России предупреждение образования гидратов достигается вводом в системы газораспределения метанола [1]. При подготовке природного газа к транспорту из него удаляется значительная часть воды и метанола, однако полностью избавиться от метилового спирта, который является экологически опасным веществом, не удается, и его пары транспортируются по газопроводам. Таким образом, на установках подготовки газа к транспорту адсорбционного типа при осушке газа актуальной становится утилизация метанола в результате его конверсии в диметиловый эфир (ДМЭ) на силикагелях, что связано с особенностями работы установок с разными технологиями регенерации.

В настоящее время в качестве гетерогенных катализаторов для получения ДМЭ из метанола предложены γ - Al_2O_3 [2], алумосиликаты [3], цеолиты различных типов [4], силикоалюмофосфаты [5].

Цель работы – исследование каталитической активности модифицированных силикагелей (АСМ, АСМ ВС, КС-Trockenperlen Н, КС-Trockenperlen WS, НИАП-АОС), используемых при очистке природного газа, в условиях этерификации метанола в ДМЭ.

Конверсию метанола в ДМЭ проводили на установке проточного типа в температурном диапазоне 160–290°C при атмосферном давлении и скоростях подачи азота 400 и 800 мл/мин.

Продукты конверсии метанола анализировали на газовом хроматографе «Кристалл-2000 М» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и кварцевой капиллярной колонкой 50 м×0,32 мм×0,50 мкм с привитой фазой FFAP.

Известно, что процесс дегидратации метанола в ДМЭ на кислотно-основных катализаторах осуществляется окисными центрами, активность которых обусловлена наличием поверхностных гидроксильных групп, связанных с алюминием [6], поэтому оценивалась зависимость степени превращения метанола и выхода ДМЭ от концентрации оксида алюминия в промышленных адсорбентах (табл. 1).

Таблица 1. Степень превращения метанола на адсорбентах при скорости потока азота 400 мл/мин (% масс.).

T, °C	160	200	240	290
АСМ 1 $C_{Al_2O_3} = (4,6 \pm 1,0) \%$	71	79	84	88
АСМ 2 $C_{Al_2O_3} = (4,3 \pm 0,3) \%$	69	75	78	83
АСМ 3 $C_{Al_2O_3} = (3,9 \pm 0,3) \%$	69	74	77	78
АСМ 4 $C_{Al_2O_3} = (3,6 \pm 0,9) \%$	67	70	74	75
АСМ ВС $C_{Al_2O_3} = (13,2 \pm 0,4) \%$	54	56	60	61
КС-Тrockenperlen Н 1 $C_{Al_2O_3} = (3,2 \pm 0,2) \%$	55	59	62	62
КС-Тrockenperlen Н 2 $C_{Al_2O_3} = (3,1 \pm 0,6) \%$	54	58	60	61
КС-Тrockenperlen Н 3 $C_{Al_2O_3} = (3,1 \pm 0,5) \%$	56	58	61	62
КС-Тrockenperlen WS $C_{Al_2O_3} = (3,5 \pm 0,9) \%$	38	40	42	43
НИАП-АОС $C_{Al_2O_3} = (98 \pm 1) \%$	37	40	42	42

При исследовании зависимости выхода ДМЭ от объемной скорости установлено, что с повышением скорости потока азота с 400 до 800 мл/мин наблюдается увеличение содержания ДМЭ и снижение концентрации метанола. Продуктов реакции дегидратации метанола в температурном интервале до 160°C не обнаружено.

Исследование структурных особенностей катализаторов показало, что все изученные образцы характеризовались большой удельной поверхностью и относительно одинаковыми значениями удельного объема и размеров пор, за исключением адсорбента марки НИАП-АОС. Наиболее развитой оказалась поверхность силикагеля марки АСМ ВС.

Для установления фазового состава сорбентов-катализаторов был проведен их рентгенофазовый анализ. Адсорбенты защитного слоя – НИАП-АОС и АСМ ВС – представлены кристаллической фазой бемита, остальные образцы являются аморфными.

Аналогично исследовали конверсию метанола в ДМЭ на не модифицированном силикагеле: в отсутствие оксида алюминия степень превращения метанола не превышает 4 %.

Оптимальная скорость процесса дегидратации метанола находится в диапазоне температур 160–290°C и составляет 1200 мл/мин. При этом достигается максимальная конверсия метанола для всего диапазона температур.

Из сопоставления активности, удельной поверхности адсорбентов, удельного объема и размеров пор, а также результатов рентгенофазового анализа установлено, что каталитические свойства зависят от всех выше указанных факторов. Чем больше значения физико-химических характеристик силикагелевых адсорбентов, тем выше их активность в реакции дегидратации метанола.

По аналогичной схеме изучена возможность конверсии метанола на отработанных силикагелевых адсорбентах марки АСМ в интервале 160–290°C при экспериментально установленной оптимальной скорости подачи реакционной смеси 1200 мл/мин. Полученные результаты свидетельствуют о снижении каталитической активности силикагелей с увеличением времени их эксплуатации при постоянном содержании оксида алюминия.

Дальнейшие исследования предусматривают выбор схемы экстракции отработанных силикагелевых адсорбентов для их регенерации с целью повторного использования.

Исследования проводились в рамках проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Список литературы

1. Катаев К.А. Гидратообразование в трубопроводах природного газа // Всероссийский журнал научных публикаций. 2011. Т.2. №1. С. 22–23.
2. Sabour B. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. V.20. №1. P. 222–227.
3. Macina D. Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol // Materials Research Bulletin. 2016. V.74. P. 425–435.
4. Catizzone E. Hierarchical Low Si/Al Ratio Ferrierite Zeolite by Sequential Postsynthesis Treatment: Catalytic Assessment in Dehydration Reaction of Methanol // Journal of Chemistry. 2019. V.2019. P. 1–9.
5. Elamin M.M. Microwave assisted growth of SAPO-34 on β -SiC foams for methanol dehydration to dimethyl ether // Chemical Engineering Journal. 2015. V.274. P. 113–122.
6. Yaripour F. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts // Catalysis Communications. 2005. V.6. №2. P. 147–152.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА БУРОВОГО РАСТВОРА FLOWZAN L

Лазарев Л.А., Голованев Е. С., Плаунов Д.А., Флик Е.А.

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: eaff@yandex.ru

В нефтегазодобывающей отрасли в настоящее время широко используются буровые растворы на полисахаридной основе. Широкое применение буровых растворов на основе природных полисахаридов обусловлено не только высокими показателями эффективности бурения, но и доступностью, безопасностью для окружающей среды, а также способностью к биodeградации в естественных условиях.

Разработано большое количество полимерных композиций для приготовления промывочных жидкостей. Как показывает обзор литературных данных, универсальные стандартные рецептуры буровых растворов практически отсутствуют, так как их применение зависит от сочетания многих факторов. Технологическая эффективность полимерных буровых растворов обусловлена целым рядом специфических характеристик, присущих только им и отличающих их от других реагентов. Требования к качеству и функциям буровых растворов растут по мере усложнения геолого-технических условий бурения, приводя к тому, что буровые растворы становятся все более многокомпонентными. С целью улучшения технологических характеристик промывочных жидкостей (показатель фильтрационных свойств, транспортирующая и выносная способности, необходимая морозостойкость и др.), рецептуры буровых растворов содержат регулирующие добавки в определенных соотношениях.

Объект исследования – буровой раствор FLOWZAN L - жидкий раствор, содержащий 43 мас.% ксантановой камеди высокой очистки, согласно сопроводительному документу. Цель данной работы заключается в качественном анализе бурового раствора Flowzan L на присутствие в нем неорганических компонентов.

Вследствие того, что основным компонентом в образце исследования, согласно прилагаемой документации, а также по результатам проведенных исследований, является высоковязкий компонент, затрудняющий работу с водными растворами по стандартным методикам анализа, на первом этапе работы отобранные пробы подверглись минерализации, согласно [1].

Неорганические составные части (оксиды, соли) в составе золы на последующем этапе работы были растворены в растворах соляной и азотной кислот, согласно. Дальнейшее качественное определение ионов проводилось по стандартным методикам [1, 2].

На основе изучения научной литературы и известных рецептов буровых, были определены «приоритетные» неорганические ионы в составе анализируемых растворов [3].

По результатам исследования, в анализируемом растворе определены следующие катионы: ион натрия и ион железа (III).

Для обнаружения ионов натрия использовали раствора с KH_2SbO_4 , предварительно нейтрализовав кислый раствор. После охлаждения раствора наблюдали образование белого кристаллического осадка, свидетельствующего о присутствии Na^+ . Проверочная реакция окрашивания пламени на ион Na^+ также оказалась положительной.

Для определения ионов $\text{Fe}_{\text{общ}}$ воспользовались раствором роданида аммония. При добавлении к азотнокислой вытяжке раствора NH_4SCN раствор окрашивался в характерный для роданида железа (III) красный цвет. Катионы калия, кальция, бария, цинка, меди обнаружены не были.

По результатам исследования, анионный состав раствора представлен хлорид - и сульфат - ионами. Для обнаружения хлорид - ионов к азотнокислой вытяжке прибавили раствор нитрата серебра. Наблюдали выпадение белого творожистого осадка $-\text{AgCl}$, темнеющего со временем.

Результатом определения сульфат - иона раствором хлорида бария послужило образование характерного белого осадка, нерастворимого в кислотах. Присутствие сульфат-ионов подтверждено проведением микрокристаллоскопической реакции испытуемого раствора с ацетатом кальция.

Бромид- ионы, иодид- ионы, карбонат-ионы – как анионы, наиболее вероятно присутствующие в составе буровых растворов, в ходе исследования не обнаружены.

В работе представлены результаты качественного анализа минеральных компонентов в составе объекта исследования. В буровом растворе Flowzan L присутствуют следующие ионы: Na^+ , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, Cl^- , SO_4^{2-} .

Список литературы

1. ГОСТ 33697-2015 (ISO 10414-2: 2011). Растворы буровые на углеводородной основе. Контроль параметров в промышленных условиях. Москва: Стандартинформ, 2016.

2. Гасумов Р.А., Перейма А.А., Черкасова В.И. и др. Биополимерный буровой раствор // Патент 2351628 С1 РФ № 007129740/03. 2009, Бюл. №1. – 12 с.

3. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. Изд. 5-е, перераб. и доп. Под ред. д-ра хим. наук П.К. Агасяна. М. «Химия». 1973. 584 с.

МИГРАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СОВРЕМЕННОМ БИОГЕОЦЕНОЗЕ

Максимович Е.Ю.

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск ,
e-mail: maksimovi-liza@mail.ru*

Ключевые слова: тяжелые металлы, живые организмы, токсичность, антропогенная нагрузка.

Введение

Сегодня человечество живет в условиях активного развития промышленности, энергетики и транспортных коммуникаций. В результате чего протекает рост загрязнения окружающей среды. Ключевое место среди загрязняющих компонентов занимают тяжелые металлы.

Почва – это весьма специфический компонент биосферы, поскольку она не только аккумулирует различные загрязняющие компоненты, но и выступает как природный буфер, контролирующий перенос химических элементов и соединений в атмосферу, гидросферу и живое вещество. Тяжелые металлы, накапливающиеся в почвах, медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции. Растения могут накапливать тяжелые металлы в тканях или на поверхности органов, поэтому растения являются промежуточным резервуаром, через который тяжелые металлы попадают из почв, а частично из воды и воздуха в организм человека и животных.

Цель данной работы – выявить основные проблемы, связанные с современными аспектами миграции тяжелых металлов в биогеоценозе. Наша цель достигается путем решения следующих задач: выявить современные источники поступления тяжелых металлов в круговорот веществ в природе; изучить механизмы влияния тяжелых металлов на живые организмы; и сформулировать предложения по уменьшению негативного влияния тяжелых металлов на живые организмы и человека.

Материалы и методы исследований.

Объект исследования – тяжелые металлы, их место и роль в современном биогеоценозе.

В основу работы заложен анализ отечественной литературы и зарубежных источников, нормативно-правовой базы по теме организации и обустройства полигонов ТКО и промышленных полигонов, контент-анализ, аналитические и сравнительные методы, также в статье использовались данные собственных экспериментов по изучению почвы с границы санитарно-защитных зон полигонов ТКО.

Результаты и их обсуждение.

Весомую долю источников тяжелых металлов на начальном этапе круговорота веществ в природе занимают: промышленные предприятия, полигоны промышленных и коммунальных отходов, транспорт (см. рисунок).

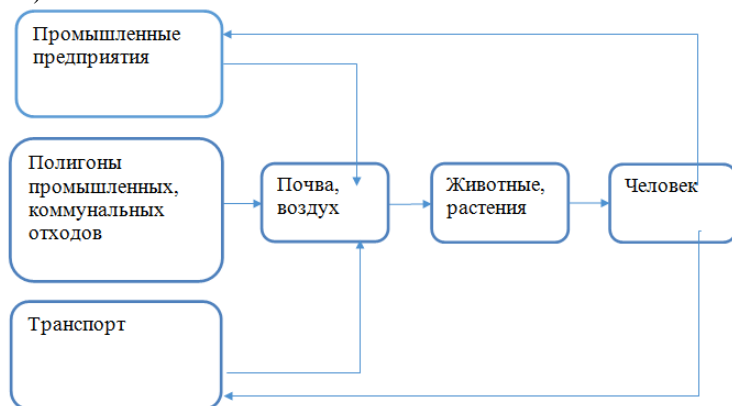


Рис.

Анализ литературы показал, что многие из тяжелых металлов являются эссенциальными химическими элементами, которые в небольших количествах необходимы для роста и развития растения. Однако в избыточной концентрации они оказывают токсичное действие на растение, что, соответственно, приводит к пагубным последствиям. По полученным данным делаем вывод: такой элемент как кадмий, легко всасывается из почвы и атмосферы, и локализуется в основном в корне растения [4]. Из-за замещения им цинка в биохимических процессах происходит нарушение активности ферментов и торможение фотосинтеза. Самым токсичным из элементов является медь. Хотя она и входит в состав пластоцианина, но повышенная ее концентрация приводит к металлотоксикозу, вплоть до гибели растения [2].

Токсичное действие свинца обуславливается главным образом нарушением фотосинтеза и ростом растения. Данный элемент накапливается в корнях растений.

Содержание хрома в растениях составляет 0,005% (по массе). При его недостатке у растения наблюдается снижение роста и накопление биомассы. А под воздействием избытка хрома начинается повреждение корней и ингибирование их роста [4]. Мышьяк способствует замедлению обмена веществ у растения, что вызывает плохую урожайность. А при попадании мышьяка в организм человека и животного наблюдается сильное отравление, сопровождающееся угнетением центральной нервной

системы. Необходимо отметить, что не все из вышеперечисленных металлов являются только ядовитыми, некоторые из них в малых количествах, конечно, необходимы для нормальной жизнедеятельности человека, растений и животных.

Так же нами были проведены исследования полигонов промышленных и коммунальных отходов на территории Алтайского края г. Рубцовска. Анализируя полученные данные, можно сказать, что в полученных образцах содержались элементы (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr), которые подходили к предельно-допустимой концентрации. Это показывает, что есть потенциальная угроза для растений и живых организмов в нашем городе.

Выводы:

Современными источниками поступления тяжелых металлов в круговорот веществ в природе являются полигоны коммунальных и промышленных отходов.

Многие из тяжелых металлов в малых количествах необходимы для нормального функционирования организма человека и животного. Однако, при их избыточной концентрации начинается негативное воздействие на различные органы, приводящее к опасным последствиям. Общие агротехнические приемы известкования и внесение органических удобрений существенно снижают возможность попадания тяжелых металлов в растения.

Список литературы

1. Черных Н. А., Баева Ю. И. Тяжелые металлы и здоровье человека // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2004. № 1.
2. Барсукова В. С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 1997. № 47. С. 1-67.
3. Чикенева И. В. Последствия влияния тяжелых металлов на окружающую среду в зоне воздействия промышленных предприятий // Концепт. 2013. № 12 (28).
4. Прохорова Н. В., Матвеев Н. М. Тяжелые металлы в почвах и растениях в условиях техногенеза // Вестник СамГУ. 1996. Т. 3. С. 125-148.
5. Котова Т. В. Содержание тяжелых металлов в зерновых культурах в зависимости от типа почв // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2008. № 6.
6. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1112-1119.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ, ЛЕГИРОВАННОГО КАТИОНАМИ НЕОДИМА

Медведева Е.С., Иванюк Е.В., Дахова А.А.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: kateyka2402@yandex.com

Ключевые слова: фотокатализ, сульфид сурьмы, синтез.

Фотокатализаторы применяют в изготовлении самоочищающихся от органических загрязнений покрытий, таких как стены, окна и др., а также элементов для солнечных батарей, фотокаталитических фильтров и очистителей [1]. Таким образом, исследование материалов, обладающих фотокаталитическими свойствами, а также способов их синтеза и условий оптимальной работы является актуальным и перспективным в наше время.

В настоящее время считается, что перовскиты на основе свинца являются наиболее перспективными заменителями кремния, широко используемого на «солнечном рынке». Тем не менее, остается несколько серьезных проблем для коммерциализации перовскитных солнечных элементов. Это побудило многих исследователей сосредоточиться на поиске новых высокоэффективных фотоэлектрических материалов.

Было установлено, что высокая эффективность Рb-перовскитного солнечного элемента обусловлена специфической электронной конфигурацией $6s^2 Pb^{2+}$, которая делает Рb-перовскит отказоустойчивым (устойчивым к дефектам) полупроводником. На основании этого исследования были предложены материалы, содержащие постпереходные металлы с электронными конфигурациями ns^2 , такие как In^+ , Sn^{2+} , Ge^{3+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} . Среди них материалы на основе Sb могут быть отличными кандидатами из-за их низкой токсичности, обильного нахождения в земле, легкого перехода в раствор и стабильной степени окисления Sb^{3+} . Кроме того, высокая эффективность - КПД около 8%, достигнутая в солнечных элементах на основе халькогенидов Sb (Sb_2S_3 и Sb_2Se_3), делает их более привлекательными в качестве альтернативных материалов [2].

Нами была поставлена цель: исследовать фотокаталитические свойства, проанализировать установленные закономерности и сделать выводы о наиболее оптимальных условиях работы $SbSI$, легированного катионами неодима, как фотокатализатора.

Для этого нами был проведен синтез $SbSI$ в водном растворе [3]. Как показал рентгенофазовый анализ материала на основе сульфидоидида сурьмы, легированного катионами неодима, фаза окристаллизована, наблюдаем незначительный сдвиг пиков в область меньших углов (см. рисунок 1).

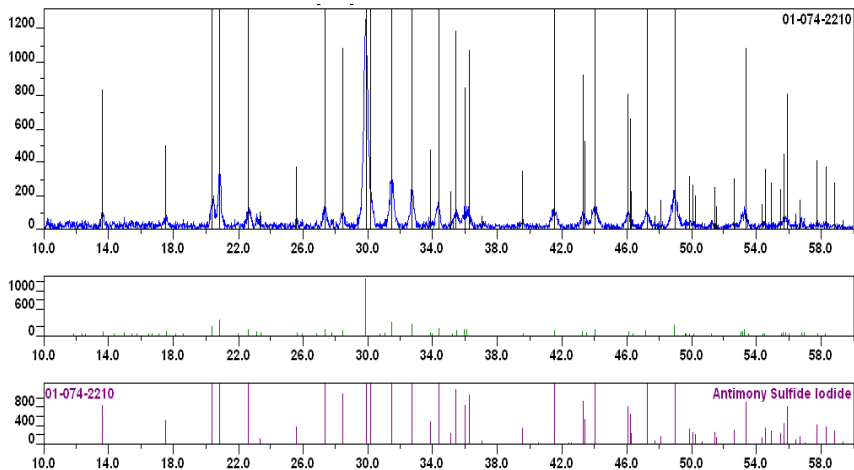


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ SbSI, легированного 1 масс.% Nd³⁺

Для исследования фотокаталитических свойств, в зависимости от массы навески SbSI, использовался фотоколориметр КФК-2 МП. В качестве окислительно-восстановительного индикатора, участвовавшего в процессе фотокатализа, применялся раствор метиленового синего.

Таким образом, было обнаружено, что SbSI, содержащий 1 массовый процент катионов неодима, обладает фотокаталитическими свойствами, которые усиливаются по мере увеличения массы навески (см. рисунок 2).

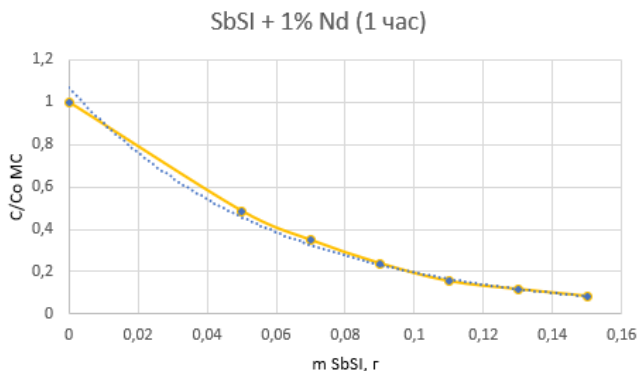


Рис. 2. Зависимость отношения остаточной концентрации к исходной концентрации метиленового синего от массы SbSI

На графике отслеживается зависимость, близкая к экспоненциальной, которая показывает, что чем больше концентрация фотокатализатора, тем меньше остаточная концентрация метиленового синего, то есть тем меньше оптическая плотность раствора, следовательно тем сильнее проявляются фотокаталитические свойства.

Список литературы

1. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Ред. К.И. Замираев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991.

2. Controlled growth of SbSI thin films from amorphous Sb_2S_3 for low-temperature solution processed chalcogenide solar cells [электронный ресурс] - <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5058166>

3. Автореферат. Медведева Екатерина Сергеевна. г.Новочеркасск, 2013 г. [электронный ресурс] - <https://clck.ru/Mvd7c>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОРОШКА СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ И УСТАНОВЛЕНИЕ ЕЁ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ

Медведева Е.С., Опарина А.Э.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: anko8778@mail.ru

Ключевые слова: сульфоидид сурьмы, фотокатализ, фотокатализатор, фотокаталитическая активность.

Сульфоидид сурьмы (III) относится к перспективным полупроводниковым материалам, а его свойства, такие как стабильность в воде, отсутствие свинца, экологическая безопасность и узкая ширина запрещённой зоны делают его привлекательным для применения в качестве фотокатализатора.

Фотоактивные материалы успешно применяются в фотовольтаике, фотокаталитическом производстве водорода и тонком химическом синтезе, а главным образом, для очистки воздуха и водных ресурсов от различных загрязнителей [1].

Фотокаталитическая активность в полупроводниковых материалах связана с переходами электронов в зону проводимости. Когда полупроводник поглощает квант света, энергия которого больше ширины запрещённой зоны полупроводника, электрон (e^-) переходит из валентной зоны в зону проводимости и на его месте образуется "дырка", называемая "экситон" (от англ. exciton, h^+). Затем пары носителей заряда электрон (в ЗП) - "дырка" (в ВЗ) либо рекомбинируются, либо мигрируют на поверхность полупроводника и участвуют в реакциях окисления-восстановления с адсорбированными молекулами воды и кислорода [2]. В результате этих процессов образуются различные активные формы кислорода: супероксидные радикалы ($\cdot O_2^-$), гидроксильные радикалы ($\cdot OH$), пероксид водорода (H_2O_2) и синглетный кислород (O_2) [3], которые в последствии и взаимодействуют с молекулами субстрата.

Вероятность перехода электрона из ВЗ в ЗП зависит от ширины запрещённой зоны полупроводника, а у сульфоидида сурьмы (III) она составляет 1,8 – 1,9 эВ [4], что соответствует видимому спектру, а значит ожидается проявление сильной фотокаталитической активности даже в условиях естественного освещения.

В связи в этом, целью исследования является определение фотокаталитической активности порошка сульфоидида сурьмы (III) и установление её зависимости от концентрации в пробе загрязнённого раствора.

Выбранное направление исследований в настоящий момент особенно актуально, так как процессы, использующие фотокатализ, требуют высокой эффективности и скорости, а доступные материалы не всегда соответствуют этим требованиям.

В данном эксперименте были использованы: весы аналитические типа ALC-80d4, фотоколориметр КФК-2МП, центрифуга WIROWKA MWP-6, моделируемый солнечный свет (лампы мощности 45 Вт, цветности 4200 К), магнитные мешалки ПЭ-6100.

Для проведения эксперимента была использована следующая методика:

1. В прозрачные стаканчики помещалось по 10 мл раствора метиленового синего и навески порошка сульфоиодида сурьмы m_n в соответствии с таблицей 1;

2. Образцы перемешивались с помощью магнитных мешалок в течение 1 ч в полной темноте для установления адсорбционно-десорбционного равновесия;

3. Затем образцы облучались моделируемым солнечным светом в течение 1 ч;

4. Суспендированные растворы центрифугировались для отделения осадка $SbSI$ в течение 20 мин;

5. Измерялась оптическая плотность растворов D на фотоколориметре при длине волны 670 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода. Концентрация метиленового синего C определялась по градуировочной кривой;

6. Рассчитывалась остаточная концентрация C/C_0 раствора МС после фотодеградации.

Таблица 1. Результаты эксперимента.

m_n , г	D	C_0 , мг/л	C , мг/л	C/C_0 , мг/л	% распада
0	0	20	20	1	0
0,05	0,387	20	7,4122	0,3706	62,9
0,06	0,128	20	2,2166	0,1108	88,9
0,07	0,11	20	0,9278	0,0464	95,4
0,08	0,06	20	0,4263	0,0213	97,9
0,09	0,035	20	0,1755	0,0088	99,1
0,1	0,022	20	0,0451	0,0023	99,8

По результатам эксперимента, представленным в таблице 1, был построен график зависимости остаточной концентрации МС от содержания катализатора в пробе по массе (см. рисунок).

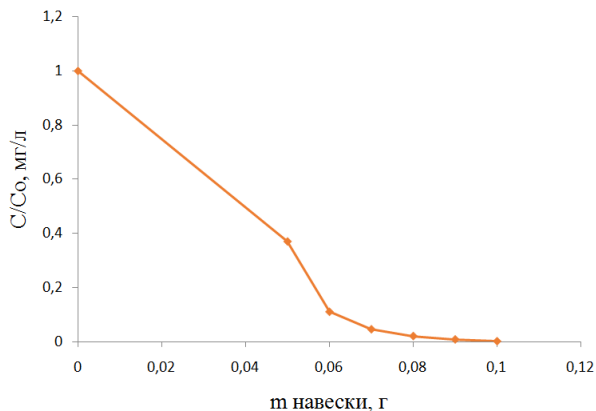


График фотокаталитической активности различных навесок фотокатализатора SbSI.

Таким образом, было установлено наличие фотокаталитической активности порошка сульфоиодида сурьмы и определена её зависимость от содержания катализатора в пробе. Исходя из графика был сделан вывод о том, что оптимальное значение концентрации катализатора составляет 6 мг/мл, при котором разложение красителя происходит на 88,9 %.

Список литературы

1. Tamilselvan M., Bhattacharyya A.J. Antimony sulphoiodide (SbSI), a narrow band-gap non-oxide ternary semiconductor with efficient photocatalytic activity // RSC Adv. 2016. V. 6. № 107. P. 105980–105987.
2. Ravi Gundeboina, Venkataswamy Perala, Vithal Muga. Perovskite Material-Based Photocatalysts // Revolution of Perovskite: synthesis, properties and application / ed. Arul N.S., Nithya V.D. 2020. P. 251–287.
3. Wang C. et al. SbSI Nanocrystals: An Excellent Visible Light Photocatalyst with Efficient Generation of Singlet Oxygen // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 9. P. 12166–12175.
4. Nowak M., Kauch B., Szperlich P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy // Rev. Sci. Instrum. 2009. V. 80. № 4. P. 4–7.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ КАДМИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Палий И.А., Лупейко Т.Г., Рыбальченко И.В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: paliyirina98@mail.ru

Ключевые слова: отход, очистка сточных вод, кадмий.

Соединения кадмия высокотоксичны, канцерогенны и обладают кумулятивными свойствами. Источником попадания Cd^{2+} в экосистемы являются сточные воды предприятий по производству Cd-содержащих пестицидов, красителей, аккумуляторов и др. Перспективным способом очистки от ионов тяжелых металлов, в том числе, от ионов Cd^{2+} , является сорбционный метод с применением дешевых реагентов [1-2].

В данной работе было изучено влияние температуры на степень извлечения ионов кадмия из водных растворов с помощью сорбента, полученного из техногенного отхода [3-4]. Для исследования использовали, в качестве модельного, водный раствор хлорида кадмия с исходной концентрацией Cd^{2+} ($C_{исх.}$) 1 г/л, а в качестве реагента – воздушно-сухой сорбент с размером зерна 0,25–0,5 мм. Сорбцию проводили в статических условиях: к 100 мл модельного раствора прибавляли навеску реагента и при заданной температуре перемешивали в течение 15 мин с помощью мешалки. Массу навески реагента, взятого для извлечения Cd^{2+} , варьировали от 1 до 20 г. Затем раствор отделяли от твердой фракции и определяли в нём остаточную концентрацию Cd^{2+} гравиметрическим или полярографическим методами [6]. Степень извлечения (СИ) ионов кадмия рассчитывали по формуле:

$$СИ = (C_{исх.} - C_{ост.}) / C_{исх.},$$

где $C_{ост.}$ - остаточная концентрация Cd^{2+} в растворе.

Как видно из рисунка, при повышении температуры процесс извлечения ионов Cd^{2+} из раствора протекает более эффективно. Так, если для очистки 100 мл исходного раствора, содержащего 1 г/л Cd^{2+} , до уровня ПДК(Cd^{2+}) при 15 °С требуется 20 г сорбента, то при 25 °С требуется 17 г, а при нагревании до 40 °С достаточно 12 г сорбента (см. рисунок), т.е. при повышении температуры расход реагента на сорбцию Cd^{2+} уменьшается. Это объясняется процессами, протекающими при очистке данным методом на поверхности зерен реагента. С учетом того, что основной массой отхода являются карбонаты кальция и магния [5], при повышении температуры их растворимость увеличивается. Кроме того, происходит усиление гидролиза входящих в состав реагента карбонатов, что подтверждается более интенсивным выделением углекислого газа при очистке нагретых растворов. Также при оценке влияния температуры на эффективность

извлечения ионов Cd^{2+} установлено, что при понижении температуры на каждые 10 градусов расход сорбента увеличивается примерно на 30 %.

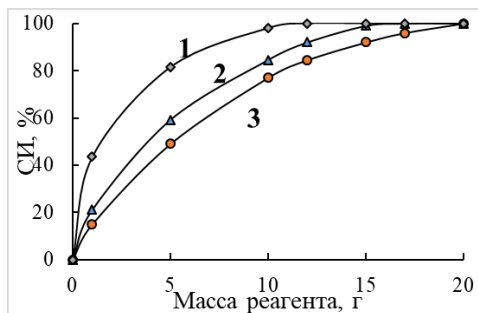


Рис. Зависимость СИ(Cd^{2+}) от массы реагента при температуре:
1 – 40 °С, 2 – 25 °С, 3 – 15 °С.

Полученные температурные зависимости позволяют рассчитывать массу реагента для очистки водных растворов от ионов Cd^{2+} данным методом в реальных условиях – с учетом климатических и технических особенностей промышленных предприятий.

Список литературы

1. Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Баян Е.М. Глубокая очистка водных растворов от хрома (III) техногенным карбонатсодержащим отходом // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. № 10. С. 1648-1650.
2. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Толстоброва Е.В. Очистка сточных вод от ионов алюминия техногенным карбонатсодержащим реагентом // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 50-55.
3. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Толстоброва Е.В. Очистка водных растворов от ионов свинца (II) техногенным карбонатсодержащим реагентом // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 10. С. 1511-1515.
4. Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунова М.О. Использование карбонатсодержащего техногенного отхода для очистки водных растворов от ионов цинка(II) // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 9. С. 1482-1486.
5. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О. Взаимодействие карбонатсодержащего реагента с ионами тяжелых металлов в водных растворах // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1063-1067.
6. МУ 31-03/04. Количественный химический анализ проб природных, питьевых и сточных вод. М.: Томский политехнический университет. 2006. 21 с.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ОТ ПРОИЗВОДСТВА ОБОГАЩЁННОГО МИНЕРАЛЬНОГО ПОРОШКА

Репинская А.А., Долгов Д.С., Озерянская В.В.

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: arinka98repinskaja@gmail.com

Ключевые слова: отходы, утилизация, минеральный порошок.

В современном мире проблема безопасной и скорейшей утилизации отходов приобретает всё большее значение. В связи с этим многие предприятия постепенно внедряют в производство малоотходные и безотходные технологии, что помогает улучшить ситуацию в направлении снижения загрязнения окружающей природной среды [1–3].

Так поступает и предприятие АО «Карбонат» в п. Жирнов Ростовской области, в состав которого входит линия по получению обогащённого минерального порошка, используемого в качестве компонента при производстве асфальтобетонных смесей. При изготовлении порошка образуется некоторое количество побочных продуктов, которые требуется утилизировать [4–6].

Целью работы явился поиск наиболее эффективных и наименее опасных для окружающей среды способов утилизации отходов от производства обогащённого минерального порошка.

Для достижения поставленной цели были изучены состав основного продукта производства – обогащённого минерального порошка, технология его получения, а также состав отходов, образующихся в результате реализации технологического процесса и подлежащих утилизации, после чего были рассмотрены возможные способы утилизации отходов и выбран оптимальный из них.

Исходным сырьём для производства обогащённого минерального порошка является отсев (фракция 0–5 мм) известняка, который получается на дробильно-сортировочном комплексе АО «Карбонат». Известняк – осадочная горная порода, состоящая преимущественно из кальцита CaCO_3 (CaO – 56%, CO_2 – 44%) [4]. Физико-механические свойства известняка приведены в таблице 1.

Также в минеральный порошок добавляется нефтяной битум, который представляет собой горючее твёрдое вещество, получаемое окислением остаточного продукта нефтеперегонки – гудрона – атмосферным воздухом, и добавляется поверхностно-активное вещество (ПАВ) – адгезионная добавка – однородная подвижная паста тёмно-коричневого цвета, не летучая, не взрывоопасная, не токсичная [7]. Добавление в состав порошка поверхностно-активных веществ или материалов, их содержащих, повышает эксплуатационные характеристики порошка.

Таблица 1. Физико-механические свойства известняка

Наименование показателей	Единица измерения	Значение показателей
Средняя плотность	т/м ³	2,6–2,75
Водопоглощение	%	0,0–2,07
Пористость	%	0,37–4,76
Предел прочности при сжатии		
— в сухом состоянии	КПа	57,6–145,0
— в водонасыщенном состоянии	КПа	51,4–139,8
Коэффициент разрыхления		1,733

Таким образом, в общем виде процесс получения обогащённого минерального порошка включает в себя сушку исходного сырья и его измельчение с добавлением битума и поверхностно активных веществ (ПАВ).

При дроблении известняка на дробильно-сортировочном заводе АО «Карбонат» образуется пыль известковая, которая накапливается в бункере пылегазоочистной установки и, в соответствии с ФККО, классифицируется как «Отходы известняка, доломита и мела в виде порошка и пыли малоопасные». После достаточного накопления указанный отход подлежит утилизации. Аналогичная ситуация наблюдается и при дроблении песчаника при производстве щебня. В ходе этого процесса в бункере пылегазоочистной установки оседает такой отход, как «Пыль газоочистки щебёночная», который также подлежит удалению из бункера и последующей утилизации [1, 4].

Для решения проблем утилизации вышеуказанных видов отходов можно выбрать несколько направлений. Одно из самых простых и наиболее распространённых – это захоронение отходов на специализированном полигоне. Вместо захоронения можно предложить несколько альтернативных вариантов утилизации указанных отходов: 1) при сортировке отходов можно выделить полезные фракции, которые затем возможно переработать; 2) реализовать для вторичного потребления; 3) повторно использовать в производстве. Такие мероприятия не только сократят объём отходов, поступающих на полигоны, но и принесут ощутимую экономическую выгоду предприятию [4, 8].

С учётом вышеизложенного, для уменьшения отходов от производства обогащённого минерального порошка на АО «Карбонат» и снижения их пагубного влияния на окружающую среду нами предлагается такие виды отходов, как «Отходы известняка, доломита и мела в виде порошка и пыли малоопасные» и «Пыль газоочистки щебёночную» использовать в качестве вторичного сырья, добавляя их в состав основного продукта –

обогащённого минерального порошка. Учитывая характеристики данных отходов, их добавление не изменит свойства и не снизит качество производимого минерального порошка.

Чтобы вовлечь указанные виды отходов в производство обогащённого минерального порошка необходимо задокументировать данные действия путём разработки технических условий (ТУ) и технического регламента (ТР) на минеральный порошок, в состав которого будут входить вышеперечисленные отходы [7].

Нами были изучены различные ТУ и ТР, на основании которых можно будет в дальнейшем произвести составление документов для минерального порошка с обновлённым составом [7].

Таким образом, выбрав наиболее рациональный путь утилизации отходов, можно не только уменьшить их количество на производстве, но и значительно снизить нагрузку на окружающую среду.

Список литературы

1. Фаюстов А.А. Утилизация промышленных отходов и ресурсосбережение. Основы, концепции, методы: монография. Москва, Вологда: Инфра-Инженерия. 2019. С. 5–18.
2. Озерянская В.В., Лоскутникова И.Н. Утилизация гальваноосадков в асфальтобетоны // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. 2004. № 6. С. 84–87.
3. Озерянская В.В., Месхи Б.Ч., Лазуренко Р.Р. Изучение и анализ природных сред, процессов и явлений. Ростов-на-Дону: Изд. центр ДГТУ. 2017. 149 с.
4. Ветошкин А.Г. Техника и технология обращения с отходами жизнедеятельности: учебное пособие. В 2-х частях. Ч. 2. Переработка и утилизация промышленных отходов. М.: Инфра-Инженерия. 2019. С. 6–7.
5. Озерянская В.В., Месхи Б.Ч., Свирская С.Н., Лазуренко Р.Р. Общая геология в курсах наук об окружающей среде. Ростов-на-Дону: Изд. центр ДГТУ. 2012. 228 с.
6. Соколов Л.И. Управление отходами (waste management): учебное пособие. М.: Инфра-Инженерия. 2018. С. 7–17.
7. ГОСТ Р 52129-2003. Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей: технические условия. М.: Госстрой России, ФГУП ЦПП. 2004. С. 1.
8. Мелконян Р.Г., Панихин Г.И. Утилизация опасных отходов: технология использования и утилизации опасных отходов: учебное пособие. М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС». 2018. С. 45–48.

СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

Санникова Н.Ю., Олейникова Е.А., Животенко Т.С., Никулин С.С.
*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж,
e-mail: cnu@inbox.ru*

Ключевые слова: коагуляция, лейканол, соли жирных кислот, каучук, латекс.

В нефтехимической промышленности, как и в ряде других промышленных отраслях, присутствуют свои достоинства и недостатки, к которым можно отнести:

достоинства:

- спрос на данную продукцию с каждым годом активно возрастает;
- расширяется ассортимент выпускаемой продукции;
- внедряются безотходные технологии, предусматривающие вторичное использование отходов и побочных продуктов;
- комплексное использование сырьевых ресурсов и др.;

недостатки:

- многие отходы производства не нашли вторичного применения;
- не до конца решены вопросы, связанные с решением экологических проблем ряда действующих производств, использование в некоторых технологических процессах соединений, обладающих повышенной токсичностью и стойкостью к биологическому разрушению и др.

Решения данных задач являются актуальным для промышленности, производящей каучуки эмульсионной полимеризацией. Общеизвестно, что при производстве эмульсионных каучуков в качестве эмульгаторов в настоящее время используются мыла на основе талового масла и солей высших жирных кислот, а в качестве диспергатора – лейканол, который обладает стойкостью к биологическому разложению и полностью не удаляется на очистных сооружениях. Применение таких реагентов приводит к загрязнению артезианские скважин, обеспечивающих население городов питьевой водой. Однако, производство каучуков на сегодняшний день не может исключить применение лейканола из технологического процесса.

Поиск путей извлечения лейканола из сточных вод (серума), образующихся при выделении каучука из латекса, является важной технологической задачей.

Цель исследования – снижение экологической напряженности при производстве эмульсионных каучуков с применением в технологическом процессе низко- и высокомолекулярных солей аммония.

Сравнение проводили с таким общепринятым коагулянтом как хлорид натрия, который и до настоящего времени используется в технологии выделения каучука из латекса.

В исследовании использовали следующие виды коагулянтов:

- N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ДМДААХ);
- поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ВПК-402).

На основе данных солей готовили водные растворы с концентрацией 1,9 - 2,1 %.

- хлорид натрия с концентрацией 20,0 %.

В качестве объектов исследования использовали латекс марки СКС-30 АРК производства АО «Воронежсинтезкаучук», обладающий следующими характеристиками (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика бутадиен-стирольного латекса производства каучука СКС-30 АРК [1]

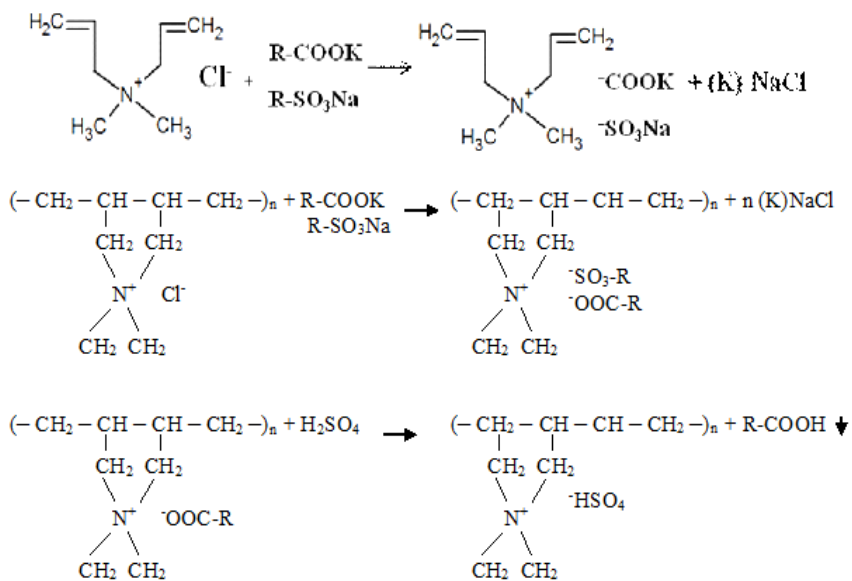
Наименование показателей	Значение
Сухой остаток, % мас.	21,3
Поверхностное натяжение, $[\sigma]$, мН/м	61,3
pH латекса	9,6
Содержание связанного стирола, % мас.	22,5

Процесс выделения каучука из латекса проводили по общепринятой методике, описанной в работе [2] при температуре 20-25 °С. Полноту коагуляции оценивали гравиметрически и визуально по прозрачности серума.

Проведенные исследования показали, что полнота коагуляции латекса достигалась при расходе хлорида натрия до 240 кг/т каучука.

При использовании в технологии каучука из латекса ДМДААХ расход данного катионного электролита составил 20-25 кг/т каучука, а при применении ВПК-40 – 2,0–2,5 кг/т каучука. Полученные экспериментальные результаты показали, что расход низкомолекулярного катионного электролита (ДМДААХ) в 10 – 12 раз ниже, а ВПК-402 – в 100-120 раз ниже, чем расход хлорида натрия.

Исследования по содержанию токсичного лейканола в серуме показали, что в случае применения хлорида натрия его содержание составляло 240-250 мг/дм³ [3, 4]. Применение катионных электролитов позволило снизить содержание лейканола в сточных водах в случае применения ДМДААХ до 10-12 мг/дм³, а при использовании ВПК-402 – до полного его отсутствия. Это связано с тем, что катионные электролиты химически взаимодействуют с лейканолом с образованием нерастворимых ионно-солевых комплексов.



Проведенными исследованиями была установлена особенность поведения данных ионно-солевых комплексов в кислой среде. Так ионно-солевой комплекс, полученный на основе катионных электролитов с канифольным мылом, мылом на основе талового мала, солей жирных кислот в кислой среде распадался с образованием соответствующих органических кислот и катионного электролита. Образование данной карбоновой кислоты отмечалось появлением маслянистой пленки на поверхности водной фазы.

В тоже время продукт взаимодействия катионного электролита с лейканолом давал ионно-солевой комплекс, который не разлагался подкисляющим агентом с выделением сульфокислоты и катионного электролита, т.е. данный комплекс был устойчив к действию кислоты и при выделении каучука из латекса он не разлагался и сохранялся в целостности в крошке каучука и не загрязнял при этом водной фазы.

Таким образом, на основе проведенных исследований установлено, что применение катионных электролитов позволяет в десятки и сотни раз снизить расход коагулирующего агента в сравнении с расходом хлорида натрия. Содержание токсичного продукта лейканола в сточных водах в случае применения полимерного катионного электролита полностью исключается.

Список литературы

1. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж: ВГУИТ. 2015. 315 с.

2. Пояркова Т.Н., Пикулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Издательский Дом «Академия Естествознания». 2011. 124 с.

3. Никулин С.С., Вережников В.Н. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов // Химическая промышленность сегодня. 2004. № 4. С.26-37.

4. Никулина Н.С., Булатецкая Т.М., Провоторова М.А., Пугачева И.Н., Вережников В.Н., Никулин С.С. Изучение возможности применения в производстве эмульсионных каучуков неорганических солей аммония // Вестник ВГУ. 2017. № 4. С. 37-40.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ CeO_2 ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Скрышник М.Ю., Баян Е.М., Волочаев В.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: mskryshnik@sfedu.ru

Ключевые слова: фотокатализ, диоксид церия, гидротермальный синтез, очистка сточных вод.

С каждым днем проблема загрязнения окружающей среды становится более актуальной, приобретая массовый характер. Гетероциклические органические красители (метиленовый синий (МС), родамин В и др.) имеют широкое промышленное применение и являются одним из источников загрязнения водоемов. Очистка промышленных сточных вод (СВ) традиционными методами (механическими, биологическими) не всегда приводит к необходимым результатам из-за медленного действия и низкой степени очистки. Одним из наиболее эффективных методов удаления органических загрязнителей из СВ является фотокатализ [1]. Наноразмерные оксидные материалы или смешанные наноконпозиты на их основе могут выступать в качестве фотокаталитических агентов.

Фотокаталитический метод очистки основан на внедрении в СВ наночастиц, способных под действием УФ-излучения ускорять разложение органических загрязнителей. Данное явление происходит вследствие возбуждения электрона при поглощении света определенной длины волны и его перехода из валентной зоны в зону проводимости с образованием электронно-дырочной пары. Возбужденные электроны могут вступать в реакцию с акцепторами электронов, такими как O_2 , который находится на поверхности катализатора или растворен в нем. В то же время молекулы органического загрязнителя сорбируются на поверхности катализатора с последующим протеканием радикальных реакций разложения сорбированных молекул [2].

В данной работе исследована возможность использования в качестве фотокатализатора диоксида церия с шириной запрещенной зоны 3,17 эВ. Главными преимуществами CeO_2 являются высокая термическая и химическая стабильность, фотокаталитическая активность, наличие меньшей по значению ширины запрещенной зоны, чем у широко используемого фотокатализатора TiO_2 , что обеспечивает способность материала поглощать в УФ-диапазоне [1].

Установлено, что наиболее высокими фотокаталитическими свойствами обладают наноразмерные частицы [3]. Поскольку фотокатализ является гетерогенным процессом, увеличение площади поверхности способствует лучшему его протеканию.

Цель данной работы состояла в синтезе наноразмерных материалов диоксида церия различными методами с последующим исследованием их структуры и фотокаталитических свойств.

Фотокаталитические материалы CeO_2 были синтезированы двумя методами: осаждением из водного раствора и гидротермальным. В качестве прекурсора использовали хлорид церия (III). На первой стадии проводили осаждение гидроксида церия (III) раствором аммиака до $\text{pH}=7$. Полученный после промывания и окисления кислородом воздуха гидроксид церия (IV), имеющий бледно-желтую окраску, высушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$. На втором этапе проводили термическую его обработку при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Гидротермальный синтез проводили в течение 6 ч в щелочном растворе при $\text{pH}=9$, температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Синтезированные материалы были изучены рентгенофазовым анализом (дифрактометр ARL`Xtra, CuK_α -излучение). Рентгенограмма прокаленного образца CeO_2 показана на рисунке.

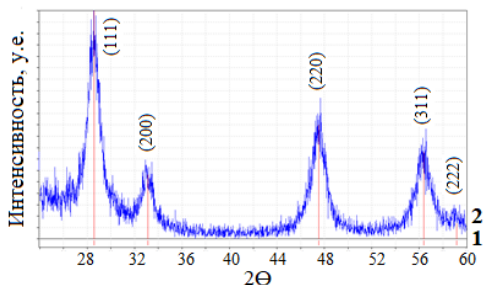


Рис. Рентгенограммы синтезированного CeO_2 (2) и из базы данных (1).

Прокаленный образец показывает пики РФА, которые соответствуют (111), (200), (220), (311) и (222) плоскостям кубической структуры флюорита CeO_2 . Стоит заметить, что пики отражения широкие, следовательно размер кристалла мал и должен находиться в диапазоне наноразмерности. Средний размер кристаллитов материала рассчитывался по уширению пика отражения (111) с использованием уравнения Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

где λ -длина волны рентгеновского излучения, ($1,5418\text{ \AA}$), K -константа, принятая за 0,9, θ -угол дифракции, а β -полная ширина на половине высоты пика [1]. Установлено, что средний размер кристаллитов составляет 11 нм. Для материала CeO_2 , полученного гидротермально, средний размер кристаллитов составляет 18 нм.

Фотокаталитическая активность (ФКА) порошков CeO_2 оценивалась по разложению модельного загрязнителя метиленового синего (МС):



Контроль концентрации МС после фотокатализа проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре КФК-2МП. Степень очистки раствора оценивали по доле разложившегося МС (отношение концентрации разложившегося МС к исходной концентрации).

В результате было обнаружено, что степень очистки за 30 мин контакта CeO_2 с очищаемым раствором составляет около 50 %, причем эффективность действия катализатора зависит от условий его синтеза. Диоксид церия, полученный гидротермальным методом, оказался более эффективен в качестве фотокатализатора, чем порошок, полученный при прокаливании. Так, за 60 мин контакта с очищаемым раствором CeO_2 , синтезированный гидротермалью, разложил 52 % МС, в то время как второй образец – 49 %. При этом у порошка, полученного гидротермальным методом, наблюдалось более сильное увеличение степени очистки по мере увеличения времени контакта с очищаемым раствором (от 49 % до 54 %), чем у материала, полученного прокаливанием, который вне зависимости от времени после 30 мин контакта показал почти один и тот же процент очистки (49-50 %).

В результате работы были получены различными методами наноразмерные образцы оксида церия (IV), обладающие фотокаталитическими свойствами, при сравнении которых установлено, что с помощью CeO_2 , синтезированного гидротермалью, можно достичь более высокую степень очистки растворов от органических красителей фотокаталитическим методом.

Список литературы

1. Maensiri S., Masingboon C., Laokul P., Jareonboon W., Promarak V., Anderson P., Seraphin S. Egg White Synthesis and Photoluminescence of Platelike Clusters of CeO_2 Nanoparticles // *Crystal growth & design*. 2007. V 7. №5. P. 950-955.
2. Akerdi A.G., Bahrami S.H. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019. V.7. №5. P.1-19.
3. Li Y.X., Zhou X.Z., Wang Y., You X.Z. Preparation of nano-sized CeO_2 by mechanochemical reaction of cerium carbonate with sodium hydroxide // *Materials Letters*. 2004. V 58. P. 245-249.
4. Lu C.H., Wang H.C. Formation and microstructural variation of cerium carbonate hydroxide prepared by the hydrothermal process // *Materials Science and Engineering*. 2002. B 90. P. 138–141.

ВЫБОР ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БУТАНОЛА-1 ИЗ ВОДЫ

Харланова А.Г., Филиппов Д.Ю., Кучменко Т.А.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж,*

e-mail: kharlanova.arina@yandex.ru

Ключевые слова: гидрофобные, гидрофильные растворители, вода, бутанол-1, детектирование, газовые сенсоры

Электронный нос - современный прибор, нашедший применение в различных областях: медицина, пищевая промышленность, экология. При измерении воды прибором фиксируется различие в составе, что может быть обусловлено присутствующими в ней примесями, в том числе и антропогенного характера.

Обнаружение и идентификация загрязняющих веществ напрямую в водной фазе ограничены из-за мешающего влияния воды на отклики сенсоров, поэтому в качестве пробоподготовки выбран простой и быстрый метод экстракции. Ацетон, хлороформ и гексан, отличающиеся друг от друга полярностью и растворимостью в воде, взяты в качестве экстрагентов бензальдегида, толуола, бутанола-1. Выбранные органические соединения должны быть совместимы с детектирующим устройством, а растворители иметь большую летучесть, по сравнению с аналитами, но при этом эффективно их концентрировать из воды.

Цель работы: выбрать растворители для экстракции малолетучих органических соединений из сточных вод (на примере бутанола-1).

Оценку летучести проводили методом пьезокварцевого микровзвешивания по величине аналитического сигнала пьезосенсоров при сорбции равновесной газовой фазы над каплей индивидуального вещества. По результатам построили гистограммы зависимости ΔS_{\max} (Гц·с) от τ (с) (рис. 1), где τ – время одного измерения, 200 с.

Дифференциация выбранных веществ по летучести показывает возможность применения экстракции в качестве пробоподготовки для дальнейшего определения загрязнителей в воде.

Из растворителей наименьший отклик по сигналам сенсоров характерен для гексана, поэтому выделяем его в качестве оптимального. По литературным данным этот растворитель применяют для извлечения из водных и водно-солевых растворов бутанола-1, толуола. В качестве экстрагируемого вещества выбираем бутанол-1, так как он более летуч.

Установим минимальную концентрацию аналита в экстракте, фиксируемую электронным носом. Для этого готовим несколько систем с разной концентрацией в них бутанола-1.

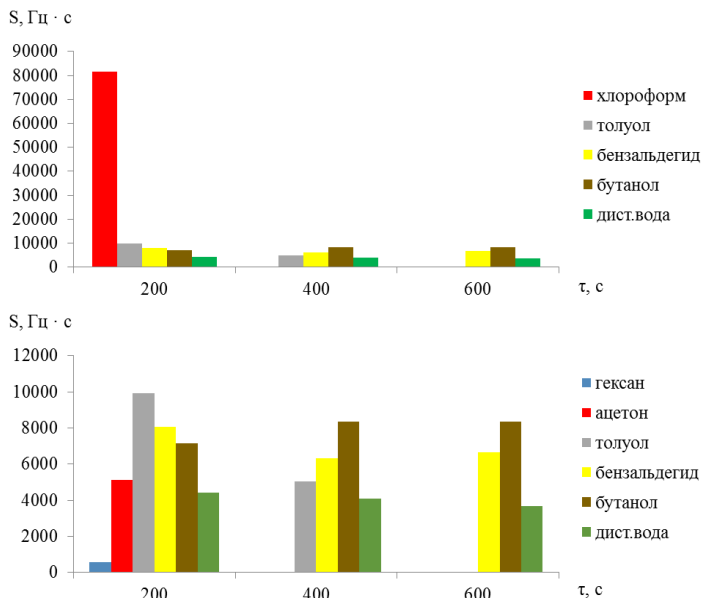


Рис. 1. Дифференциация органических соединений по летучести.

Эксперимент показал возможность фиксирования одноатомного спирта выбранным детектирующим устройством по остаточному количеству в смеси, но только при высокой концентрации его в гексане ($C = 32400$ мг/л). По справочнику [1] коэффициент распределения (D) бутанола между неполярным растворителем и водой равен 0,25. При извлечении анализа из водной фазы с учётом D , концентрация в экстракте будет ниже предела обнаружения детектирующего устройства.

Изучили возможность проведения экстракции летучими органическими растворителями, в частности гексаном, для дальнейшего определения бутанола-1 по остаточному количеству в экстракте. Перспективным методом для идентификации и снижения предела обнаружения анализа является пьезокварцевое микровзвешивание с фиксированием массы сухого остатка.

Список литературы

1. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Воронеж: Изд-во ВГУ. 1992. С. 156.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Шипилова Ю.Ю., Логинов С.В., Масалевич А.И.

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

кафедра общей химической технологии и катализа,

e-mail: shipilova.iuliya@yandex.ru

Ключевые слова: рисовая шелуха, пиролиз, газификация.

В настоящее время рециклинг отходов растениеводства и пищевой промышленности с получением востребованных народным хозяйством продуктов является актуальной задачей. Особое значение имеет переработка рисовой шелухи (лузги), так как рис представляет собой один из наиболее значимых пищевых продуктов в мире, занимая по посеву 2-е место [1]. Рисовая шелуха содержит в своем составе лигнин, клетчатку, а также уникальные пористые слои кремнезема. При годовом урожае, например, в 1 млн. тонн образуется 200 тыс. тонн рисовой шелухи (РШ) со средней насыпной плотностью 140 кг/м^3 , что составляет $1,4 \text{ млн. м}^3$, даже после сжигания шелухи образуется $0,14 \text{ млн. м}^3$ золы. В связи с этим эффективная утилизация РШ очень важна, особенно в странах, где рис является основной возделываемой культурой, среди них Индия, Китай, Египет, Южная Корея, Узбекистан, страны Африки и частично Россия. Сжигание РШ приводит к загрязнению окружающей среды, поэтому необходимо разрабатывать технологии, способные решать как вопросы экологической безопасности, так и нарабатывать новые материалы.

Для технически организованного получения продуктов термической обработки РШ с разным содержанием органической и неорганической частей (различные пропорции аморфного углерода, от 50 % до 5% масс. и аморфного диоксида кремния, от 50 % до 95% масс.) использовалась пилотная установка компании «Финтека» производительностью по сырью 5 кг/час, со ступенчатой организацией процесса:

- сушка сырья;
- низкотемпературный пиролиз или газификация в шнековом реакторе;
- охлаждение и сбор полученного продукта [2].

В зависимости от условий проведения процесса, таких, как время пребывания, температура, наличие или отсутствие притока воздуха и т.д., получены полезные компоненты в виде твердых дисперсных аморфных остатков углерода с диоксидом кремния, тепловой энергии, отходящей парогазовой смеси H_2O и CO_2 , а также незначительного количества смолистой жидкости, которая может быть использована для выработки углеводородного топлива.

Результаты исследований. Исследовались свойства сырья и полученных образцов с различным соотношением аморфных С и SiO₂:

образец №1- рисовая шелуха; образец №2 - продукт преимущественного пиролиза с последующей газификацией на выходе из реактора, РПг; образец №3 - продукт первичного пиролиза с преимущественной газификацией, РпГ; образец №4 - продукт газификации, РГ. Образцы 2-4 получены при температуре 550°С, в различных технологических режимах в шнековом реакторе.

Ситовой анализ показал, что наиболее представительные фракции продуктов термоллиза находятся на ситах: 0,630, 0,500 и 0,315 мм.

У продукта пиролиза наблюдается меньшее распределение по тонким фракциям, основная масса крупнее 0,3 мм, 85,2% масс. У продукта преимущественной газификации более широкое распределение по фракциям и около 89% масс. крупнее 0,16 мм. У продукта газификации – еще более широкое распределение по фракциям и около 97% масс. крупнее 0,063 мм, что является свидетельством большего выгорания углерода из сырья при газификации и соответствующего развала чешуек шелухи с нарастанием зольного остатка. Наблюдения под микроскопом показали, что крупные фракции образцов, прошедших термическую обработку на пилотной установке, представлены частицами с соотношением длины к ширине как 10:1, в срединных фракциях – как 3:1, в нижних фракциях соотношение приближается к 1:1.

Показатели влажности сырья и продуктов термоллиза получены по методике определения гигроскопической воды; для определения удельной поверхности образцов был применен метод тепловой десорбции азота. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели влажности и удельной поверхности образцов

Образец	Влажность, %	Удельная поверхность, м ² /г
РШ	5,2	0,55
РПг	0,2	69,10
РпГ	2,2	40,75
РГ	2,2	55,70

Из представленных данных следует, что термообработка ведет к значительному росту удельной поверхности. При этом продукт пиролиза, очевидно, обладает большей удельной поверхностью за счет большей доли остаточного аморфного углерода, о чем также свидетельствует его минимальная влажность, а значит, повышенная гидрофобность. Продукт газификации имеет сравнительно меньшую удельную поверхность, что может быть связано с меньшей долей в нем аморфного углерода; продукт пиролиза и дальнейшей газификации имеет наименьшую удельную

поверхность, что, видимо, связано с активным выгоранием при газификации аморфного углерода, образовавшегося при пиролизе.

Исследования химического состава образцов проведены с использованием энерго-дисперсионного рентгено-флуоресцентного прибора Shimadzu EDX-8000, результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав образцов, оксиды

Компонент	РШ	РПГ	РпГ	РГ
SiO ₂	41,9	79,7	84,1	80,9
SO ₃	23,8	2,8	1,9	1,9
P ₂ O ₅	18,7	4,9	3,6	3,2
K ₂ O	8,1	9,2	6,6	9,6
CaO	5,9	2,1	1,5	2,0
Fe ₂ O ₃	1,1	1,0	2,0	2,0
MnO	0,3	0,2	0,2	0,3
CuO	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
ZnO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Химический состав образцов представлен в пересчете на оксиды. В таблице отсутствуют данные по содержанию углерода и водорода, так как это связано с особенностями рентгено-флуоресцентного анализа. Преобладают соединения кремния, фосфора, калия, кальция. Содержание серы в образцах, очевидно, снижается симбатно с содержанием углерода и водорода. Результаты химического анализа четко согласуются с наблюдениями, полученными при исследовании гранулометрического состава и удельной поверхности образцов.

Дериватограммы получены с помощью прибора для термогравиметрического анализа и дифференциально-термического анализа (ДТА) типа «ДЕРИВАТОГРАФ - Q1500 D» фирмы «Paulik and Paulik» (Венгрия).

1. При окислении РШ до 1000°C потеря массы составляет 88%, что связано с разрушением структур целлюлозы и лигнина (при температуре равной 500°C – потеря массы 70%) с окислением углерода, водорода и серы, выделением CO, CO₂, H₂O и SO_x. Благодаря полициклическому ароматическому строению, лигнин разлагается при более высоких температурах. Для РШ при 100°C наблюдается эндоэффект, связанный с удалением гигроскопической воды, при 200-300-350°C имеется экзоэффект, связанный с удалением летучих лабильных органических веществ с выделением CO и CO₂, при 500-650-750°C наблюдается экзоэффект, связанный с разложением целлюлозы и лигнина и выгоранием С.

2. В процессе нагрева С выгорает, для карбонизата РПГ Δm=51,0. При температуре 1150 °С, потеря массы составляет 51,2 %. Из этого следует,

что летучие элементы окисляются, а их оксиды выделяются на всем интервале температур. При температуре 100°C наблюдается эндоэффект, связанный удалением гигроскопической воды. При температуре 400°C наблюдается слабо выраженный эндоэффект, связанный с выделением монооксида углерода при разложении органической составляющей. При температуре 1100°C наблюдается экзоэффект от кристаллизации SiO₂.

3. Для продукта газификации РГ суммарная потеря массы составляет 19%. При температуре 100°C наблюдается эндоэффект, связанный с удалением гигроскопической воды. При температуре 300-400°C наблюдается экзоэффект удаления летучих лабильных органических соединений с выделением CO и CO₂. При температуре 500-750°C имеется экзоэффект от разложения целлюлозы и лигнина.

Выводы. Исследования образцов после термообработки рисовой шелухи на пилотной установке показали возможность получения различных видов продуктов с заранее заданными свойствами, такими, как удельная поверхность, гидрофильность и гидрофобность. Свойства продуктов могут регулироваться технологическими режимами и условиями термообработки, в присутствии кислорода воздуха и без него. Организация процесса на пилотной установке может проецироваться на промышленные объемы переработки рисовой шелухи. Особый интерес представляет исследование сорбционных характеристик полученных продуктов при очистке сточных вод и газоочистке. Образец РПг, преимущественного пиролиза, показал наибольшее значение удельной поверхности 69,1 м²/г.

Дальнейшие исследования должны быть нацелены на обеспечение экологической безопасности термообработки растительных отходов с решением вопросов очистки отходящих от установки газов.

Список литературы

1. Логинов, С.В. Физико-химические основы и экологические аспекты производства черной из отходов и субпродуктов животноводства / С.В. Логинов, А.А. Луккен, И.Н. Кузнецова // дизайн. Материалы. Технология. 2013. № 1 (26). С.71-78.

2. Шипилова Ю.Ю., Логинов С.В. Утилизация органических углеродсодержащих отходов с получением черной и сорбентов // Сборник научных работ XII Международного конкурса «Молодежь в науке: новые аргументы». Липецк: Научное партнерство «Аргумент». 2019. С. 209-213.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕНОСТЕКЛА С ДОБАВКАМИ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ.

Юрченко В.Е., Юрченко Е.Е., Какосьян А.А.
Сочинский государственный университет, Сочи,
e-mail: wsonormalno@yandex.ru

Ключевые слова: пеностекло, ионы меди, фунгицидные свойства, нагревательный элемент.

Пеностекло имеет широкое применение в строительной отрасли, так как обладает относительно высокой механической прочностью, негорючестью, водостойкостью и биостойкостью.

Оно изготавливается из измельченного стеклянного боя с добавками порообразующих веществ (газообразователей). Полученная смесь нагревается при $t=800-900$ °С. Частицы стекла спекаются, а выделяемые газы вспучивают стекломассу, образуя в ней поры [1,2].

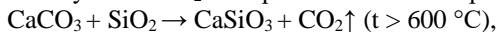
В данной работе получение пеностекла было произведено по следующему принципу:

1. Размягчение стекла при $t = 700 - 750$ °С, сплавление частиц друг с другом и образование тонких пленок стекломассы между ними.

2. Разложение вспенивающей добавки (NaNO_3) и выделение O_2 при $t \approx 400$ °С:



3. Получение CO_2 из карбонатного газообразователя (мела):



4. Пиролиз CuSO_4 ($t = 650 - 700$ °С):



с последующим взаимодействием CuO и компонентами стекла.

В результате ионы меди Cu(II) внедрились в структуру пеностекла, за счет образования сложных силикатов. Полученное пеностекло приобрело голубую окраску, характерную для цветных стекол с добавками ионов меди.

5. Вспучивание стекломассы выделившимися газами, раздувание сплошных пленок и образование пор в материале.

6. Охлаждение и затвердевание стекломассы, закрепление образовавшейся ячеистой структуры.

В результате проведенного синтеза получены образцы пеностекла с добавками ионов меди. Они имеют голубой окрас, пористую структуру, $\rho_{\text{ср}} = 1,38$ г/см³. Водопоглощение растет с увеличением концентрации (максимальное значение при концентрации Cu 10 % масс). Такой материал, благодаря фунгицидным свойствам подходит для применения в

растениеводстве, а декоративные свойства позволят применить его в ландшафтном дизайне; субстраты с меньшей концентрацией ионов меди могут послужить добавкой в строительные материалы.

Помимо этого, была изучена возможность использования пеностекла для создания электрического нагревательного элемента.

Использовался следующий метод получения пеностекла [4], с созданием состава шихты из четырех слоев, помещаемых один на другой в следующем порядке:

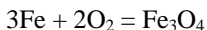
1. Нижний изолирующий слой. Исходный состав: стеклянный порошок, полученный из измельченного стеклобоя, с добавками 2% масс. CaCO_3 в виде мела и 3% масс. KNO_3 как газообразователя.

2. Проводящий слой. Исходный состав: порошок железа с добавками оксида меди (CuO), углерода в виде активированного угля и смеси на основе стеклянного порошка.

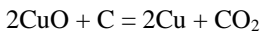
- размягчение стекломассы

- разложение газообразователя и вспенивающего агента с выделением газов, вспучивающих стекломассу

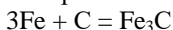
- частичное окисление металлического железа:



- частичное восстановление оксида меди:



- образование Fe_3C :



- механическое внедрение частиц металлов в стеклянную матрицу в процессе застывания,

- механическое и химическое внедрение оксидов металлов в стеклянную матрицу.

3. Верхний изолирующий слой. Исходный состав: аналогично нижнему изолирующему слою.

4. Дополнительный защитный слой. Исходный состав: стеклянный порошок.

После проведения синтеза на торцах полученного образца сформированы контактные площадки из чистой меди, к которым припаяны медные контакты. Готовый образец - монолитный прямоугольный параллелепипед 55x25x25 мм, толщиной слоев от 3 до 7 мм и $\rho = 2,3 \text{ г/см}^3$.

Преимущества полученного элемента:

1. Возможность длительного эксплуатации без потери работоспособности, в том числе в химически агрессивных средах, за счет:

-предварительной высокотемпературной обработки проводящего композиционного слоя в окислительной среде,

-значительной площади поперечного сечения,

-трехслойной защитой проводящего слоя инертными материалами.

2. Наличие защитного стеклянного слоя, позволяющий исключить применение дополнительных покрытий.

Список литературы

1. Н. И. Минько [и др.]. Теплоизоляционные стекломатериалы. Пеностекло. Белгород. 2016. 262 с.
2. Демидович Б. К. Пеностекло. Минск: Наука и техника. 1975. 248 с
3. Кетов А. А., Толмачев А. В. Пеностекло — технологические реалии и рынок // Строительные материалы. 2015. № 1. С. 17–31.
4. Спиридонов Ю. А., Орлова Л. А. Проблемы получения пеностекла // Стекло и керамика. 2003. № 10. С.10–11
5. Зайцев Ю.В. и Марченко А.Н. Полупроводниковые резисторы в радиосхемах. М. «Энергия». 1971. 112 с.

IV. ХИМИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ МАГНИОНИОБАТ СВИНЦА-МАГНОТИТАНАТ ЛАНТАНА

Бикияшев Э.А., Дармаева Н.Б., Побежимова А.А
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: nadezhda.darmaeva2013@mail.ru

Ключевые слова: релаксорные сегнетоэлектрики, магнониобат свинца

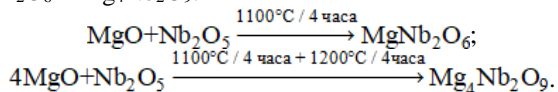
Твердые растворы на основе магнониобата свинца ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$; PMN) долгие годы остаются объектами активных исследований. С одной стороны, это объясняется продолжающимся теоретическим анализом и экспериментальным изучением уникальной структуры низкотемпературной полярной фазы, система диполь-дипольных взаимодействий в которой обуславливает релаксорное поведение. Экспериментально установлен факт пространственной композиционной неоднородности магнониобата свинца.

Целью настоящей работы было изучение механизма реализации композиционного 1:1 упорядочения, роли термической предыстории на признаки катионного упорядочения. Особое внимание уделено области малых добавок ионов лантана.

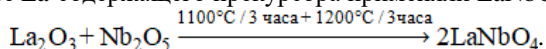
Состав материалов и концентрационный интервал легирования может быть описан следующим образом:

$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x [\text{Mg}_{(1+x)/3} \text{Nb}_{(2-x)/3}] \text{O}_3$; ($x = 0 - 0.01 - 0.03 - 0.05 - 0.08 - 0.10 - 0.125 - 0.15$).

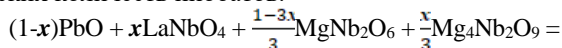
Для того чтобы предотвратить загрязнение искомым продуктом примесными пироклорными фазами на основе ниобатов свинца, синтез материалов выполняли по модифицированной колумбитной технологии, заменив оксиды магния и ниобия предварительно полученными ниобатами MgNb_2O_6 и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$:

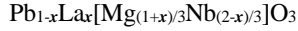


Принимая во внимание высокую гигроскопичность оксида лантана La_2O_3 , в качестве La-содержащего прекурсора применяли LaNbO_4 :



Синтез твердых растворов выполняли в ходе двухстадийного обжига ($800^\circ\text{C}[3 \text{ часа}]/900[2 \text{ часа}] + 1000^\circ\text{C}/2 \text{ часа}$) смеси оксида PbO и стехиометрических количеств ниобатов:





Для компенсации потерь оксида свинца в процессе синтеза и последующего спекания в реакцию смесь вводили 4 масс.% избытка PbO, обжиги выполняли в присутствии PbO-содержащей засыпки

На рис.1 представлены фрагменты дифрактограмм некоторых керамических материалов, охлажденных от температуры спекания со скоростью остывания выключенной печи. Видно, что примененная технология синтеза твердых растворов и контроль PbO-стехиометрии в процессе спекания керамики позволили избежать появления нежелательных пиррохлорных фаз. После медленного охлаждения в некоторых образцах пиррохлорная примесь присутствовала, но её содержание не превышало 1-2%.

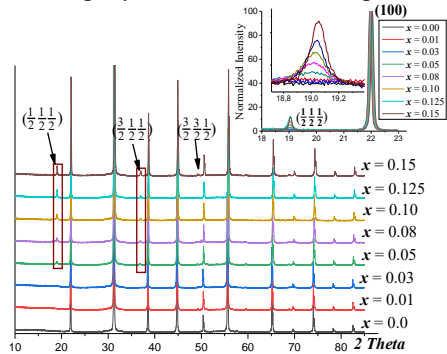


Рис.1

На приведенных дифрактограммах видно усиление интенсивности рефлексов с полу-целочисленными индексами с ростом степени легирования магнониобата свинца. Отметим, что их появление требует удвоения параметра кубической ячейки (переход от пр. группы $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ к $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Но в целях единообразия и наглядности на Рис.2 приведены параметры перовскитной субъячейки.

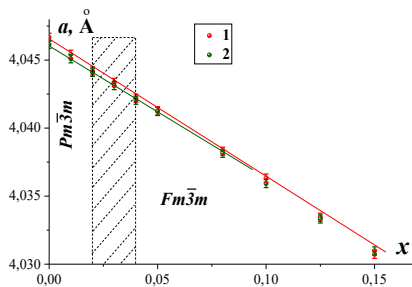


Рис.2

Как видно, изменение параметров кубических фаз хорошо коррелирует с уменьшением среднего ионного радиуса катионов A при мало меняющемся ионном радиусе B -катионов: в данном интервале концентраций средний радиус катионов A уменьшается от 1.630\AA до 1.60\AA , тогда как средний радиус катионов B растет от 0.807\AA до 0.811\AA). Но одновременно наблюдается отклонение от линейного уменьшения параметров ячеек в системе $(1-x)\text{PMN}-x\text{LMN}$ (при $x \approx 0.08-0.10$). В данном случае, излом в параметрах ячеек может быть связан с переходом от растворения ионов лантана в наномасштабных катионно-упорядоченных кластерах (что в модели *spacecharge* способствует их нейтрализации и укрупнению) к их более однородному распределению по объему перовскитного зерна (в модели *randomlayer*). В этом случае меньший ионный радиус La^{3+} должен, видимо, сильнее способствовать уменьшению параметров ячеек. Одновременно уменьшающийся толеранс-фактор твердых растворов (особенно при переходе к "глобальному" катионному упорядочению по модели *randomlayer*) может спровоцировать повороты кислородных октаэдров и, с одной стороны, вызвать дополнительное смятие структуры, которое внешне будет выглядеть как проявление отклонения от закона Vegarda, а, с другой стороны, может вызвать изменение характера температурного структурного перехода и сказаться на диэлектрических свойствах твердых растворов.

Возможными причинами занижения параметров ячейки медленно охлажденных фаз может быть либо отклонение от стехиометрии в A -подрешетке, например, за счет потерь Pb в газовую фазу), либо различие в степени равновесности исследуемых состояний (в степени замороженности/завершенности диффузионных процессов). Вторая из названных причин, например, явно сказывается на сверхструктурных отражениях. При качественном сравнении видно, что их интенсивность практически не отличалась в образцах, закаленных от температуры спекания и охлажденных со скоростью остывания выключенной печи. Видимо, в обоих случаях диффузионные процессы не успевают за изменением параметра состояния, и эти оба варианта охлаждения представляют собой жесткое и более щадящее закаливание. При программируемом охлаждении, во-первых, сверхструктурные отражения обнаруживаются раньше (начиная с $x = 0.02$), во-вторых, значительно растет их интенсивность (Рис.3-3(a,b)). Соответственно, можно утверждать, что образцы с $x \geq 0.02$, полученные при охлаждении со скоростью 5 degree/hour , при комнатной температуре находятся в гораздо более равновесном состоянии.

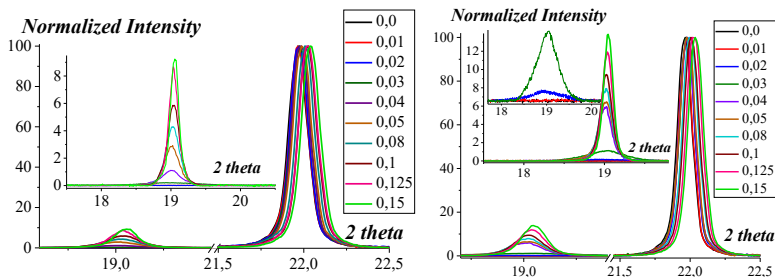


Рис. 3.(a,b)

Список литературы

1. Cross L. E. *Ferroelectrics*. 1987. 76, 241
2. Colla E.V. Koroleva E. Yu., Okuneva N. M., Vakhrushev S. B. Long-time relaxation of the dielectric response in lead magnoniobate // *Phys. Rev. Lett.* 1995. 74. 1681-1684.
3. Bobnar V., Kutnjak Z., Pirc R., Blinc R., Levstik A. Crossover from glassy to inhomogeneous-ferroelectric nonlinear dielectric response in relaxor ferroelectrics // *Phys.Rev. Lett.* 2000. 84. 5892-5895.
4. Westphal V., Kleemann W., Glinchuk M. D. Diffuse phase transitions and randomfield-induced domain states of the “relaxor” ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ // *Phys. Rev.Lett.* 1992. 68. 847.
5. Jeong I. K., Darling T. W., Lee J. K., Proffen Th., Heffner R. H., Park J. S., Hong K. S., Dmowski W., Egami T. Direct observation of the formation of polar nanoregions in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ using neutron pair distribution function analysis // *Phys. Rev. Lett.* 2005. 94. 147602.
6. Xu G., Shirane G., Copley J. R. D., Gehring P. M. Neutron elastic diffuse scattering study of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ // *Phys. Rev. B* 2004. 69. 064112.

СИНТЕЗ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ НА СОВМЕЩЕННОМ ТОПЛИВЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Брюхов Р.Р., Андреева Н.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург,
e-mail: b2roman@yandex.ru

Ферриты являются неотъемлемой частью любого электронного устройства. Для удовлетворения потребностей электронной промышленности необходимо иметь возможность создавать ферриты с точно заданными магнитными характеристиками, такими как, намагниченность насыщения, диэлектрическая проницаемость, коэрцитивная сила и остаточная магнитная индукция.

Используемые сегодня производственные схемы основаны на керамической технологии, которая имеет ряд недостатков. Таковыми являются повышенные затраты энергии на измельчение и смешение оксидных порошков, неполнота прохождения реакции ферритизации. Применение альтернативных методик синтеза позволяет решить указанные проблемы и получать ферриты более высокого качества.

В данной работе изучен процесс синтеза СВЧ ферритов двух составов методом нитратного горения. Данная технология основана на методе Печини и позволяет производить более полное перемешивание компонентов, что значительно увеличивает однородность полученных материалов. Также в результате возможно получить порошок с наноразмерными частицами, что снижает затраты на измельчение и улучшает качество спрессованных из продукта синтеза заготовок.

Таблица 1 – Весовой состав, % масс.

Марка	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO	Li ₂ CO ₃	Bi ₂ O ₃	MnCO ₃
Состав 1	78,91	4,58	2,91	4,93	0,15	2,52
Состав 2	87,39	-	6,13	7,29	0,15	1,8

Таблица 2 – Навески солей на 10 г продукта, г

Марка	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Li ₂ CO ₃
Состав 1	40,3	1,8	1,1	0,49
Состав 2	44,6	-	2,3	0,73
Марка	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	MnCO ₃	Карбамид	Глицин
Состав 1	0,025	0,25	10	10
Состав 2	0,025	0,18	10	10

Таблица 1 отражает весовой состав каждой из марок и является достаточной для синтеза по керамической технологии. Таблица 2 показывает количество необходимых веществ для синтеза по альтернативной технологии. Значения в этой таблице являются пересчетом весового состава с учетом молярных масс исходных веществ, оксидов и необходимой массы последних для получения 10 г феррита.

В качестве топлива для горения используется смесь глицина и мочевины(карбамида). После проведения экспериментов с однокомпонентными топливами и измерения температур воспламенения и горения смесей, стали известны следующие экспериментальные данные. Топливная смесь, состоящая полностью из глицина воспламеняется при температуре $\sim 150^{\circ}\text{C}$ и горит при $\sim 300^{\circ}\text{C}$, смесь состоящая полностью из карбамида воспламеняется при температуре $\sim 210^{\circ}\text{C}$ и горит при $\sim 500^{\circ}\text{C}$. Таким образом варьируя их соотношение можно добиться более высоких температур синтеза, обеспечивающих более полное прохождение реакции ферритизации, затратив меньшую энергию на нагрев смеси.

В соответствии с методом Печини, глицин и карбамид образуют комплексы с ионами металлов, содержащихся в растворе солей. Реакция комплексообразования слабо протекает при кислой среде раствора. Добавив в смесь аммиак, в количестве 10 мл 25%-го р-ра на 10 г синтезируемого феррита, можно добиться достаточного увеличения рН, которое сдвинет равновесие в сторону образования комплексных соединений. На практике, при добавлении аммиака выпадает осадок гидроксидов, который позже исчезает, реагируя с глицином и мочевиной.

Побочным продуктом воздействия аммиака на раствор является нитрат аммония. В ходе кипения он равномерно распространяется по объему раствора и по достижении температуры $\sim 140^{\circ}\text{C}$ экзотермически разлагается, добавляя смеси достаточное количество тепловой энергии, необходимое для воспламенения глициновых комплексов, которые в свою очередь позволяют воспламениться карбамидным.

При проведении синтеза важно соблюдать последовательность добавления реагентов. Сначала к навеске солей добавляется 50 мл дистиллированной воды на 10 г синтезируемого феррита, затем отдельно добавляются навески глицина и карбамида. Растворение идет с поглощением тепла, температура раствора может достигать 4°C , поэтому допустимо подвергать смесь нагреву до $40-50^{\circ}\text{C}$ чтобы ускорить растворение. После образования чистого раствора в него по каплям добавляется аммиак, при этом новые капли не должны прибавляться, пока не растворится осадок, образованный посредством предыдущих капель.

Полученный таким образом раствор обладает щелочной средой, в которой глицин и карбамид полностью перешли в соответствующие комплексы, и подлежит нагреву до 150°C .

По завершении процесса горения в реакционной емкости останется искомый феррит в виде хрупкого высокопористого порошка.

Полученные образцы были проанализированы методами оптической микроскопии и рентгенофазового анализа.

Поверхность частиц порошка серая, обладает металлическим блеском. Наблюдается кристаллическая структура. Изображение с оптического микроскопа представлено на рисунке 1.

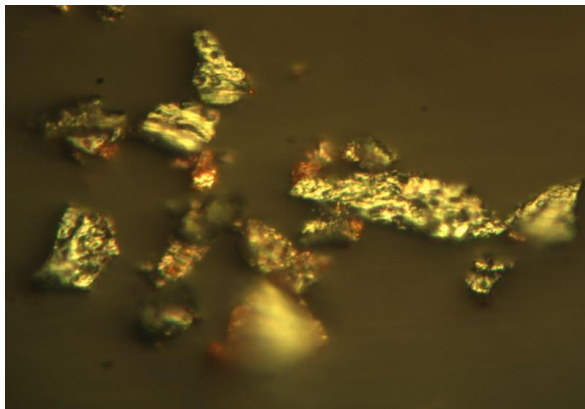


Рис. 1. Изображение с оптического микроскопа, увеличение 500×

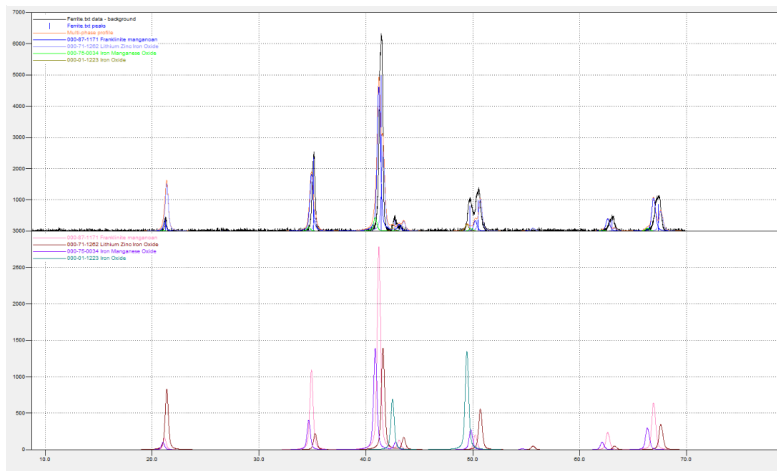


Рис. 2. Результат РФА анализа образца

Рентгенофазовый анализ показывает наличие в образцах фаз Zn-Mn, Zn-Li, Mn ферритов, а также фазу FeO. Совокупность фаз и структура соответствуют составу 2. Результат анализа представлен на рисунке 2.

Полученный порошок обладает выраженными магнитными свойствами, проявляющимися в его способности притягиваться к магнитам, однако при удалении внешнего магнитного поля частицы порошка не проявляют склонности к соединению друг с другом, что говорит о незначительной величине остаточной намагниченности.

В результате был получен материал, соответствующий заданному составу и обладающий необходимыми свойствами, при этом было затрачено меньше энергии, чем при использовании промышленной технологии. Таким образом данный метод является перспективным аналогом современному технологическому процессу производства ферритов.

Список литературы

1. Lal R., Ramakrishnan P. Preparation of Ferrite Powders by Chemical Methods – A Review // Transactions of the Indian Ceramic Society. 1979. V. 38, № 5. P. 166–180.

2. Pechini M.P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor // Pat. USA № 3330697, 1967.

3. Bhandare S.V. et al. Annealing temperature dependent structural and magnetic properties of MnFe_2O_4 nanoparticles grown by sol-gel auto-combustion method // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. V. 433. P. 29–34.

4. Džunuzović A.S. et al. Structure and properties of Ni–Zn ferrite obtained by auto-combustion method // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 374. P. 245–251.

5. Yue Z. Low-temperature sintered Mg-Zn-Cu ferrite prepared by auto-combustion of nitrate-citrate gel // Journal of materials science letters. 2001. V. 20. P. 1327–1329.

6. Deepthy M. et al. Structural and electron spin resonance spectroscopic studies of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$) nanoferrites synthesized by sol-gel auto combustion method // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. V. 466. P. 60–80.

ВЛИЯНИЕ GE-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА НА БИОПЛЕНКИ

Ветохин В.Г., Муханова Е.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

E-mail: slava_vetokhin@mail.ru

Ключевые слова: Ge-замещённый гидроксипатит, разрушение биоплёнок

Введение. Одним из способов повышения биологической активности керамики для имплантов и систем доставки лекарств является синтез замещённых апатитов, которые напоминают химический состав и структуру минеральной фазы в природных костях. С точки зрения биоактивности наибольший интерес вызывает кремнийсодержащий гидроксипатит. В отличие от кремния биологическая роль германия в остеогенезе и возможные побочные эффекты рассмотрены в меньшей степени. Но химическая и структурная схожесть кислородных соединений этих двух элементов позволяет предположить и схожие биологические и химические свойства изоструктурных силикатов и германатов.

Цель. Система $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ достаточно подробно изучена высокотемпературными методами. А влияние Ge на организм человека мало исследовано, но можно сделать ряд выводов. Целью данной работы стал синтез германоапатита и исследование его влияния на биопленки.

Материалы и методы. Ge-замещённый гидроксипатит был получен самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС):



- В коническую колбу, содержащую воду добавляли GeO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4 . Оставляли перемешиваться на 1 час, раствор становится прозрачным.

- К полученному раствору добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль. Оставляли раствор перемешиваться в течение 24 часов.

- Из полученного белого непрозрачного раствора выпаривали в течение двух часов излишнюю воду.

- Процесс горения проводили в печи, заранее нагретой до 700 °С, в течение двух часов.

- Провели рентгенофазовый анализ (см. рисунок).

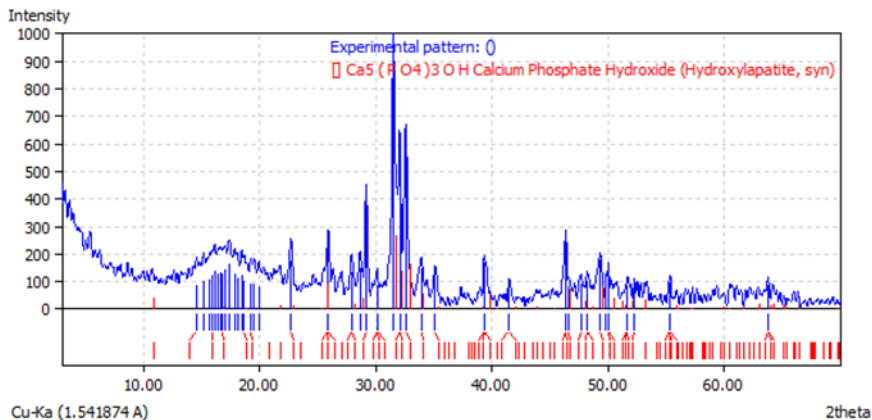


Рис. Исследование токсичности
на биолюминисцентных бактериях [1]

Биолюминесценция – это свет, выделяемый живыми организмами в результате их биохимической (ферментной) активности. Термин также относится к тем реакциям, которые производятся с экстрактами ферментов в пробирке.

Фермент, вовлеченный в образование бактериологической биолюминесценции, называется люцифераза. Реакция, катализатором для которой служит этот фермент, включает окисление длинноцепочечного альдегида и коэнзима, флавинмоноклеотида (FMNH₂).

Токсины, влияющие на экспрессию генов или специальные реакции, катализаторами для которых служат ферменты, таким образом, будут обнаружены.

Результаты. Биологических эффектов, исследованных с помощью люминесцентных lux-биосенсоров (в опыте при инкубации в колбах), за исключением *E. coli* MG1655 (pSoxS-lux), не обнаружено.

Биосенсорный штамм *E. coli* MG1655 (pSoxS-lux) используется для детекции ответа на окислительный стресс, вызываемый появлением в среде супероксид-аниона и оксида азота. При инкубации с этим штаммом Ge-замещенный гидроксиапатит в концентрации 10 мг/мл проявил слабый прооксидантный эффект (I=1,8), что свидетельствует об индукции образования в клетках супероксид-анион-радикалов (или оксида азота).

Ge-замещенный гидроксиапатит подавляет развитие биопленок, причем, чем больше концентрация вещества, тем сильнее выражен подавляющий эффект.

При концентрации германоапатита равной 0,01 мг/мл, оптическая плотность исследуемых биопленок ниже значений контроля на 11 %, при 0,1 мг/мл - на 20,7%, при 1 мг/мл – на 68,8%.

Таким образом, Ge-замещенный гидроксиапатит подавляет развитие биопленок.

Выводы. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- Низкотемпературный синтез методом СВС приводит к образованию структуры гидроксиапатита.

- Ge-замещенный гидроксиапатит обладает низкими растворимостью и токсичностью, но при этом способен разрушать биопленки *Vibrio aquamaginus*. Это делает его перспективным для использования в ортопедии, так как позволит снижать риск развития бактериальной инфекции

Список литературы

1. Delle Side D. et al. Bacterial bioluminescence onset and quenching: A dynamical model for a quorum sensing-mediated property // R. Soc. Open Sci. 2017. V. 4. № 12.

ЖАРОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА С ДОБАВКАМИ КАРБИДОВ И БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Высотин А.Б.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), кафедра Химической технологии тугоплавких
неметаллических и силикатных материалов,
e-mail: artom24g@gmail.com*

Ключевые слова: Жаростойкие материалы, алмаз, карбиды, бориды, композиты.

Целью работы является получение жаростойких композиционных материалов на основе Алмаз-SiC, включающих тугоплавкие компоненты (карбиды или бориды тугоплавких металлов).

Выбор алмаза для создания композита со свойствами, позволяющими использовать его в условиях экстремальных нагрузок, определен тем, что алмаз является лучшим материалом среди многих других и выделяется наивысшими механическими свойствами. Для него характерна высокая твердость, за счет того, что каждый атом углерода соединен с другими атомами сильными ковалентными связями, образующими жесткий каркас. Однако технологическим недостатком алмаза является его фазовый переход в графит, протекающий при температуре около 800 °С и затрудняющий спекание чистых алмазных частиц. Этот недостаток устраняется созданием градиентной реакции на поверхности алмазных частиц при взаимодействии с кремнием с образованием кристаллического карбида кремния.

Все частицы алмаза, используемые для получения композиционных материалов, должны иметь высокую степень огранки, что облегчает плотную упаковку частиц и формирование высокопрочного каркаса. При пропитке данных заготовок расплавом кремния формируется материал, обладающий повышенным комплексом физико-механических и эксплуатационных характеристик (табл. 1).

Для получения высокоплотных материалов Алмаз-карбид кремния использовали двухфракционную шихтовую смесь алмазных порошков и технический углерод. Формование заготовок осуществлялось прессованием шихты в металлической пресс-форме с последующей (при необходимости) механической обработкой. Полученные пористые заготовки направляли на синтез (силицирование), осуществляемое путем пропитки жидким кремнием заготовок, при температуре 1600 °С. На этой стадии происходит связывание зерен алмаза синтезируемым карбидом кремния и формирование структуры беспористого композиционного материала.

После синтеза карбидкремниевой матрицы поверхность материалов подвергали очистке от технологических загрязнений пескоструйной обработкой.

Таблица 1. Физико-механические свойства алмазосодержащих материалов

Состав материала	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Прочность при изгибе, МПа	Коэфф-т трещ-ти, МПа*м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу, ГПа
Материал Алмаз-карбид кремния	3,35-3,40	740-750	420-450	4,8-5,0	60-65
Реакционно-спеченный SiC	3,10	280	400	3,5	21,0
Горячепрессованный В ₄ С	2,60	320	450	4,5	34,0
Спеченный корунд	3,80	250	350	3,5	18,0

Для повышения жаростойкости материалов на основе алмазных частиц (50-80 об. %) в материал вводили до 30 об. % боридов (TiB₂, ZrB₂, HfB₂) или карбидов (TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC) переходных металлов, имеющих высокие температуры плавления. При высокотемпературном окислении фаза твердого раствора будет способствовать формированию на поверхности композиционного материала на основе Алмазных частиц защитного силикатным или боросиликатного стеклом, тормозящего диффузию кислорода в объем материала и, соответственно, окисление композита. Повышается стойкость материалов до температур 1600–1800 °С, как в воздушной атмосфере, так и в среде непрерывного потока агрессивных газов. Окисляемость разливных карбидов тугоплавких металлов в общем уменьшается от карбидов металлов VI группы к карбидам металлов V и IV групп. Карбид титана по жаростойкости превосходит все другие тугоплавкие карбиды. Среди причин, объясняющих высокую жаростойкость карбида титана, надо указать две основные: а) высокую химическую стойкость TiC (свободная энергия образования $\Delta F_{298} = -56,511$ ккал, температура плавления 3054 °С); б) плотное строение оксидной пленки, прочно связанной с основой карбида титана. В формировании оксидной пленки принимает участие первичный слой TiO, образуя непрерывный ряд твердых растворов с TiC, кристаллизуясь в одинаковую с ним кристаллическую решетку. Тугоплавкость и высокая твердость карбида титана обуславливают высокие сопротивления его кристаллов ползучести и деформации при высоких температурах. Важным

свойством с точки зрения требований, предъявляемых к жаропрочным и жаростойким материалам (в частности, для деталей реактивных двигателей), служит и то, что карбид титана является одним из наиболее устойчивых к резким сменам температуры материалом. Однако, несмотря на указанные преимущества, использовать карбид титана для изготовления деталей машин, работающих с механической нагрузкой при высоких температурах, затруднительно из-за его высокой хрупкости. Поэтому целесообразно использовать его, в качестве жаростойкой добавки, для композиционных материалов.

Высокой жаростойкостью обладают также некоторые бориды тугоплавких металлов. Их жаростойкость объясняется, с одной стороны, их высокой химической прочностью, а с другой – тем, что на поверхности их частиц при окислении образуются прочные и плотные защитные соединения оксиды бора и тугоплавкого металла. Высокая температура плавления боридов (TiB_2 – 3123 °С, ZrB_2 – 3473 °С) и весьма высокая твердость обуславливают, помимо их жаростойкости, также и жаропрочность, и высокое сопротивление ползучести при повышенных температурах. Поэтому введение тугоплавких добавок повысит жаростойкость композиционных материалов Алмаз-SiC при работе в экстремальных условиях эксплуатации (рабочая температура до 1600 °С), что в сочетании с высокими механическими свойствами, сопротивлением ползучести при повышенных температурах, сопротивлением термическим ударам, а также повышенной ударной вязкостью, в том числе и при обычной температуре, даст возможность широкого промышленного применения этих жаростойких спеченных материалов.

Подобные жаростойкие композиционные материалы, могут использоваться в условиях, где необходимы их уникальные свойства, например, для армирования буровых коронок, где при высокой скорости бурения, обычный алмаз из-за высокой температуры, переходит в графит и выходит из строя или для изготовления лопаток газотурбинных деталей, реактивных двигателей, в производстве деталей двигателей внутреннего сгорания и др.

ЭЛЕКТРОЕМКОСТЬ ЗАЩИТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Гринёва Д.А., Сидоренко Е.Н., Шпанько С. П.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: grineva.dasha1999@yandex.ru

Ключевые слова: адсорбционные пленки, отрицательная электроемкость, одноосное давление, диэлектрическая дисперсия.

Последние десятилетия характеризуются бурным развитием молекулярной электроники [1], которая изучает принципы действия, синтез и применение одиночных органических молекул и их ансамблей с целью создания новой элементной базы – молекулярных электронных устройств.

В настоящее время главные усилия разработчиков направлены на создание молекулярного компьютера. Для этого используются свойства различных молекулярных материалов, в том числе и органических пленок.

Такие самоорганизующиеся органические покрытия давно и успешно применяются для защиты активных металлов от коррозионного разрушения в агрессивных средах [2]. При изучении их электрических свойств установлено [3], что проводимость данных пленок близка к металлической, а их реактивное сопротивление имеет индуктивный характер. Установлено отрицательное значение емкости ($C < 0$) таких материалов, которое имеет теоретическое обоснование.

Проведен эксперимент, подтверждающий отрицательное значение емкости органических пленок. Выполнены измерения электроемкости пленки, параллельно соединенной с конденсаторами известной емкости на частотах 0,1, 1 и 10 кГц. Емкость используемых конденсаторов варьировалась в диапазоне 10^{-6} - 10^{-12} Ф.

На (рис.1) представлена зависимость $C_x = f(C_k)$ на частоте измерительного поля 100 Гц, где C_k – емкость конденсатора, C_x – результирующая емкость пленки и конденсатора, $C_x = C_n + C_k$. Суммарная электроемкость при $C_k > |C_n|$ принимают значения больше нуля, а при $|C_n| > C_k$ C_x меньше нуля. При пересечении кривой оси абсцисс результирующая емкость C_x равна нулю, а емкость пленки по модулю равна емкости конденсатора. Из рис. 1 видно, что данная пленки имеют реактивное сопротивление индуктивного характера и ее емкость на данной частоте равна -110 мкФ. Полученная таким способом электроемкость пленки, практически совпадает с измеренной на измерителе иммитанса E7-20.

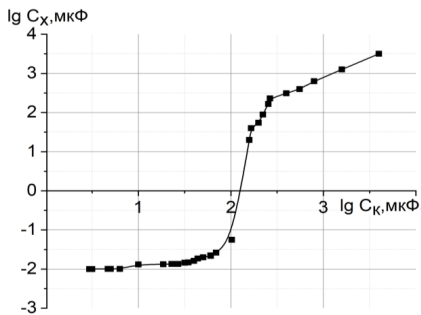


Рис. 1. Зависимость электроемкости пленки, параллельно соединенной с конденсатором $\lg(C_x)$ от емкости конденсатора $\lg(C)$. Частота 100 Гц.

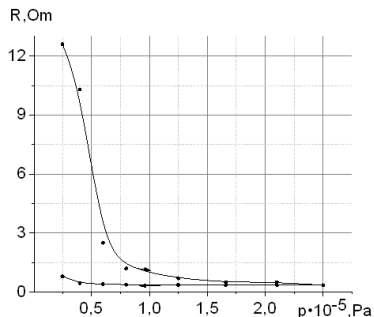


Рис. 2. Зависимость сопротивления пленки, полученной при адсорбции ПАВ+КСІ ($C_{КСІ} = 0.09$ моль/л и $\tau = 3$ суток) от одноосного давления

Зависимость сопротивления органической пленки, полученной при адсорбции ингибитора ПАВ+КСІ (ПАВ - производное бензимидазола), от величины приложенного к пленке одноосного давления приведена на рис. 2. При малом давлении (0,25 Pa) сопротивление пленки имеет наибольшее значение, а с увеличением давления сопротивление резко уменьшается. Обратный ход на зависимости $R(P)$ не совпадает с прямым, что указывает на остаточные явления в пленках после снятия давления

Частотные зависимости электроемкости пленок при разных давлениях P показаны на (рис. 3). Обнаружено, что центр дисперсии с увеличением давления пленки смещается в область более низких частот. При малых значениях P на низких частотах участки кривых 1 и 2 практически горизонтальны. В области частот $10^5 - 10^4$ Гц наблюдается только одна дисперсия диэлектрической проницаемости. При большом давлении на низких частотах наблюдаются более высокие значения модуля электроемкости. Это можно рассматривать как начало второй инфранизкочастотной (ИНЧ) диэлектрической дисперсии. Известно [4], что у реальных органических материалов имеется не один, а целый спектр времен релаксации. Это связано с тем, что каждому виду кинетических единиц соответствует не одно время релаксации, а их набор. Причем ширина этого набора зависит от природы органического материала. Вероятно, одноосное давление вызывает в пленках дополнительный релаксационный механизм.

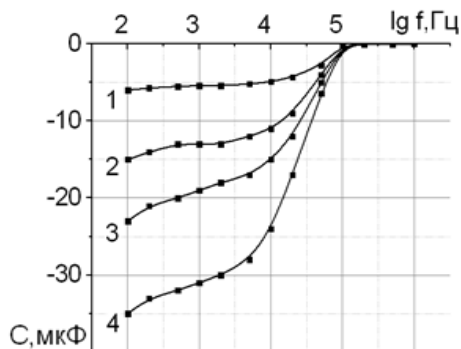
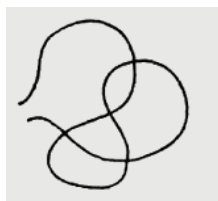


Рис.3. Частотные зависимости электроемкости пленок ($C_{KCl} = 0.09$ моль/л, $\tau = 2$ суток) при давлениях P , кПа: 1- $0,3 \cdot 10^5$, 2- 10^5 , 3- $2 \cdot 10^5$, 4- $4 \cdot 10^5$ Па.

В органических материалах при переходе системы молекул от неравновесного состояния к равновесному, время релаксации способно достигать нескольких часов, суток и даже нескольких месяцев. Рост давления вызывает деформацию пленок. Установлено, что при деформации органических материалов макромолекулы переходят от более свернутых конформаций (а) к более вытянутым (б).



а)



б)

Такое изменение конформаций происходит благодаря наличию флуктуационной сетки, узлы которой за малые промежутки времени не успевают перегруппироваться. С течением времени узлы сетки (зацепления макромолекул и ассоциаты) распадаются под действием теплового движения и возникают в других местах, что приводит к ослаблению напряжения, действующего в образце.

Данное явление вызывает перераспределение и сдвиг месторасположения ловушек для электронов и дырок. По-видимому, деформация затрудняет опорожнение ловушек, что способствует

накоплению больших зарядов. В свою очередь, это является причиной проявления отрицательной электроемкости исследуемых пленок.

В ходе проведенного эксперимента установлено, что электроемкости всех полученных пленок отрицательны независимо от времени их формирования и концентрации КСІ в композиционном ПАВ. Дополнительный эксперимент, подтвердил, что реактивное сопротивление данных пленок действительно имеет индуктивный характер. Установлено, что воздействие одноосного давления уменьшает сопротивление, увеличивает модуль электроемкости и смещает центр диэлектрической дисперсии изученных органических пленок в область более низких частот.

Список литературы

1. Плотников Г.С., Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники. М. Физический факультет МГУ. 200. 164 с.

2. Шпанько С.П., Сидоренко Е.Н., Семенчев А.Ф., Лянгузов Н.В., Анисимова В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т.53. №2. С. 210-217.

3. Shpanko S.P., Sidorenko E.N., Kuznetsova, K.G. Abdulvakhidov, D.C. Obuhov D.S. Nova publishers. Proceedings of the 2018 international conference on «Physics, mechanics of new materials and their applications », New York. 2019. P. 13-19

4. Сударь Н.Т., Капралова В. М., Лобода В. В. // Материалы молекулярной электроники. Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет. Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета. 2014. 107 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦВЕТА ОКРАШЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гудилина О.В., Третьякова А.Е., Сафонов В.В.
Российский государственный университет, Москва,
e-mail: bullhund@rambler.ru

Ключевые слова: красители, восстановление цвета, историко-культурное наследие.

Основная проблема исторического художественного текстиля – сохранность цвета, точнее окраски тем красителем, который использовался на оригинале. Суть заключается в том, что практически весь ассортимент текстиля вплоть до начала XX века окрашивался природными красителями, достаточно нестойкими и быстро выцветающими. Кроме того, рецептуры крашения имеют очень расплывчатую формулировку, и остается лишь догадываться о содержании. Необходимо также понимать, что на выход красящего вещества – пигмента – из растительного сырья влияет и агротехника, климатические и географические условия произрастания, обуславливающие урожайность [1].

По цвету, его оттенку и историографическому анализу по происхождению из определенной местности можно предположить вариативность возможного сырья для крашения с последующим физико-химическим анализом (хроматографическим, спектральным и микоскопией). Однако выцветание, как правило, связано с разрушением, хотя бы частичным, молекулы пигмента в результате окислительной деструкции под действием УФ-излучения.

Основной подход заключается в тонировании дублирующих материалов, служащими либо подложкой, либо покрывалом для оригинальной ткани исторического художественного текстиля [2].

Цветоподбор осуществляется поэтапно:

1. Определение класса красителя для текстильного материала. Отправными точками служат цвет и возможный набор предполагаемых исторических красителей природного происхождения, а также природа дублирующего текстильного материала (натуральный шелк, синтетическое капроновое или полиэфирное волокно и пр.).

2. Далее определяется возможность крашения смесью красителей: последовательность, возможность отсутствия взаимодействия между красителями в случае, если они из разных классов.

3. С применением специальных программ осуществляется цветоподгонка и поиск оптимальной рецептуры для получения необходимого цвета.

Авторами данной работы предложено использовать для тонирования дублирующих льняных тканей смеси природного красителя растительного происхождения с синтетическим из класса прямых.

В предложенных условиях необходим также поиск так называемой протравы – соли металла, способствующей упрочнению и фиксации природного красителя на волокне. Однако протрава очень сильно влияет на конечный цвет получаемой окраски. Чтобы изучить влияние протравных агентов на процессы крашения исследованы соли d-металлов, находящиеся в четвертом периоде периодической таблицы Д.И. Менделеева: VOSO_4 , MnSO_4 , FeSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , ZnCl_2 ; соль p-металла – AlCl_3 и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; кроме того, поскольку зачастую вода для крашения бывает жесткой, т.е. содержит ионы s-металлов: Ca^{+2} и Mg^{+2} , то были взяты и хлориды этих металлов.

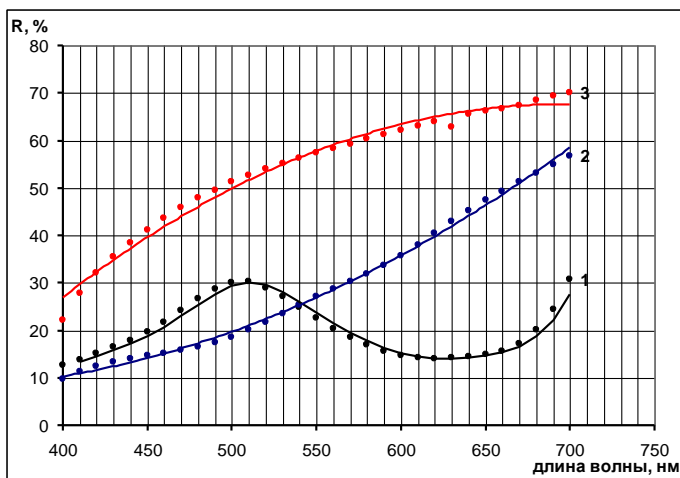
Выбор источника природных красителей был сделан из соображения доступности сырья и прочности получаемой окраски. Взято высушенное сырье различных растений: кора дуба, ели, плоды аронии и боярышника, листья вишни, трава хрена и шалфея. Наиболее глубокие и прочные окраски получены при крашении экстрактами: дуба, ели, аронии, вишни и шалфея. Однако с точки зрения доступности сырья из перечисленных растений выбраны дуб и шалфей.

Крашение в присутствии различной протравы показало, что наибольшее влияние на изменение окрашиваемости оказывают ионы Fe^{+2} , Cu^{+2} и VO^{+2} (коэффициент Гуревича-Кубелки-Мунка возрастает с 1-2 единиц до 5-8), одновременно происходит и изменение цвета что позволяет предположить образование комплексов металл-пигмент природного красителя.

В качестве синтетического прямого красителя взят прямой зеленый светопрочный, имеющий спектральные экстремумы, перекрывающие области, соответствующие экстрактам дуба и шалфея (см. рисунок). Смесь прямого зеленого светопрочного с экстрактом дуба или шалфея выявляет все экстремумы – 510 и 620 нм.

Крашение смесью красителей в присутствии протравы (солей алюминия и марганца, как наименее влияющих на конечный цвет) показало, что происходит углубление результирующего цвета в 2-2,5раза.

Наибольшую интенсивность окраски обеспечивает увеличение модуля содержания синтетического красителя. В целом, можно отметить совместимость растительного природного красителя с прямым красителем. Изучение трендовых зависимостей (полиномиального характера второго порядка) окрашиваемости от модульного соотношения в смеси красителей показывает, что с возрастанием содержания прямого зеленого светопрочного происходит монотонное увеличение интенсивности конечной окраски.



1 – прямой зеленый светопрочный (0,5% от массы волокна), 2 – экстракт коры дуба (60 г/л), 3 – экстракт шалфея (60 г/л)

Рис. Спектры отражения синтетического и природного красителей

Список литературы

1. Калинин Ю.А., Вашурина И.Ю. Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях – реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производства текстильных материалов // Российский химический журнал. 2002. №1. С.77-87.
2. Семечкина Е.В. Реставрация тканей. Крашение текстильных материалов. Методические рекомендации. М.: ВХНРЦ. 1990.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II) С РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСИЛОКСАНА

Демиденко Д.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, Екатеринбург,

e-mail: uralochka_ekb@mail.ru

Ключевые слова: рубеановодородная кислота, изотерма сорбции, дитиооксамидированный полисилоксан.

В литературе имеются сведения, что сорбенты, модифицированные группами рубеановодородной кислоты, используют для извлечения ионов переходных металлов из водных систем [1, 2]. Авторы работ предполагают, что сорбция ананта осуществляется за счёт комплексообразования с дитиооксамидными группами.

В данной работе нами построена изотерма сорбции меди (II) на дитиооксамидированном полисилоксане, которая в последствие обработана с помощью ряда математических моделей в программе OriginPro 2018. Результаты обработки полученной зависимости представлены на рисунке ниже.

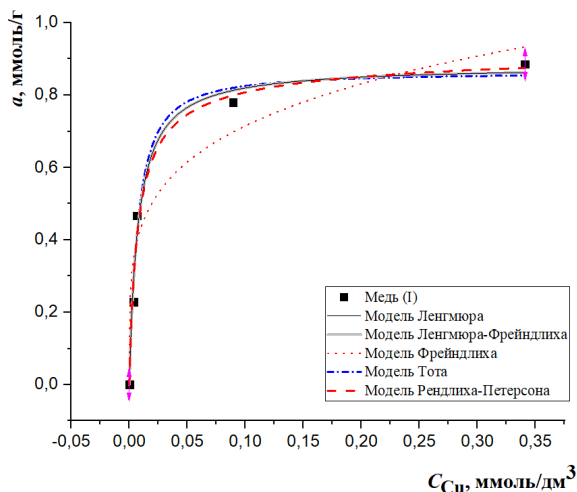


Рис. Обработка изотермы сорбции меди (II) на дитиооксамидированном полисилоксане математическими моделями.

По значениям коэффициентов корреляции мы сделали вывод, что ни одна из моделей не описывает изотерму сорбции. Наибольшее значение квадрата коэффициента корреляции (0,984) получено при описании сорбционной кривой математической моделью Ленгмюра. По данной модели рассчитали значение максимальной сорбционной ёмкости a_{max} , оно составило 0,881 ммоль/г.

Принимая во внимание концентрацию привитых дитиооксамидных групп на поверхности полисилоксана – 1,13 ммоль/г – рассчитали соотношение ионов металла и рубановодородной кислоты в образующемся комплексе, оно составило 3:4. Ранее нами установлено соотношение компонентов в дитиооксамидном комплексе, образующемся в растворе – 3:2 [3]. Таким образом, количество рубановодородной кислоты, необходимое для связывания меди (II) в комплекс на поверхности сорбента, больше, чем в растворе. Вероятно, это обусловлено понижением гибкости молекулы из-за того, что часть донорных атомов принимает участие в образовании связи с поверхностью сорбента.

Список литературы

1. Deveci A., Irez G. Derivatives of Dithiooxamides, synthesis of their Ni (II), Co (II), Cu (II) complexes and investigation of their structure // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. 1994. V. 24. №1. P. 1763–1771.
2. Mohamed A. Reactivity of Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cd (II) dithiooxamide complexes towards oxygen and nitrogen donor ligands // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. 1991. V. 21. № 4. P. 623–635.
3. Демиденко Д.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К. Изучение комплексообразующих свойств меди (II) и РВК спектрометрическим методом анализа // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии – Тез. докл. XXIX Всеросс. студ. науч. конф., УрФУ*. 2019. С. 88.

ОТХОДЫ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА – МОДИФИКАТОРЫ НАТУРАЛЬНОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Дмитренков А.И.¹, Никулина Н.С.², Никулин С.С.³

Боровской А.М.¹, Недзельская Е.А.¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж,

²Воронежского институт- филиал ФГБОУ ВО Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России, Воронеж,

³ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж,
e-mail: noodl-on-sky@mail.ru

Ключевые слова: древесина, отработанное растительное масло, пропитка, модификация, водопоглощение

Древесина – это природный композиционный полимерный материал, обладающий комплексом уникальных свойств и широко используемый в самых различных областях промышленного производства. Кроме неоспоримых преимуществ: высокие относительная и удельная прочность, упругость, хорошие теплоизолирующие свойства, безопасность для человека и экологичность, древесина имеет и целый ряд недостатков: различие механических свойств в зависимости от породы, подверженность изменению формы и размера в результате набухания, усушки, коробления, наличие пороков и другие. Для преодоления перечисленных выше недостатков древесину подвергают обработке различными модифицирующими агентами, позволяющими повысить требуемые показатели.

Перспективными и экологичными материалами для модификации натуральной древесины являются растительные масла и их отходы.

В работе [1] показана перспективность использования олеиновой кислоты для защитной обработки древесины. Олеиновая кислота составляет основу таких растительных масел как подсолнечное, оливковое и других. Предлагаемая технология модифицирования древесины олеиновой кислотой обладает экологической безопасностью, позволяет придать изделиям на ее основе высокие декоративные свойства и повысить устойчивость к атмосферным воздействиям.

Разработаны [2-3] составы для пропитки древесины берёзы, включающие отработанное моторное масло и древесную муку. Основу разрабатываемой пропиточной композиции выбирали из четырёх образцов отработанных масел: моторного, трансмиссионного, кукурузного, подсолнечного. Предлагаемые составы для пропитки древесины позволяют

уменьшить её водопоглощение и разбухание в тангенциальном и радиальном направлениях.

Авторами [4] исследована возможность применения отработанных растительных масел для модификации и защиты обработки древесины. Показано, что водопоглощение древесины берёзы, пропитанной отработанными кукурузным и подсолнечным маслами, было значительно ниже, чем натуральной древесины. Наилучшим показателем по разбуханию в радиальном направлении обладает древесина берёзы, пропитанная составом на основе подсолнечного масла [4].

Отработанные растительные масла и отходы растительных масел также используют в качестве биотоплива для дизельных двигателей [5-6], в качестве пластифицирующих добавок в строительной индустрии [7].

Целью данной работы является разработка составов для пропитки древесины на основе отработанного растительного масла с сиккативом и выбор оптимальных параметров процесса пропитки.

Для пропитки готовили образцы древесины березы размером 20 x 20 мм в радиальном и тангенциальном направлениях, высотой вдоль волокон 10 мм. Пропитку осуществляли методом «горче - холодных ванн». Для пропитки древесины применяли использованное после приготовления пищи рафинированное подсолнечное масло. Пропиточный состав с сиккативом нагревали до заданной температуры, в который помещали образцы и выдерживали в течение определенного времени, затем переносили в пропиточный состав, имеющий температуру окружающей среды, где пропитка проходила в течение такого же времени.

Определяли содержание пропиточного состава в древесине (ГОСТ 20022.6-93), водопоглощение за одни, десять и тридцать суток нахождения в дистиллированной воде (ГОСТ 16483.20-72), разбухание в тангенциальном и радиальном направлениях (ГОСТ 16483.35-88).

Изучение процесса пропитки древесины березы отработанным рафинированным подсолнечным маслом проводили с использованием полного факторного эксперимента. В качестве основных факторов, оказывающих влияние на показатели модифицированной растительным маслом древесины, выбраны: температура пропиточного состава, продолжительность пропитки древесины и дозировка сиккатива. Для каждого из этих факторов выбраны следующие уровни варьирования: температура пропитки – 100-160 °С; продолжительность пропитки – 10-100 мин; дозировка сиккатива – 1-5 %. Матрицы планирования эксперимента представлена в таблице.

Таблица. Матрицы планирования эксперимента.

№ опыта	Факторы					
	Температура пропитки, °С		Продолжительность пропитки, мин		Дозировка сиккатива, %	
	V ₁	X ₁	V ₂	X ₂	V ₃	X ₃
1	100	-1	10	-1	1	-1
2	160	+1	10	-1	1	-1
3	100	-1	100	+1	1	-1
4	160	+1	100	+1	1	-1
5	100	-1	10	-1	5	+1
6	160	+1	10	-1	5	+1
7	100	-1	100	+1	5	+1
8	160	+1	100	+1	5	+1

Под действием кислорода, ультрафиолетового света и температуры растительные масла, нанесенные на поверхность древесины, полимеризуются и твердеют. Это свойство связано с наличием в них полиненасыщенных жирных кислот, таких как линолевая и линоленовая. Так как в подсолнечном масле таких кислот меньше, чем в других растительных маслах, и процесс их затвердевания на воздухе протекает достаточно медленно. Для таких масел требуется применение сиккатива для ускорения высыхания и получения более прочного покрытия. Отработанное подсолнечное масло в процессе приготовления пищи подвергается многократной термической обработке при высоких температурах. При нагревании в растительном масле разлагаются вещества, которые замедляют процесс высыхания масла и затвердевания поверхностного слоя.

Как следует из анализа результатов эксперимента, с увеличением температуры и продолжительности пропитки в отработанном растительном масле уменьшается водопоглощение и разбухание древесины березы в радиальном и тангенциальном направлениях. Так, с увеличением времени пропитки 10 до 100 мин. водопоглощение пропитанной древесины снижалось более чем в 2 раза. С увеличением дозировки сиккатива показатели водостойкости модифицированной древесины существенно повышались, особенно при невысокой температуре (100 °С) и длительной пропитке (100 минут). При более высокой температуре это повышение было не так значительным.

Установлены наилучшие условия модификации образцов древесины березы отработанным подсолнечным маслом. Обнаружено, что наиболее лучшие показатели водостойкости древесины берёзы достигаются при температуре 160 °С и продолжительности пропитки 100 минут. Наиболее

сильное влияние на свойства пропитанной растительным маслом древесины березы оказывают температура и продолжительность пропитки.

Таким образом, модифицирование древесины берёзы отработанным растительным маслом позволяет не только утилизировать отходы производства, но и улучшить водостойкость древесины. Использование сиккатива в составах на основе отработанного растительного масла позволяет ускорить процесс высыхания покрытия и повышает его прочностные показатели.

Список литературы

1. Дмитренко А.И., Никулин С.С., Филимонова О.Н., Никулина Н.С. Использование олеиновой кислоты для модификации и защиты древесины // Лесотехнический журнал. 2013. № 2. С.13-20.

2. Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Новикова Л.А., Дмитренко А.И., Седлячек Я. Влияние отработанного моторного масла и наполнителей на водо- и биостойкость древесины березы и сосны // Лесотехнический журнал. 2018. № 2. С.196-204.

3. L.I. Belchinskaya, K.V. Zhuzhukin, A. I. Dmitrenkov, L. A. Novikova, N. A. Khodosova Elaboration of a composition based on spent engine oil and wood flour for birch wood impregnation and railway sleepers production // Forestry 2019. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 392 (2019) 012075.

4. Бельчинская Л.И., Дмитренко А.И., Жужукин К.В., Новикова Л.А. Разработка экологических пропиточных составов для модификации древесины // Комплексные проблемы техносферной безопасности: материалы Междунар. науч.-практ. конф. Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет». 2017. Ч. III. С. 143-146.

5. Болоев П.А., Бураев М.К., Шистеев А.В., Бодякина Т.В. К вопросу об использовании биотоплива в дизельных двигателях // Вестник ВСГУТУ. 2018. № 3 (70). С. 31-36.

6. Бураев М.К., Бодякина Т.В. Особенности использования биотоплива в дизельных двигателях Актуальные вопросы аграрной науки. 2019. № 30. С. 13-19.

7. Свицерский В.А., Токарчук В.В., Флейшер А.Ю. Использование отработанного растительного масла в качестве пластифицирующей добавки // Техника и технология силикатов. 2014. Т. 21. № 3. С. 18-25.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ОЛОВА

Ершова С.А., Чикава А.Р., Бурый Д.С., Левашов А.С.
Кубанский государственный университет, Краснодар,
e-mail: erchova.svetlana97@mail.ru

Ключевые слова: тонкие пленки диоксида олова, карбамат олова, газочувствительность.

Тонкие пленки диоксида олова обладают высокой прозрачностью, механической прочностью и химической стойкостью. Они используются как прозрачные проводящие покрытия при изготовлении ЖК-дисплеев, электродов фотопроводящих элементов, топливных элементов и т.д. Широкое применение диоксид олова нашел для создания газочувствительных сенсорных систем. Принцип действия сенсоров основан на изменении их электрической проводимости в присутствии молекул определяемого газа. Его электропроводность оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности в области температур 200-500 °С [1]. Интерес вызывают методы снижения рабочей температуры сенсора, что позволит расширить области использования таких систем.

Существуют различные методы получения пленок оксида олова, обладающих газовой чувствительностью. Ранее был разработан метод получения пленок оксида олова из раствора карбамата олова (далее SnK₄), который отличается простотой и не требует дорогостоящего оборудования [2]. Легирование пленок диоксида олова приводит к образованию покрытий с новой структурой и свойствами. Для улучшения электропроводных свойств пленок использовали легирующие добавки In³⁺, F⁻, Sn²⁺, однако газочувствительные свойства данных систем не были изучены.

Нами была исследована зависимость газочувствительных свойств полученных пленок и влияние на нее легирующих добавок. Отклик проявлялся в виде изменения сопротивления плёнки и измерялся как отношение $S_g = R_a/R_g$, где R_a –сопротивление пленки на воздухе, R_g – сопротивление пленки в смеси газа и воздуха [3]. Важной характеристикой для газочувствительного сенсора является многократность его применения. Газовая чувствительность не легированной пленки оксида олова к углекислому газу оказалась довольно мала ($S_g = 0,97$). При этом исходные значения сопротивления восстанавливаются в течение нескольких минут. Газовая чувствительность этих же пленок к этиловому спирту оказалась значительно больше ($S_g = 0,65$), однако самостоятельная регенерация исходных значений протекает в течении 1 часа, для ускорения ее требуется нагрев до 50 °С, который позволяет вернуться в исходное состояние в течение 10 минут.

В связи с тем, что пленки оксида олова, полученные данным методом, при комнатной температуре обладают незначительной газовой чувствительностью к углекислому газу, а отклик для этилового спирта имеет не достаточную скорость регенерации, нами было исследовано влияние легирующих добавок на газовую чувствительность пленок оксида олова. При этом проверялась чувствительность к этанолу и ацетону образцов пленок оксида олова легированных карбаматом индия (InK_3), HF , SnF_2 , SnCl_2 . Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Газочувствительный отклик пленок различного состава

Исследуемые вещества	Отклик пленок состава, S_g					
	$\text{SnK}_4:\text{HF}$ 1:8	$\text{SnK}_4:\text{InK}_3$ 100:0	$\text{SnK}_4:\text{InK}_3$ 80:20	$\text{SnK}_4:\text{InK}_3$ 20:80	$\text{SnK}_4:\text{SnF}_2$ 1:1	$\text{SnK}_4:\text{SnCl}_2$ 80:20
Этанол	1,19	1,20	1,04	1,36	4,99	0,57
Ацетон	5,55	1,41	1,04	1,14	0,94	0,56

Пленки легированные плавиковой кислотой обладают значительной чувствительностью к ацетону, тогда как легирование фторидом олова (II) увеличивает газовую чувствительность к этиловому спирту, а введение добавки хлорида олова (II) приводит к увеличению чувствительности, как к этанолу, так и к ацетону. Допирование пленки оксида олова ионами In^{3+} приводит незначительному увеличению газовой чувствительности к этанолу и ацетону. При этом регенерация исходных значений сопротивления легированных пленок происходит самостоятельно в течение 1-5 мин.

Проведённые исследования показали, что полученные данным способом плёнки обладают газовой чувствительностью к этанолу, ацетону и незначительной к углекислому газу и в большинстве случаев быстро регенерируются до исходного состояния самостоятельно при комнатной температуре.

Список литературы

1. Göpel W., Schierbaum K. D. SnO_2 sensors: current status and future prospects // Sensors and Actuators B: Chemical. 1995. Т. 26. № 1-3. С. 1–12.
2. Левашов А.С., Андреев А.А. Способ получения тонких пленок диоксида олова // Патент РФ RU 2446233 С1. 2012. Бюл. №9.
3. Рембеза Е.С. Металлооксидные наноконпозиты для газовой сенсорики // Вестник ВГУ, серия: Физика. Математика. 2006. № 1. С. 74–77.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И РАЗМЕР МАТЕРИАЛОВ ДИОКСИДА ТИТАНА

Зинченко Т.А., Баян Ю.А., Баян Е.М.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: ekbayan@sfedu.ru

Ключевые слова: диоксид титана, фотокатализатор, очистка сточных вод.

Диоксид титана – один из широко используемых неорганических материалов химической промышленности благодаря его уникальным свойствам: фотокаталитическим, сенсорным, адсорбционным и пр. [1]. При этом TiO_2 стабилен, не токсичен, имеет низкую стоимость, что обуславливает его широкое использование.

В настоящее время особое внимание уделяется синтезу наноразмерных материалов с высокой поверхностью, что позволяет получать в итоге миниатюрные изделия с улучшенными свойствами. Так, например, наибольшей фотокаталитической активностью обладают наноразмерные частицы диоксида титана менее 50 нм [1].

Целью данной работы было изучить влияние условий синтеза на структуру и размер материалов диоксида титана, модифицированного различным количеством углерода.

Синтез проводили в несколько стадий. В качестве прекурсора использовали тетрахлорид титана, хч. Для допирования материала углеродом в систему вводили раствор глюкозы. На первой стадии получали гель $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. На второй стадии полученное вещество обрабатывали гидротермальным методом (ГТ), а затем прокаливали при различных температурах (400, 500, 600, 700 и 800 °С) по 2 часа. Так были получены материалы с содержанием углерода 0,5; 5; 10; 20 мол.%.

Фазовый состав синтезированных материалов до и после гидротермального синтеза, а также после термической обработки изучали рентгенофазовым анализом (дифрактометр ARL Xtra, $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). Как и следовало ожидать, степень окристаллизации увеличивается при повышении температуры (см. рисунок). Образцы всех серий до ГТ были рентгеноаморфны (рис., кривая 2). Материалы после ГТ частично переходили в фазу анатаза, были плохо окристаллизованы (рис., кривая 3). Рентгенограммы материалов, прокаленных при 600 °С, также представляют собой анатазную модификацию TiO_2 (рис. 5 кривые 4-7). Пики фаз рутила, брукита или других кристаллических фаз на рентгенограммах отсутствуют, что указывает на высокую чистоту полученных продуктов. Аналогичные данные получены для материалов, прокаленных при 700 и 800 °С, однако пики были более интенсивные.

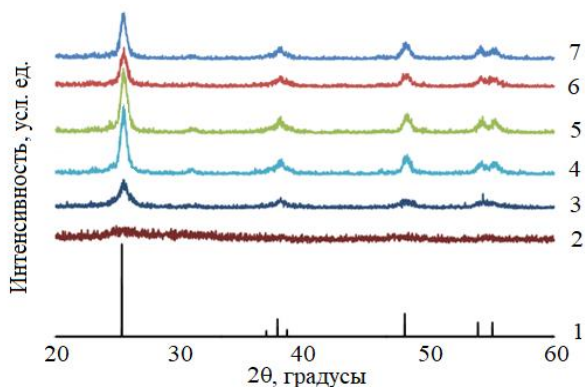


Рис. Рентгенограммы промежуточного продукта (2), материалов, полученных ГТ (3) и прокаленных при 600 °С (4-7), с содержанием углерода 0,5 (4), 5 (5), 10 (6), 20 (7), а также анатаза из базы данных (1).

Размер частиц был оценен по областям когерентного рассеяния, рассчитанным по формуле Шеррера по данным РФА. Выявлено, что при увеличении содержания углерода в материале размер частиц уменьшается (табл. 1), что связано с модифицированием и процессами разложения глюкозы, протекающими при синтезе. С увеличением температуры размеры кристаллитов увеличиваются. Средний размер частиц полученных материалов составляет 17 - 27 нм (табл. 1).

Таблица 1. Размеры областей когерентного рассеяния по данным РФА.

Содержание С, мол.%.	0,5		5		10		20	
Т прокаливания, °С	600	700	600	700	600	700	600	700
Размеры ОКР, нм	20	27	18	25	17	24	16	23

В результате работы получены наноразмерные материалы диоксида титана в модификации анатаза, модифицированного углеродом. Установлено, что размер частиц уменьшается при снижении температуры термообработки и повышении содержания углерода в материале.

Список литературы

1. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е. Синтез и фотокаталитическая активность наноразмерного порошка диоксида титана, модифицированного ионами цинка(II) // Химическая физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 65-71.

КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ 3-ГИДРОКСИ-4Н-ПИРАН-4-ОН-2,6-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С Fe (III): КОМПЛЕКСНЫЙ ОБЗОР ПО ВОПРОСАМ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Ивашенко Л.И., Буков Н.Н.

Кубанский государственный университет, Краснодар,
e-mail: chemical000brains@gmail.com

Ключевые слова: 3-гидрокси-4Н-оксопиран-2,6-дикарбоновая кислота, координационные соединения, химия растворов железа (III), спектрофотометрия, ионообменный синтез, ИК спектры, термический анализ.

Вопросы особенностей избирательного взаимодействия органических лекарственных средств с ионами металлов в последние годы оказались в фокусе исследовательского внимания. Биокоординационная химия оказывается непосредственным участником в среде фармакологических разработок. В первую очередь становится актуальным вопрос поиска потенциальных биолигандов способных реагировать с донорными центрами.

Меконовая (3-гидрокси-4Н-пиран-4-он-2,6-дикарбоновая) кислота неплохо зарекомендовала себя как хелатирующий органический реагент в координационной химии. Известно, что были синтезированы соли и комплексные соединения следующих катионов металлов: *щелочно-земельные* – Ba^{2+} , *переходные* – Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , *редкоземельные* – La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} , Y^{3+} [1]. Реакции получения металлохелатов могут быть использованы для методик экстракционного извлечения катионов металлов из водных растворов или биологических систем. В такой же степени с точки зрения биокоординационной химии данное функциональное производное γ -пирона является потенциальным биолигандом ввиду выраженной биологической активности [2]. Но для реализации вышеуказанного практического применения необходим метод количественного анализа данного лиганда, что и определило цель исследования.

В статье [3] перечисляются органические реагенты, вступающие в так называемые «цветные реакции» и отмечается, что для обнаружения меконовой кислоты используют цветную реакцию с хлоридом железа (III) и метод УФ-спектроскопии. Ошибочно предполагая, что для количественного определения, достаточно взять исходные компоненты в стехиометрическом соотношении $Fe:H_3Mec=1:3$, так как железо координируется только по кислороду карбоксильной группы от каждой из трёх молекул кислоты в ионизированной форме.

В ряде опубликованных статей отмечается некая качественная реакция мекеновой кислоты с водным раствором FeCl_3 «Мекеновая кислота давно известна, как характерный компонент опиума и её реакция, с раствором хлорида железа (ν_3) для получения окрашенного в ярко-красный цвет комплекса, используется в качестве теста на опиум» [4,5].

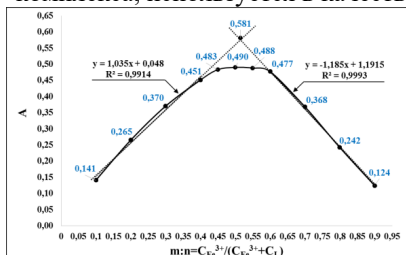


Рис. 1. Построение кривой изомолярных серий ($\text{pH}=3.0$)

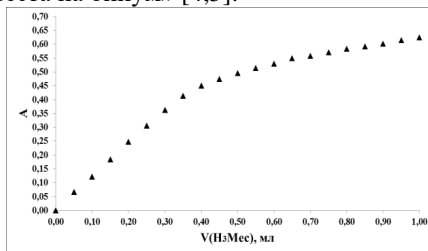


Рис. 2. Кривая спектрофотометрического титрования $0,005\text{M}$ раствора Fe^{3+} органическим реагентом

Комплекс фотометрических методов по установлению состава образующегося координационного соединения железа (III) в растворе, а именно, метод Остромысленского-Жоба (м. изомолярных серий) рис.1, метод Гарвея-Меннинга рис.3 и результаты спектрофотометрического титрования рис.2 доказали, что состав 1:1. Буферный раствор ($\text{pH}=3.0$) подбирали так, чтобы комплексообразование между компонентами и буферным раствором отсутствовало.

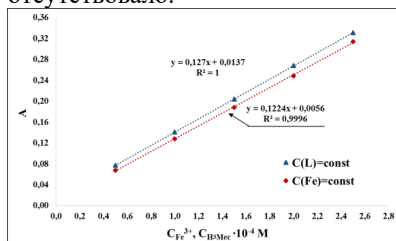


Рис. 3. Градуировочные зависимости по методу наклонов

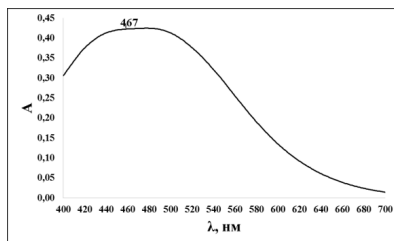


Рис.4. Полоса поглощения КС в видимой области спектра ($\lambda_{\text{max}}=467$ нм)

Предложен эффективный способ синтеза и выделения окрашенного металлохелата. Приведены новые сведения о структуре и координации. Полученный комплекс охарактеризован рядом физико-химических методов: термического анализа, ИК-, УФ- спектроскопии,

фотометрического определения, комплексонометрического и потенциометрического титрования.

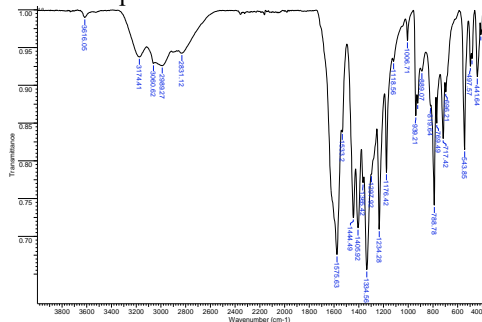


Рис.5. ИК спектр КС Fe³⁺ (KBr, 1:250 по мас.)

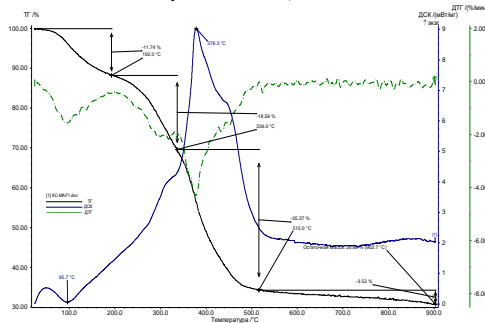


Рис. 6. Кривые синхронного ТГ/ДТГ/ДСК анализа

Список литературы

1. Koppikar, D. K., & Soundararajan, S. Complexes of rare-earth metals with meconic acid // Monatshefte Fur Chemie. 1981. 112(2). P. 167–173.
2. Рогачевский И.В., Плахова В.Б., Домнин И.Н., Подзорова С.А., Крылов Б.В. Физиологическая роль γ -пиронов // Журнал Клиническая патофизиология. 2006. Т 1. №1. С. 15-23.
3. Лобачёва Г. К. Применение качественного анализа при проведении след-ственных действий при расследовании отдельных видов преступлений // Евразийский Союз Ученых. 2016. № 3-4 (24).
4. Гаркуша Г.А. Цветная реакция производных 3-окси- γ -пирона с хлорным железом // Журнал прикладной химии. 1965. Т. 38. №3. С. 700-703.
5. Fairbairn, J. W., & Williamson, E. M. Meconic acid as a chemotaxonomic marker in the papaveraceae. Phytochemistry. 1978. 17(12). P. 2087–2089.

ЛЕГИРОВАНИЕ МЕТАНИОБАТА СВИНЦА $PbNb_2O_6$ ИОНАМИ КАЛИЯ И МАРГАНЦА

Казакова А.В., Толстунев М.И., Нестеров А.А.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: kazakova403@gmail.com

Ключевые слова: сегнетофазы, метаниобат свинца, легирование, твёрдофазный синтез.

Метаниобат свинца $PbNb_2O_6$ является одним из важных пьезоэлектрических материалов с высокой температурой точки Кюри ($T_K = 570$ °С) [1], благодаря чему керамика на его основе может использоваться как материал для создания различных типов датчиков, работающих при высокой температуре, недоступной для многих других материалов.

Метаниобат свинца имеет структуру калиево-вольфрамовой бронзы. Стабильная ниже 1200 °С ромбоэдрическая фаза не проявляет сегнетоэлектрических свойств. Таким образом, сегнетоэлектрическое состояние (ромбическая фаза) является метастабильным. Его получает быстрым охлаждением от температур выше 1250 °С [2].

Целью данной работы является относительное повышение энергии ромбоэдрической фазы, что приведет к уменьшению температуры закалки материала. Данный эффект достигался за счет введения дополнительно ионов калия и марганца.

Метаниобат свинца синтезировался по традиционной твердофазной технологии из оксидов Nb_2O_5 и PbO в несколько этапов с промежуточной перешихтовкой в среде этилового спирта с последующим компонированием в цилиндрические образцы. Обжиг осуществлялся последовательно при температурах 700 °С и 900 °С в течение 3-х часов каждый. Легирование осуществлялось на начальном этапе синтеза. В качестве легирующих добавок использовались KNO_3 , MnO_2 и $KMnO_4$. Спекание осуществлялось в температурном диапазоне от 1050 °С до 1300 °С в течение 2-х часов. Процесс спекания завершался резким охлаждением до комнатной температуры от температур спекания. Измерение плотности и рентгенофазовый анализ осуществлялся при температуре 20 °С.

Таблица 1. Плотность образцов метаниобата свинца в присутствии KNO_3

$\omega(KNO_3)$, %	T, °С	ρ , г/см ³
2,0	1250	4,98
4,0		4,27
6,0		4,53

Таблица 2. Плотность образцов метаниобата свинца в присутствии MnO_2 и $KMnO_4$ при $T=1050-1300$ °С.

Добавка	T, °С	1050	1100	1150	1200	1250	1300
0,5% MnO_2	ρ , г/см ³	5,58	5,54	6,04	5,86	5,84	5,46
0,5% $KMnO_4$		5,22	5,38	5,85	5,47	5,76	5,58

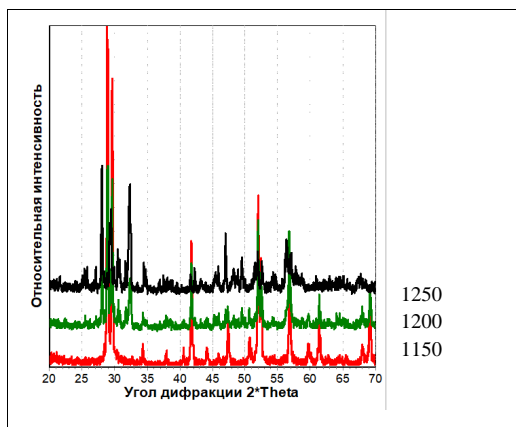


Рис. 1. Рентгенограмма образцов с различным вариантом температурной обработки в присутствии диоксид марганца.

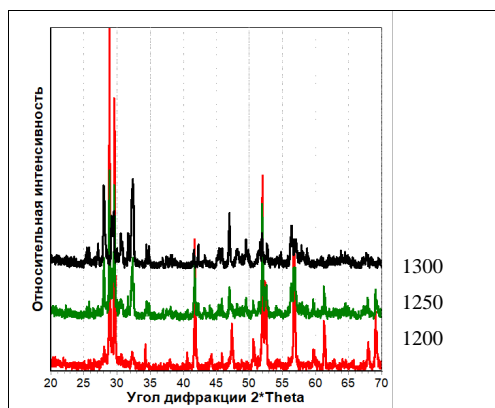


Рис. 2. Рентгенограмма образцов с различным вариантом температурной обработки в присутствии перманганата калия.

Добавление калия понижает плотность получившейся керамики (таблицы 1, 2). Максимум плотности наблюдается при температуре 1150 °С. Выше этой температуры плотность уменьшается, возможно из-за испарения оксида свинца из материала.

РФА продукта синтеза проводился с помощью дифрактометра ARL-xtra ($Cu_{K\alpha 1}$ -излучение). По данным РФА полученные образцы являются однофазными и представляют собой метаниобат свинца со структурой типа калиево-вольфрамовой бронзы. При анализе рентгенограмм, полученных после закалки (рис. 1-2) видно, что при легировании MnO_2 при 1200 °С материал получается двухфазным, содержащим ромбоэдрическую и ромбическую фазу, при повышении температуры закалки материал становится ромбическим. При наличии калия в материале, температурный интервал существования ромбоэдрической фазы расширялся.

Работа выполнена в рамках инициативной тематики химфака ЮФУ.

Список литературы

1. Roth R. S. Phase Equilibrium Relations in the Binary System Lead Oxide-Niobium Pentoxide // J. Res. Natl. Bur. Stand. (US). 1959. V. 62. № 1. P. 27-38.
2. Labbe P., Frey M., Allais G. New Structural Data on Ferroelectric Variety of Lead Metaniobate $PbNb_2O_6$ // ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B-STRUCTURAL SCIENCE. 1973. V. 29. № OCT 15. P. 2204-2210.
3. Sahu K. R., De U. Impedance Spectroscopy of Piezoelectric $0.963 PbNb_2O_6-0.037 Ca_{0.6}TiO_3$ // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 11. P. 859-868.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В СУЛЬФИДЕ ЙОДИДЕ СУРЬМЫ (III)

Матишов А.А.¹, Рыбина И.Н.², Медведева Е.С.¹

¹*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,*

²*Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,*

e-mail: azov11051991@rambler.ru

Ключевые слова: анализ, сера, сульфид йодид сурьмы.

Важнейшей задачей современного материаловедения является поиск, разработка и усовершенствование методов синтеза полифункциональных соединений, позволяющих получать материалы с заданными свойствами. Одним из таких соединений является сульфид йодид сурьмы (III), обладающий уникальным набором электро-физических и химических свойств [1-3]. Известен способ синтеза SbSI, позволяющий получать целевой продукт с контролируемым размером наночастиц [4].

Поскольку одним из важнейших этапов получения качественных функциональных материалов является контроль состава продуктов синтеза, то представляет интерес разработка методов количественного определения сурьмы, серы и йода в продукте синтеза SbSI. Эффективный метод определения сурьмы (III) в сульфиде йодиде сурьмы был разработан ранее [5] и использовался в работах [6, 7]. Возможность использования смеси Эшка как среды для окисления серы в SbSI изучалась в работе [8].

Цель настоящей работы состояла в исследовании возможности использования метода Эшка для количественного определения серы в сульфиде йодиде сурьмы, а именно, исследовании метрологических характеристик количественного определения серы с использованием смеси Эшка на модельных и реальных объектах.

Одним из наиболее точных методов количественного определения серы является метод с применением смеси Эшка, которая состоит из карбоната натрия и оксида магния, хорошо поглощающих оксиды серы. Для определения содержания серы, пробу сжигают на воздухе в среде смеси Эшка [9]. При этом образуются растворимые сульфаты магния и натрия. Их растворяют и осаждают хлоридом бария. По количеству осадка BaSO₄ рассчитывают содержание серы.

В процессе окисления SbSI йод возгоняется. Оксид сурьмы остается в твердом остатке. Оксид серы (IV) подвергается дальнейшему окислению кислородом воздуха до оксида серы (VI) и поглощается компонентами смеси Эшка [8]. Пробы модельных объектов, а также поглотительная смесь готовились к окислению согласно стандартной методике [9]. Загруженные тигли помещались в холодную муфельную печь, температура повышалась в течение часа до (800+25) °C и выдерживалась полтора часа.

Прокаленный твердый остаток количественно переносился из тигля в химический стакан, в котором тщательно промывался сначала горячей водой, затем концентрированной соляной кислотой. Для более эффективного растворения содержимое стакана кипятилось, после чего раствор отделялся от твердого остатка.

К содержимому химического стакана добавлялось около одного грамма железа для цементации сурьмы [10]. Мелкодисперсный осадок металлической сурьмы отделяли на бумажном фильтре, собирая фильтрат для дальнейшего осаждения сульфатов.

После отделения сурьмы раствор нагревался, сульфат осаждался раствором хлорида бария, после чего осадок созревал при температуре, близкой к температуре кипения, в течение одного часа. После созревания осадок отделялся от раствора и тщательно отмывался от примесей железа (III) разбавленным раствором соляной кислоты [10].

По описанной методике на модельных объектах методом введено-найденно исследовалась правильность определения серы в сульфиде йодиде сурьмы (III) по методу Эшка.

В качестве модельных объектов, содержащих серу (II), йод (I) и сурьму (III), использовали тиомочевину, йодид калия и оксид сурьмы (III). Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица. Определение серы в модельных объектах (n=10; t=2,26).

Модельный объект	m(S), г		S, г	Δ, %
	введено	найденно $m \pm \delta$		
CS(NH ₂) ₂	0,0144	0,01451±0,00015	0,0002	1,0
CS(NH ₂) ₂ +KI	0,0169	0,0167±0,0003	0,0003	1,7
CS(NH ₂) ₂ +KI+Sb ₂ O ₃	0,0160	0,0161±0,0003	0,0003	1,8

Как показали результаты исследования, в случае всех модельных объектов разработанная методика дает правильные, не искаженные систематической погрешностью, результаты определения серы. В качестве реального объекта использовался образец сульфида йодида сурьмы, полученный водным синтезом [4].

Воспроизводимость исследовалась на образцах SbSI массой 0,25 и 0,125 г. Стандартное отклонение менялось с уменьшением массы пробы от 0,17 (0,25 г) до 0,25 (0,125 г). Сравнение дисперсий по критерию Фишера (F=2,16) показало, что выборки характеризуются одинаковой воспроизводимостью, в объединенной выборке с числом измерений 16 содержание серы составило $\omega(S)=(13,52 \pm 0,13) \%$.

Правильность методики исследовалась методами варьирования масс проб совместно с методом добавок. Было установлено, что в результатах определения серы в сульфиде йодида сурьмы отсутствуют как постоянная систематическая (коэффициент a меняет как величину, так и знак), так и пропорциональная ($b=(0,999\pm 0,003)$, $t_b=0,79 < t_{0,95; f=9}=2,26$) погрешности.

Так как систематическая погрешность не искажает результаты определения серы в сульфиде йодида сурьмы (III) по методу Эшка, предложенная методика определения серы дает правильные результаты.

Список литературы

1. Панич А.А., Скрылев А.В., Доля В.К., Свирская С.Н., Дыкина Л.А., Каюрков Е.В., Нагаенко А.В. Обзор перспективных пьезокомпозитов для применения в акустике и гидроакустике // Прикладные технологии гидроакустики и гидрофизики. Труды XIV Всерос. конф. 2018. С.470-473.

2. Mistewicz K., Nowak M., Paszkiewicz R., Guiseppe-Elie A. SbSI Nanosensors: from Gel to Single Nanowire Devices // Nanoscale Research Letters. 2017. V.12. P. 97-104.

3. Gladkovskaja O., Rybina I., Gun'ko Y.K. Water-based ultrasonic synthesis of SbSI nanoneedles // Materials Letters. 2015. V. 160. P. 113-116.

4. Свирская С.Н., Лупейко Т.Г., Нестеров А.А., Рыбина И.Н., Кирьянова Н.А. Способ получения порошкообразного сульфида сурьмы Ав. св. СССР № 1630224. Заявл. 24.10.88. Оpubл. 22.10.90.

5. Рыбина И.Н., Климова Д.О. Определение сурьмы (III) в SbSI // Наука и образование в жизни современного общества: сб. научн. тр. мат. Междунар. научно-практ. конф. 30 апреля 2015. Т.2. С.116-119.

6. Лойко В.И., Рыбина И.Н. Контроль содержания неодима (III) в процессе легирования сульфида йодида сурьмы (III) // Химия: достижения и перспективы: Сб. научн. статей.- Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ. 2016. С.193-195.

7. Лейченко Д.В., Рыбина И.Н. Контроль содержания самария (III) в процессе легирования сульфида йодида сурьмы (III) // Химия: достижения и перспективы: Сб. научн. стате. 2018. С. 262-265.

8. Рыбина И.Н, Матишов А.А., Попов Ю.В. Термогравиметрическое исследование взаимодействия смеси Эшка с сульфидом йодидом сурьмы (III) // Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии: сб. ст. по мат. XLIX-L междунар. науч.-практ. конф. № 1-2(36). М.: Интернаука. 2017. С.44-48.

9. ГОСТ 8606-93. Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. М.: Изд-во стандартов, 1992. - 7 с..

10. Гиллербрант В.Ф., Лендель В.Ф., Брайт Г.А. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия. 1966. С.317.

АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

Меньщиков В.С., Беленов С.В.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: men.vlad@mail.ru

Ключевые слова: топливные элементы, окисление метанола, катализаторы.

Прямые метанольные топливные элементы (МТЭ) привлекают все больше внимания как альтернативные источники энергии. Малые выбросы, простота хранения и транспортировки топлива, небольшой размер делают их перспективными для использования в портативных электронных устройствах. Однако широкой коммерциализации МТЭ мешает ряд факторов: малая толерантность к СО, низкая активность и стабильность в процессе работы.

Как известно из литературных данных, легирование Pt различными d-металлами способствует повышению активности таковых в реакции электроокисления метанола (РОМ) [1-2]. В представленной работе был получен ряд платиносодержащих катализаторов: PtCu/C, PtCuAu/C_1 (с предполагаемой структурой типа градиент) и PtCuAu/C_2 (с предполагаемой структурой типа сплав). Использование Au перспективно, поскольку по литературным данным, добавка Au может повышать устойчивость к отравлению СО, т.к. атомы золота облегчают окисление СО до СО₂ [3]. На первом этапе исследования для полученных материалов были определены массовые доли Pt, которые составили 28% и 27% для PtCu/C и PtCuAu/C_1(_2) соответственно. Затем определена электрохимически активная площадь поверхности (ЭХАП) и активность в РОМ. Так же полученные катализаторы были исследовали в «жестком» режиме стресс-тестирования в течение 1000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6-1.4В для оценки стабильности и деградации, после чего снова определяли ЭХАП и активность в РОМ.

Материалы PtCuAu/C_1 и PtCuAu/C_2 проявляют большую активность и стабильность в РОМ (рис. 1А,Б, табл. 1), чем исходный материал PtCu/C. По результатам стресс-тестирования из таблицы 1 видно, то остаточная электрохимически активная площадь поверхности (ЭХАП 2) осталась наибольшей для PtCuAu/C_1, что показывает перспективность использования стадийного метода синтеза для получения наночастиц типа градиент [4]. Так же материал PtCuAu/C_1 демонстрирует незначительное падение количества электричества QСН₃ОН.

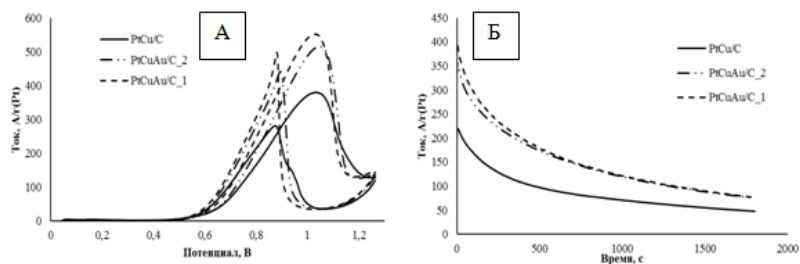


Рис. 1 А – циклические вольтамперограммы и Б – хроноамперограммы для исследуемых платиносодержащих материалов. Электролит 0,5М СН₃ОН + 0,1М НСlО₄

Таблица 1.

Материал	ЭХАП (м ² /г(Pt))	ЭХАП 2 (м ² /г(Pt))	QCH ₃ OH (мКл)	QCH ₃ OH 2 (мКл)
PtCu/C	28	19	46	23
PtCuAu/C_1	32	26	67	41
PtCuAu/C_2	31	19	56	20

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 19-33-90140\19.

Список литературы

1. Xu C.X., Hou J.G., Pang X.H., Li X.J., Zhu M.L., Tang B.Y. Nanoporous PtCo and PtNi alloy ribbons for methanol electrooxidation // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 10489.
2. Cui X.Z., Shi J.L., Zhang L.X., Ruan M.L., Gao J.H. PtCo supported on ordered mesoporous carbon as an electrode catalyst for methanol oxidation // Carbon. 2009. V. 47. P. 186.
3. You G., Jiang J., Li M., Li L., Tang D., Zhang J., Zeng X.C., He R. PtPd(111) Surface versus PtAu(111) Surface: Which One is More Active for Methanol Oxidation? // ACS Catalysis. 2018. V. 8. P. 132.
4. Alekseenko A.A., Guterman V.E., Belenov S.V., Menshikov V.S., etc. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure // Int. J. of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 3676.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОТТА-ШОТКИ ТИПА ПРОВОДИМОСТИ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Михайлова Т.С.¹, Григорьев М.Н.², Мясоедова Т.Н.¹

¹Южный федеральный университет, Таганрог,

²АО «Таганрогский научно-исследовательский институт», Таганрог,
e-mail: mihaylova@sfedu.ru

Ключевые слова: кремний-углеродные пленки, метод Мотта-Шотки.

Микроэлектроника и электронные технологии активно используются во всех сферах деятельности современного общества и влияют на уровень их развития, что позволяет говорить о высокой значимости данной области науки и техники. Успехи самой микроэлектроники зависят от свойств применяющихся материалов, от возможностей используемой технологии для создания различных устройств. От материалов и технологий напрямую зависят параметры и характеристики микроэлектронных изделий. Все это указывает на необходимость и важность исследований в области новых материалов и разработки технологий их получения. К таким новым материалам можно отнести, в том числе кремний-углеродные пленки (КУП). Данные пленочные структуры представляют интерес для исследователей благодаря широкому диапазону свойств. Элементный состав, структура, фазовый состав и другие параметры пленок, которые напрямую влияют на их свойства, зависят от выбора прекурсоров методов и режимов получения. Поэтому варьируя технологические режимы, меняя прекурсоры или их пропорции можно управлять свойствами получаемых пленок.

Ранее, в работе [1] была продемонстрирована разработанная технология формирования КУП из органического прекурсора, состоящего из гексаметилдисалазана и метанола в соотношении 1:9. Также было доказано присутствие в указанных структурах требуемой связи Si-C. Для изучения возможности применения КУП для создания сенсоров газов в данной работе были изготовлены экспериментальные образцы газочувствительных элементов. Данные сенсоры относятся к сенсорам на основе резистивных структур, принцип работы которых основан на регистрации изменения электрического сопротивления при воздействии газов или паров различных веществ [2].

Метод электрохимического осаждения КУП из раствора органических соединений позволяет получать пленки только на электропроводящих поверхностях, поэтому весь электрический ток резистивных структур будет протекать через этот высокопроводящий, по сравнению с КУП, слой. Для устранения этого явления были разработаны конструкции сенсоров с

высокоомным подслоем (Тип 1) и сенсоры с КУП между группами тонких щелей из проводящих материалов (Тип 2).

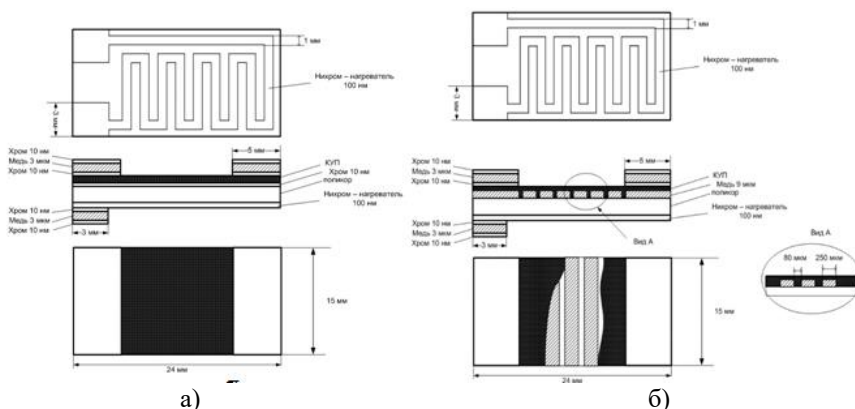


Рис. 1. Структуры для формирования кремний-углеродных покрытий тонкопленочных элементов: а) Тип 1; б) Тип 2.

Для определения типа проводимости указанных структур используют график Мотта-Шоттки, который представляет кривую зависимости квадрата обратной емкости от величины потенциала [3]. Данный потенциал обычно подается в диапазоне частот 3 – 10 кГц. По характерным наклонам построенной кривой определяют тип проводимости пленок. Емкость рассчитывается через импеданс измеряемой системы электрод – раствор.

На рисунке 2 представлены графики Мотта-Шоттки для двух типов сенсоров, имеющие как отрицательные (n-тип проводимости), так и положительные (р-тип проводимости) наклоны в линейных областях графиков, что связано с многофазной структурой пленок, подтвержденной методом рамановской спектроскопии [1]. Установлено, что отрицательные наклоны (n-тип проводимости) на обоих графиках расположены ниже, тогда как положительные наклоны для р-типа - выше, что подразумевает низкую плотность носителей заряда и невысокую проводимость области n-типа. Таким образом, мы предполагаем, что сенсоры газов обоих типов демонстрируют проводимость р-типа при комнатной температуре.

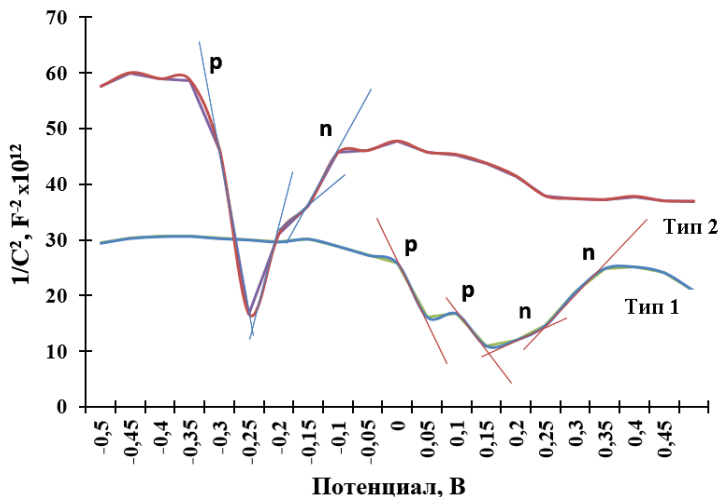


Рис. 2. Графики Мотта-Шоттки для КУП (частота 5 кГц).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России, контракт № 14.575.21.0126 (уникальный идентификатор контракта RFMEFI57517X0126).

Список литературы

1. Получение кремний - углеродных пленок на электропроводящей и диэлектрической подложках методом электрохимического осаждения / Григорьев М.Н., Михайлова Т.С., Мясоедова Т.Н. // Известия ЮФУ. Технические науки. 2018. № 7. С. 56–66.
2. Chu P.K., Liuhe Li Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films // Material chemistry and Physics. 2006. V. 96. P. 253-277.
3. Swain G., Sultana S., Naik B., Parida K. Coupling of crumpled-type novel MoS₂ with CeO₂ nanoparticles: a noble-metal-free p–n heterojunction composite for visible light photocatalytic H₂ production // ACS Omega. 2017. V. 2. Iss 7. P. 3745-3753.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

Молодцова Т.А., Куриганова А.Б.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: molodtsovata@yandex.ru*

Ключевые слова: магнетит, маггемит, нанокompозит, нестационарный электролиз.

Оксиды железа активно исследуются и применяются в различных областях. Магнетит (Fe_3O_4) является многообещающим материалом благодаря превосходной биосовместимости, низкой токсичности, хорошей стабильности и электрохимической активности [1]. Другой оксид железа, маггемит (γ - Fe_2O_3) обладает относительно высокой намагниченностью и биосовместимостью.

В течение последних нескольких лет разработка надежных, простых, недорогих и эффективных методов синтеза наночастиц оксидов железа велась довольно интенсивно. Синтез наноразмерных магнитных оксидов железа является сложным процессом из-за присущего им коллоидного поведения.

Электрохимические методы были использованы для синтеза различных наноструктурированных материалов, в том числе и оксидов железа. Использование импульсного тока во многих работах представлено как простой, быстрый и экономичный метод получения наночастиц различных типов [2].

В данной работе нанокompозит, состоящий из маггемита и магнетита, получен в условиях нестационарного электролиза под действием переменного импульсного тока.

Две железные пластины, которые являлись электродами и имели толщину 0,5 мм и площадь 1 см², опускали в электролизёр в раствор электролита (2М NaOH). Перед синтезом электроды подвергались механической обработке и полировались наждачной бумагой. Источник переменного импульсного тока использовался для подачи переменного импульсного тока и регистрации выходных данных (потенциала, силы тока). Синтез происходил при постоянном перемешивании (200 оборотов в минуту) и охлаждении. Переменный импульсный ток плотностью 3 А/см² подавался на железные электроды во время синтеза. Время синтеза составляло 30 минут.

После окончания синтеза полученную суспензию фильтровали и промывали дистиллированной водой для достижения нейтрального

значения pH. Далее фильтр с полученным порошком сушили при температуре 90 °С до постоянной массы.

Полученный композиционный материал ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) представляет собой мелкодисперсный порошок черного цвета с сильными магнитными свойствами. На рентгенограмме полученного образца (см. рис.) основные пики могут быть проиндексированы как маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), так и магнетит (Fe_3O_4) кубической сингонии, что хорошо согласуется с представленными данными (ICSD № 159971). Не было обнаружено характерных пиков других примесных фаз, что свидетельствует о высокой чистоте конечного продукта. Кроме того, на ПЭМ фотографии можно четко увидеть, что основная фаза нанокompозита, магнетит, имеет форму октаэдра (рис.). Из-за низкотемпературного синтеза кристаллизованные частицы маггемита плохо сформированы [3].

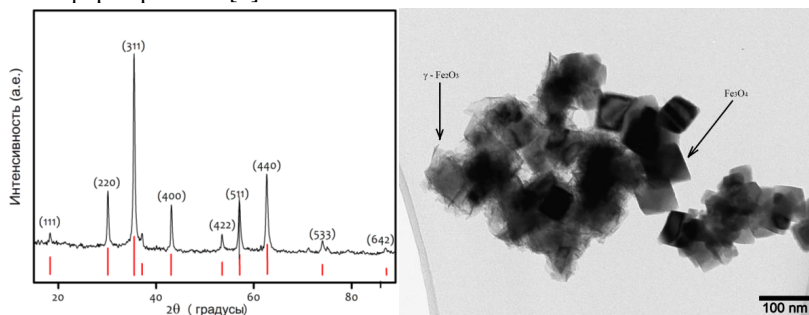


Рис. Рентгенограмма нанокompозита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (а) и его ПЭМ изображение (б).

Таким образом, нанокompозит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ был синтезирован в условиях стационарного электролиза под действием переменного импульсного тока. Полученный материал имеет потенциальную возможность применения в различных областях.

Список литературы

1. Tipsawat P., Wongpratut U., Phumying, S., Chanlek N., Chokprasombat K., Maensiri S. Magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles: Synthesis, characterization and electrochemical properties // *Applied Surface Science*. 2018. №446. С. 287–292.
2. Karami H., Chidar E. Pulsed-Electrochemical Synthesis and Characterizations of Magnetite Nanorods. // *International Journal of Electrochemical Science*. 2012. №7. С. 2077–2090.
3. Kronmüller H. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials // Wiley Online Library. 2007.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОАКТИВНЫХ PtCu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Павлец А.С., Алексеенко А.А., Алексеенко Д.В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: angelina.pavlez@mail.ru

Ключевые слова: электрокатализ, реакция восстановления кислорода, наночастицы, платиноуглеродные материалы

Биметаллические PtCu/C материалы являются перспективными катализаторами для реакции восстановления кислорода (РВК) []. Однако их получение и практическое использование в низкотемпературных топливных элементах (НТЭ) затруднено, поскольку материалы должны характеризоваться высокой электрохимически активной площадью поверхности (ЭХАП) в сочетании с высокой активностью в РВК и стабильностью в ходе работы устройства [].

Мы предлагаем новый метод синтеза, позволяющий получать биметаллические наночастицы (НЧ) со сложной структурой, которая может быть стабилизирована. На первом этапе синтеза происходит формирование наночастиц Pt на углеродной подложке, которые в дальнейшем послужат центрами кристаллизации для Pt-Cu сплава. На втором этапе синтеза происходит последовательное осаждение прекурсоров Pt и Cu с увеличением концентрации платины и уменьшением концентрации меди от ядра к поверхности, таким образом формируя структуру типа «оболочка-ядро». Предполагается, что использование маленьких наночастиц Pt (до 1.5 нм) в качестве основы для дальнейшего формирования платино-медных НЧ позволит получить материалы с равномерным распределением частиц по поверхности носителя и малым размером. Таким образом было получено 3 материала с различным содержанием платины в ядре: 20 масс. % Pt (APC1), 30 масс. % Pt (APC2) и 35 масс. % Pt (APC3).

В данной работе было изучено влияние загрузки Pt на первом этапе синтеза на электрохимические характеристики PtCu/C материалов и проведено сравнение с коммерческим Pt/C (JM20) катализатором марки «Johnson Matthey». Для полученных материалов были определены массовые доли металлов методом гравиметрии и соотношение металлов в исходном материале, после стандартизации и после стресс-теста методом рентгенофлуоресцентного анализа. Стоит отметить, что состав катализаторов после стандартизации (табл. 1) и после стресс-теста почти не отличается, что свидетельствует о стабилизированной структуре НЧ. Размер кристаллитов, определенный методом порошковой дифракции по уравнению Шеррера для самого интенсивного пика, находится в интервале 2.5-2.7 нм.

Таблица 1. Структурные и электрохимические характеристики PtCu/C и Pt/C катализаторов.

Образец	Массовая доля металлов $\omega(M)$, %	Массовая доля платины $\omega(Pt)$, %	Элементный состав после стадии стандартизации	ЭХАП, m^2/g (Pt)	I_k , mA	$E_{1/2}$
APC1	27.9	22.2	PtCu _{0.32}	43	1.92	0.92
APC2	27.0	22.0	PtCu _{0.23}	50	2.50	0.93
APC3	29.6	24.3	PtCu _{0.26}	45	3.23	0.93
JM20	20.0	20.0	-	80	1.33	0.92

Электрохимически активная площадь поверхности была измерена по количеству электричества, затраченному на адсорбцию/десорбцию водорода по второму циклу вольтамперограммы (рис. 1). По увеличению ЭХАП можно расположить материалы в ряд: JM20>APC2>APC3>APC1. Активность электрокатализаторов оценивали по вольтамперограммам с линейной разверткой потенциала при различных скоростях вращения. Наиболее активным в РВК является материал APC3 с наибольшим содержанием платины в ядре (35 масс. %). С увеличением загрузки платины на начальном этапе, кинетические токи так же увеличивается в ряду APC3>APC2>APC1. В целом полученные PtCu/C катализаторы характеризуются повышенной активностью в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C образцом.

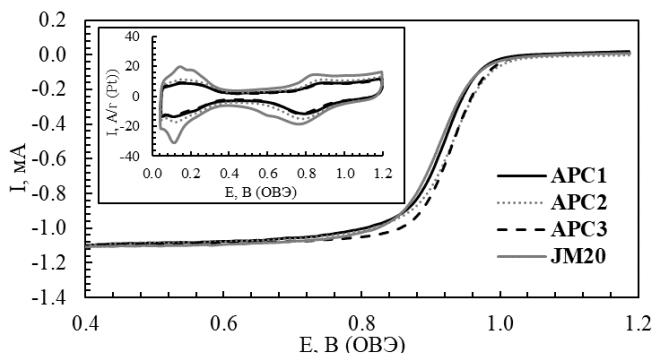


Рис. 1. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, атмосфера кислорода и циклические вольтамперограммы, атмосфера аргона (вставка) Pt/C и PtCu /C электродов после стандартизации, 0.1M HClO₄.

Далее катализаторы были подвергнуты стресс-тестированию в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.0 В в течение 5000 циклов. После циклирования была измерена ЭХАП и активность катализаторов в РВК.

Как видно из рисунка 2, коммерческий катализатор деградирует быстрее чем платино-медные материалы: его ЭХАП уменьшается на 23 %, а масс-активность на 67%. При этом для PtCu/C материалов наблюдается зависимость степени деградации от загрузки платины на первом этапе синтеза: с увеличением массовой доли Pt, степень деградации уменьшается (рис. 2а). Однако масс-активность после-стресс теста меняется по другой тенденции: увеличивается для материала APC1 на 18 %, уменьшается для APC2 на 34 %, и незначительно уменьшается для материала APC3 - на 5 %.

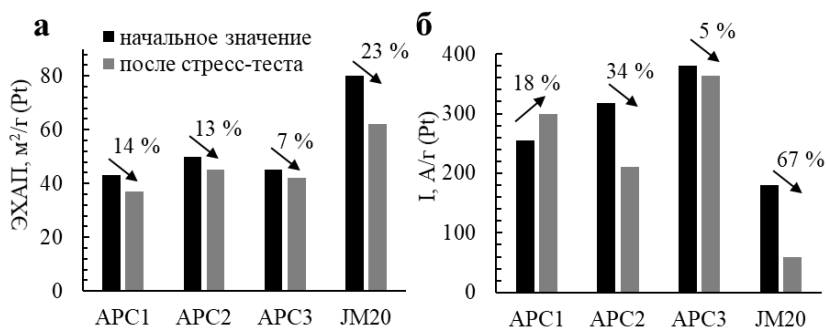


Рис. 2. Диаграммы изменения ЭХАП (а) и масс-активности (б) после стресс-теста.

Результаты электрохимических измерений показывают, что полученные биметаллические электрокатализаторы проявляют повышенную активность в токообразующей реакции, более стабильны в ходе работы, чем коммерческий Pt/C катализатор и являются перспективными материалами для использования в НТЭ. Установлено, что при увеличении загрузки Pt в ядре, увеличивается активность PtCu/C материалов и уменьшается степень деградации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации по проекту № БАЗ0110/20-1-04ФХ.

Список литературы

1. Wu D. Enhanced oxygen reduction activity of PtCu nanoparticles by morphology tuning and transition-metal doping // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. I. 7. P. 4427-4434
2. Oezaslan M. Pt-Based Core-Shell Catalyst Architectures for Oxygen Fuel Cell // The Journal of Physical Chemistry Letters 2013. V. 4. P. 3273-3291.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НТЭ

Паперж К.О., Алексеев А.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: kpapierz@yandex.ru

Ключевые слова: наночастицы платины, электрокатализатор, водород-воздушные топливные элементы, деградация электрокатализаторов.

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) являются современными альтернативными источниками энергии [1]. В качестве каталитической основы в НТЭ используются платиноуглеродные материалы. Для подбора катализаторов с оптимальными функциональными характеристиками, необходимо понимать, как электрохимические параметры (площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и стабильность в ходе длительного стресс-тестирования) зависят от структуры (размер кристаллитов и массовая доля платины) Pt/C материалов [2].

Жидкофазным методом синтеза с использованием в качестве восстановителя формальдегида в атмосфере СО [2] были получены материалы (далее обозначены как Φ_{CO}), характеризующиеся близким размером кристаллитов, но различной массовой долей платины. Исследование структурных характеристик проводили с использованием термогравиметрии и рентгенофазового анализа, а электрохимических параметров с помощью циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциалов (таблица 1). Для сравнения были взяты коммерческие Pt/C аналоги – JM20 и JM40.

Таблица 1. Структурные и электрохимические характеристики полученных материалов и коммерческих Pt/C аналогов.

Образец	$\omega_{\text{практ}}$ (Pt), %	$D_{\text{ср}}$, нм	ЭХАП м ² /г	Относительная стабильность, %	I_k , мА	Степень агрегации
Φ_{CO1}	20 ± 0,6	1,1	120 ± 12	86	1,90	0,53
Φ_{CO2}	24 ± 0,7	1,2	116 ± 12	86	2,05	0,50
Φ_{CO3}	31 ± 0,9	1,1	98 ± 10	86	2,14	0,61
Φ_{CO4}	34 ± 1,0	1,1	93 ± 9	86	2,10	0,63
Φ_{CO5}	39 ± 1,2	1,3	88 ± 9	86	2,49	0,59
JM20	20 ± 0,6	2,5	84 ± 8	82	1,28	0,25
JM40	40 ± 1,2	3,9	67 ± 7	82	1,79	0,07

Полученные материалы характеризуются средним размером кристаллитов платины около 1,1 нм, а массовой долей от 20 до 39%.

Исходя из геометрической и электрохимической площади поверхности (см. рисунок а) была рассчитана степень агрегации наночастиц.

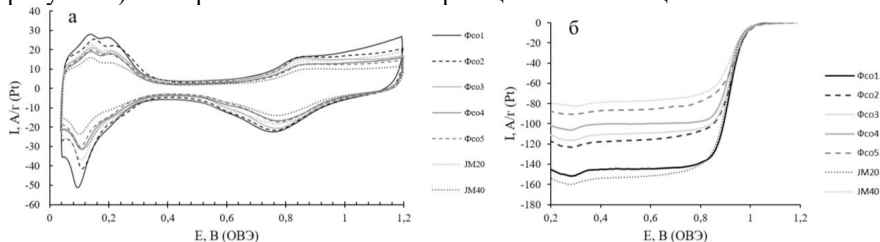


Рис. Циклические вольтамперограммы (а) и потенциодинамические поляризационные кривые РВК Pt/C образцов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 2 цикл. 0,1М HClO₄, насыщ. Ag (а). Скорость вращения диска – 1600 об/мин. 0,1М HClO₄ насыщ. O₂ (б).

Полученные Pt/C материалы характеризуются высокой ЭХАП, которая уменьшается с увеличением загрузки платины (таблица, рисунок а). Считается, что наночастицы платины размером менее 2 нм в ходе длительного стресс-тестирования отрываются от подложки, а с увеличением массовой доли металла частицы в большей степени подвержены агломерации. Но синтезированные материалы ряда Ф_{СО}, наоборот, демонстрируют высокую устойчивость к деградации (таблица 1), сопоставимую или превышающую стабильность коммерческих аналогов. С увеличением содержания платины происходит увеличение активности в РВК в ряду от Ф_{СО1} до Ф_{СО5} (таблица 1, рисунок б). Полученные электрокатализаторы ряда Ф_{СО} превосходят функциональные характеристики коммерческих аналогов JM20 и JM40, что делает их перспективными для использования в НТЭ.

Работа выполнена в рамках проекта «Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики» (№ БАЗ0110/20-1-04ФХ).

Список литературы

1. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 191–220.
2. Alekseenko A.A., Ashihina E.A., Shpanko S.P., Guterman V.E. Application of CO Atmosphere in the Liquid Phase Synthesis as a Universal Way to Control the Microstructure and Electrochemical Performance of Pt/C Electrocatalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. № 226. P. 608–615.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТА НА СОВМЕЩЕННЫЙ ПРОЦЕСС СИНТЕЗА И ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА CO-AL₂O₃/SIO₂/BETA/AL₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЕ

Папета О.П., Зубков И.Н., Денисов О.Д., Яковенко Р.Е.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: olga.papeta1996@gmail.com*

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, синтез-газ, гибридный катализатор, цеолит, пористая структура, состав продуктов.

В настоящее время получение разветвленных углеводородов по методу Фишера-Тропша, реакции взаимодействия между окисью углерода и водородом с образованием жидких углеводородов C₅₊ (легкой синтетической нефти, состоящей из бензиновой и дизельной фракций, а также компонентов базовых масел) является перспективным направлением современных исследований [1]. Осуществить однореакторное получение продуктов требуемого группового и фракционного составов возможно за счет применения гибридных катализаторов [2].

В ЮРГПУ НПИ разработан катализатор для одностадийного синтеза жидких углеводородов из CO и H₂. В качестве основного компонента катализатора использовали цеолит HZSM-5 [3]. Использование цеолита ZSM-5, приводит к активному протеканию реакций гидрокрекинга углеводородов C₁₅₊, что приводит к увеличению селективности по ненасыщенным и газообразным углеводородам C₁-C₄. Установлено, что применение цеолита Beta позволяет получить сопоставимые показатели каталитической активности с более высоким содержанием разветвленных углеводородов в составе продуктов. Одним из приемов увеличения селективности по углеводородам изо-строения является изменение пористой структуры цеолита [4]. Считается, что наличие в цеолите мезопор будет способствовать эффективному превращения углеводородов на кислотных центрах цеолита [5].

Цель настоящей работы - исследование влияния пористой структуры цеолита Beta на физико-химические и каталитические свойства гибридного катализатора однореакторного получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша.

Исходный цеолит Beta (Si/Al=40,5, «Zeolyst International») подвергли последовательным обработкам основанием и кислотой для изменения его пористой структуры. Методика приготовления катализатора, а также исследования физико-химических и каталитических свойств катализатора представлена в работе [3].

Характеристики пористой структуры цеолитов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры цеолитов

Образец	$S_{БЭТ, м^2/г}$	$S_{ВН, м^2/г}$	$V_{МИКРО, см^3/г}$	$V_{\Sigma, см^3/г}$
Beta	643	274	0.19	0.43
0,1Beta*	464	194	0.13	0.35
0,5Beta**	193	128	0.03	0.27

*исходный цеолит Beta обработанный 0,1М NaOH.

** исходный цеолит Beta обработанный 0,5М NaOH.

Увеличение концентрации щелочи разрушает кристаллическую структуру и уменьшает удельную площадь поверхности цеолита.

О разрушении кристаллической решетки цеолита свидетельствует рентгенограммы катализаторов, полученных на его основе (рис. 1). В образцах катализатора присутствует фаза оксида кобальта Co_3O_4 в диапазоне углов $2\theta \approx 18-65^\circ$ и оксида алюминия Al_2O_3 , в диапазоне углов $2\theta \approx 18-65^\circ$.

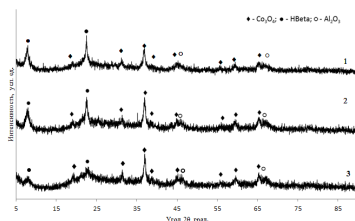


Рис. 1. Рентгенограммы катализаторов: 1- $Co-Al_2O_3/SiO_2/HBeta/Al_2O_3$; 2- $Co-Al_2O_3/SiO_2/0,1HBeta/Al_2O_3$; 3- $Co-Al_2O_3/SiO_2/0,5HBeta/Al_2O_3$.

Результаты спектров ТПВ катализаторов представлены на рисунке 2.

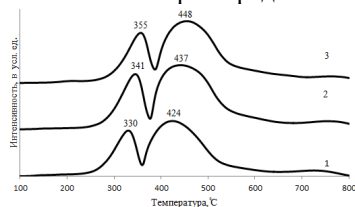


Рис. 2. Спектры ТПВ катализаторов: 1- $Co-Al_2O_3/SiO_2/HBeta/Al_2O_3$; 2- $Co-Al_2O_3/SiO_2/0,1HBeta/Al_2O_3$; 3- $Co-Al_2O_3/SiO_2/0,5HBeta/Al_2O_3$.

В спектрах образцов катализаторов присутствуют пики в интервале $300-500^\circ C$ с максимумами $330-355^\circ C$ и $424-448^\circ C$, которые можно обозначить как пики 1 и 2 соответственно. Эти пики поглощения водорода следует отнести к стадийному восстановлению фазы оксида кобальта $Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co^0$.

В таблице 2 представлены данные о каталитической активности катализаторов.

Таблица 2. Каталитическая активность гибридных катализаторов (ОСГ=1000 ч⁻¹, P=2 МПа, t=240 °С, Н₂/СО=2).

Образец	Степень превращения СО, %	Селективность, %				Производительность по углеводородам кг/(м ³ _{кат} ·ч)
		СН ₄	С ₂ -С ₄	С ₅₊	СО ₂	
1	81,7	16	8,2	73,2	2,6	125,1
2	65,0	21,4	12,6	62,8	3,2	92,8
3	83,1	15,1	9,0	73,0	2,8	126,9

Как видно из таблицы 2 все катализаторы активны в синтезе Фишера-Тропша. Близкие значения производительности и степени превращения имеют образцы 1 и 3. Селективность образования метана для всех катализаторов изменяется в пределах 15,1-21,4 %. Наибольшей селективностью по газообразным углеводородам С₁-С₄ характеризуется образец 2, в котором цеолит был обработан 0,1 М раствором щелочи. Обработка цеолита 0,5 М раствором щелочи способствовало достижению наибольшей производительности по углеводородам С₅₊ (126,9 кг/(м³_{кат}·ч)).

Результаты работы получены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-00089).

Список литературы

1. Yakovenko R.E. Narochnyi G.B. Savost'yanov A.P. Kirsanov V.A. Feasibility of using a tube reactor in high – intensity // Chemical and Petroleum Engineering. 2015. V. 15. №3. P. 159-163.
2. Савостьянов А.П. Яковенко Р.Е. Нарочный Г.Б. Салиев А.Н. Зубков И.Н. Митченко С.А. Переработка углей природных и органических веществ в синтетические углеводороды. Часть 5. Композитный катализатор для получения моторных топлив из СО и Н₂ по методу Фишера-Тропша // Технические науки. 2016. №3. С. 92-99.
3. Яковенко Р.Е. Зубков И.Н. Некроенко С.В. Папета О.П. Совмещенный синтез и гидрооблагораживание углеводородов на кобальтовом цеолитсодержащем катализаторе // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. №4. С. 304-311.
4. Yingjie J. Li Z. Jinhuan L. Shudong Z. Suhua S. Sachio A. Kaoru F. Mesopore modification of beta zeolites by sequential alkali and acid treatments: Composition-dependent T-atoms removal behavior back donating to hierarchical structure and catalytic activity in benzene alkylation // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. V. 248. P. 7-17.
5. Sun H. Wang A. Sun K. Jiang J. Wang F. Gu Z. Effect of acidity and porosity of hierarchical HBEA zeolite on catalytic stability of α -methyl-naphthalene isomerization // Journal of Porous Materials. 2018. V. 26. №4. P. 961–970.

БАКТЕРИАЛЬНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА: ПОЛУЧЕНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Расказова П.М.

Тверской государственной технической университет, Тверь,
e-mail: Polinchen98@mail.ru

Ключевые слова: бактериальная целлюлоза, чайный гриб, *Medusomyces gisevii*

Целлюлоза – это самый распространенный биополимер на Земле. Целлюлозу синтезируют растения и бактерии. Бактериальная целлюлоза (БЦ) по ряду признаков отличается от растительной. Например, она имеет более высокие степени полимеризации и кристалличности, обладает высокой водопоглощающей способностью и механической прочностью при меньшей ширине волокна. Одно из важных свойств БЦ – возможность принимать различную форму в зависимости от сосуда, в котором она выращивается. Благодаря этому увеличивается спектр возможных применений этого биополимера [1].

БЦ может использоваться во многих областях. Наиболее широкое применение данный материал находит в биомедицине. На его основе делают повязки на раны, которые способствуют ускоренному заживлению раны; создаются искусственные кровеносные сосуды и роговицы глаза; применяют в технологиях доставки лекарств. В пищевой промышленности БЦ используется в качестве загустителя, стабилизатора, гелеобразующего и суспензирующего агента. Кроме того, полимер применяют как пищевую упаковку. В биотехнологии БЦ находит применение в виде иммобилизаторов клеток, ферментов и тканей, с помощью биополимера создаются микрофильтры.

БЦ могут синтезировать некоторые бактерии, например, *Gluconacetobacter*, *Rhizobium*, *Sarcina* и т.д. Наибольшее количество биополимера образуется в результате жизнедеятельности бактерий вида *Gluconacetobacter xylinus* [2].

При получении БЦ в лабораторных условиях существует ряд сложностей. Это поддержание определенного диапазона pH, необходимого для данного микроорганизма, приготовление сложной питательной среды, при которой выход продукта будет максимальным.

Симбиотический организм *Medusomyces gisevii* (чайный гриб) синтезирует БЦ в виде пленки на поверхности питательной среды. Для культивирования чайного гриба не нужно создавать сложную питательную среду, содержащую дорогостоящие компоненты, организм *Medusomyces gisevii* способен самостоятельно адаптироваться к внешним условиям [3].

Medusomyces gisevii представляет симбиоз дрожжей и бактерий. Дрожжи осуществляют брожение, результатом которого является гидролиз сахарозы до глюкозы и фруктозы с образованием этанола. Бактерии получившийся этанол преобразуют в уксусную кислоту, кроме того, происходит образование глюконовой и глюкуроновой кислот и БЦ из глюкозы [4].

В рамках данной работы исследовался процесс получения БЦ в результате биосинтеза, осуществляемого культурой *Medusomyces gisevii*.

Культивирование чайного гриба происходило на жидкой питательной среде, состоящей из 10% раствора сахарозы и экстракта черного чая. Процесс длился семь дней в статических условиях. Температура составляла 25-29°C. Сосуд с культурой находился в затемненном месте.

В результате культивирования на поверхности раствора образовалась мембрана БЦ, ее снимали и очищали. Первый этап очистки включал промывку водопроводной водой для удаления остатков культуральной жидкости. Далее в течение 24 ч при постоянном перемешивании мембрану БЦ промывали 0,5% раствором NaOH, чтобы очистить от меланоидов и метаболитов дрожжей. Следующий этап очистки БЦ проводился 10% раствором соляной кислоты в течение часа при постоянном перемешивании. Последняя стадия очистки – промывание БЦ дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Промытая гель-пленка высушивалась при 40°C в течении 24 ч. Высушенная БЦ измельчалась. Выход сухой БЦ составил 1% от исходной гель-пленки.

Полученная сухая БЦ далее использовалась в качестве носителя для создания палладиевых катализаторов. Для синтеза катализатора навеску БЦ помещали Pd-содержащий раствор и оставляли на 24 ч при непрерывном перемешивании. После добавления к полученной суспензии NaBH_4 были сформированы частицы Pd, стабилизированные БЦ, которые могут применяться в реакциях селективного гидрирования и кросс-сочетания.

Список литературы

1. Fu L. et al. Present status and applications of bacterial cellulose-based materials for skin tissue repair // Carbohydrate Polymers. 2013. V. 92. P. 1432–1442.
2. Гладышева Е.К. Обоснование выбора питательной среды для синтеза бактериальной целлюлозы // Вестник алтайской науки. 2014. №1. С. 307–310.
3. Zhu C. et al. Kombucha-synthesized bacterial cellulose: Preparation, characterization, and biocompatibility evaluation // J. Biomed. Mater. Res. A. 2014. V. 102. P. 1548–1557.
4. Shoda M., Sugin Y. Recent advances in bacterial cellulose production // Biotechnology and bioprocess engineering. 2005. V. 10. P. 1–8.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ (1-X)[Ba_{0,7}Ca_{0,3}](TiO₃-XVI[Zn_{0,5}Ti_{0,5}])O₃ И (1-X)Ba[Zr_{0,2}Ti_{0,8}]O₃ - XVI[Zn_{0,5}Ti_{0,5}]O₃

Рудь П.А., Решетникова Е.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: rud_polina99_gim76@mail.ru

Ключевые слова: фазообразование, твердые растворы на основе титаната бария, пьезоэлектрики.

Материалы на основе цирконата-титаната свинца (PZT) являются наиболее широко используемыми пьезокерамическими материалами в большинстве современных электронных устройств. Однако токсичность и воздействие свинца на окружающую среду, ее загрязнение, является причиной многих экологических проблем. Существует необходимость разработки бессвинцовых материалов, которые могли бы составить конкуренцию материалам системы PZT ($d_{33}=500-600$ пКл/Н). Однако, бессвинцовые материалы, как правило, обладают более низкими пьезосвойствами ($d_{33}<150$ пКл/Н). Обнаружено, что твердые растворы обладают наибольшими пьезосвойствами, если лежат в области морфотропных границ – границ фазового перехода. В 2009 году [1] традиционным твердофазным методом синтеза был получен твердый раствор состава $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$ (BCTZ) с высокими пьезоэлектрическими показателями ($d_{33} \approx 590$ пКл/Н), которые не уступают твердым растворам на основе PZT. Однако температура получения керамики составляла 1450 – 1500°C, что ограничивает промышленное производство такой керамики. Были предприняты попытки оптимизации технологии. В частности, в [2] использовался золь-гель метод для получения керамики и легирование $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$ оксидом церия (IV). При введении 8 ат.% CeO_2 , были получены образцы с высоким значением пьезомодуля ($d_{33} = 673$ пКл/Н). Однако, несмотря на низкотемпературный способ получения материала, спекание потребовало высоких температур (1350-1550°C). Исходя из литературных данных [3], $\text{Bi}[\text{Zn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}]\text{O}_3$, полученный в условиях высокого давления, обладает структурой перовскита с сильным тетрагональным искажением, а значит, при легировании им твердых растворов со структурой перовскита есть вероятность получить образцы, находящие вблизи морфотропных границ, со значительным тетрагональным искажением и значительными пьезохарактеристиками. Кроме того, введение таких легкоплавких компонентов, как соединения висмута и цинка, могли бы позволить снизить температуры получения керамических образцов на основе BCTZ.

Из [4] известно, что твердый раствор $[\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}]\text{TiO}_3$ при комнатной температуре имеет тетрагональное искажение ячейки перовскита, а $\text{Ba}[\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}]\text{O}_3$ – ромбоэдрическое. В данной работе были изучены процессы образования фаз в системах $(1-x)[\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}]\text{TiO}_3$ - $x\text{Bi}[\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_3$ (ВСТ-ВЗТ) и $(1-x)\text{Ba}[\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}]\text{O}_3$ - $x\text{Bi}[\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_3$ (ВЗТ-ВЗТ), при $x=0.05; 0.10; 0.15$. Твердые растворы этих систем получали твердофазным методом синтеза. В качестве исходных компонентов были использованы TiO_2 , ZrO_2 , Bi_2O_3 , ZnO и CaCO_3 , BaCO_3 . Синтез образцов системы $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-0.5x}\text{Zn}_{0.5x}\text{O}_3$ проводили в две стадии 1000°C (3ч.) + 1050°C 3ч.), керамику получали при 1200°C (3ч.). Синтез образцов системы $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{0.8-0.3x}\text{Zr}_{0.2-0.2x}\text{Zn}_{0.5x}\text{O}_3$ проводили в две стадии 1000°C (3ч.) + 1100°C (3ч.), керамику получали при 1250°C (3ч.).

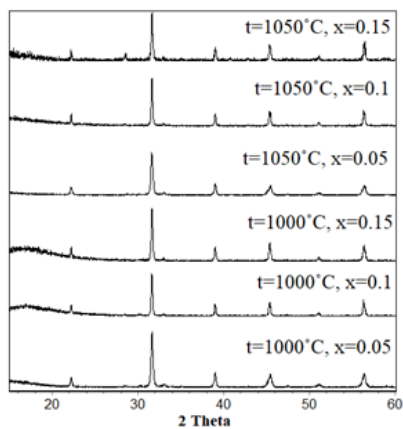


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы твердых растворов системы $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-0.5x}\text{Zn}_{0.5x}\text{O}_3$ после синтеза 1000°C (3ч.) + 1050°C (3ч.)

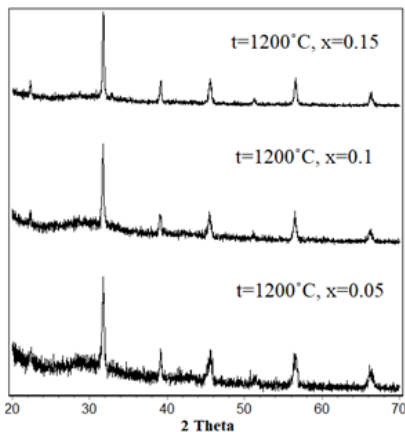


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы твердых растворов системы $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-0.5x}\text{Zn}_{0.5x}\text{O}_3$ после спекания при $t=1200^\circ\text{C}$ (3 ч.).

Как видно из дифрактограмм (рис. 1 и рис.3), структура перовскита формируется уже на этапе синтеза как твердых растворов системы ВСТ-ВЗТ, так и ВЗТ-ВЗТ, но в обоих случаях можно наблюдать и рефлексы посторонних фаз в районе $2\theta \approx 28^\circ, 30^\circ$ и 34° . После высокотемпературного обжига твердых растворов системы ВСТ-ВЗТ (рис.2) сформировавшаяся структура перовскита является однофазной, но при этом можно констатировать неоконченность процессов диффузии в ходе получения керамики: рефлексы уширены и являются синглетами. Профили рефлексов образцов системы ВЗТ-ВЗТ демонстрируют существенно более хорошую

окристаллизованность (рис.4). Пики более четко очерчены, но по-прежнему очень плохо просматривается их мультиплетность. Вероятнее всего, добавка легкоплавких компонентов не поспособствовала облегчению процесса спекания. Это привело и к тому, что пьезохарактеристики материалов изученных систем показали значения близкие к нулевым.

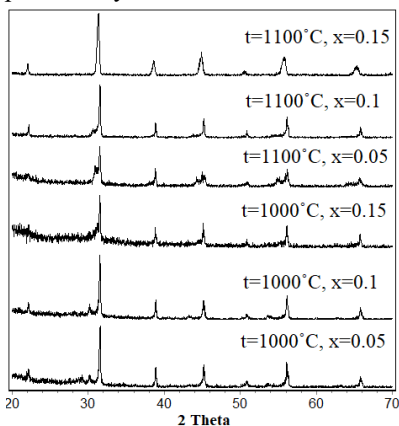


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы твердых растворов $Ba_{1-x}Bi_xTi_{0.8-0.3x}Zr_{0.2-0.2x}Zn_{0.5x}O_3$ после синтеза $1000^\circ C$ (3ч.) + $1100^\circ C$ (3ч.)

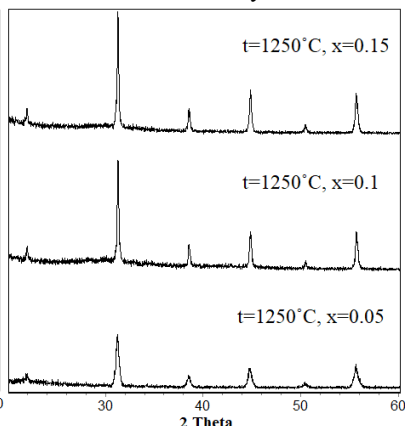


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы твердых растворов $Ba_{1-x}Bi_xTi_{0.8-0.3x}Zr_{0.2-0.2x}Zn_{0.5x}O_3$ после спекания при $t=1250^\circ C$ (3 ч.).

Список литературы

1. Liu W., Ren X. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. № 25. P. 257602.
2. Chandrakala E. и др. Strain-Induced Structural Phase Transition and its Effect on Piezoelectric Properties of (BZT-BCT)-(CeO₂) Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 11. P. 3659–3669.
3. Suchomel M.R. и др. Bi₂ZnTiO₆: A Lead-Free Closed-Shell Polar Perovskite with an Ionic Polarization of $150 \mu C cm^{-2}$ // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 24. P. 5810–5810.
4. Acosta M., Novak N., Rojas V., Patel S., Vaish R., Koruza J., Rossetti G. A., Rodel J. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. Appl.Phys. Rev. 2017. V. 4. P. 041305-54.

**БЕССВИНЦОВАЯ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА «ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ
БАРИЯ-КАЛЬЦИЯ – МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФЕРРИТ НИКЕЛЯ»**

Савинов А.Н., Лисневская И.В.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: liv@sfedu.ru

Ключевые слова: мультиферроики, магнитоэлектрические композиты, бессвинцовая керамика.

В последние два десятилетия материалы на основе мультиферроиков приобрели большой исследовательский интерес благодаря новым возможностям для их применения в устройствах памяти, датчиках, фазовращателях и др. Мультиферроики - это гомо- и гетерофазные материалы, проявляющие несколько ферроичных свойств в одном рабочем теле, таких как ферромагнетизм, сегнетоэлектричество или сегнетоэластичность. Такие материалы могут не только демонстрировать индивидуальные свойства ферроиков, но одновременно проявлять взаимосвязь ферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочения. В этом случае наблюдается магнитоэлектрический (МЭ) эффект, при котором приложение магнитного или электрического поля вызывает диэлектрическую поляризацию или намагниченность. В магнитоэлектрических композиционных материалах МЭ эффект является результатом коллективного взаимодействия магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз, составляющих композит, посредством передачи деформаций от одной фазы к другой.

В настоящей работе исследовались смешанные МЭ композиты на основе высокоэффективного бессвинцового пьезоэлектрика титаната-цирконата бария кальция (BCZT) и модифицированного феррита никеля $\text{NiCo}_{0,02}\text{Cu}_{0,02}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_{4-d}$ (NFCCM). Из оксидов и карбонатов NiO, CoO, CuO, Fe₂O₃, BaCO₃, CaCO₃, TiO₂ и ZrO₂ предварительно синтезировали пьезоэлектрик и феррит методом твердофазных реакций при температурах 900-1000 (NFCCM) и 1200-1400(С (BCZT) в течение 6-8 часов с промежуточной перешихтовкой. МЭ керамические смешанные композиты (100-х) масс. % BCZT + х масс. % NFCCM (х = 10-90) спекали при 1250(С в течение 2 часов. Для контроля фазового состава композиционной керамики использовали метод РФА, который осуществляли на дифрактометре ARL X'TRA в CuK_α-излучении. Из спеченных керамических образцов изготавливали таблетки высотой 1 мм, на которые наносили электроды путем вжигания серебряносодержащей пасты при 600(С. Элементы поляризовали в импульсном режиме в среде четыреххлористого углерода полем 3-4 кВ/мм при комнатной температуре в течение 3 минут.

На рис. 1 представлены дифрактограммы ряда образцов системы (100-x) масс. % BCZT + x масс. % NFCCM, а также рентгеновские профили фаз, составляющих композиты. Можно видеть, что композиционная керамика состоит из двух фаз – перовскита (BCZT) и феррита (NFCCM), посторонних фаз не обнаружено. С изменением состава композитов закономерно изменяется соотношение интенсивностей рефлексов входящих в их состав фаз.

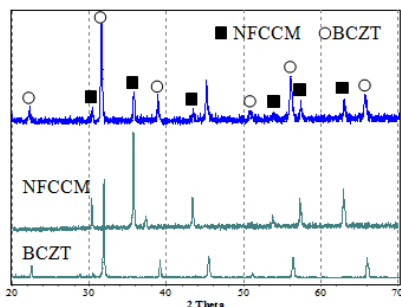


Рис. 1. Дифрактограммы (а) МЭ композиционной керамики 70 масс. % BCZT + 30 масс. % NFCCM и чистых фаз (б) NFCCM и (в) BCZT.

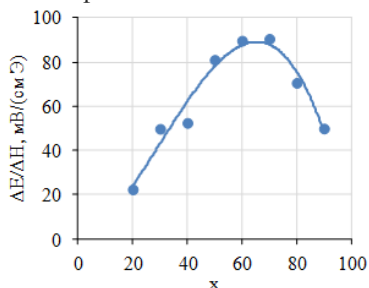


Рис. 2. Концентрационная зависимость МЭ коэффициента композиционной керамики (100-x) масс. % BCZT + x масс. % NFCCM.

На рис. 2 приведен график зависимости МЭ коэффициента от состава композитов (100-x) масс. % BCZT + x масс. % NFCCM, проходящий через максимум при x = 60-70. Можно видеть, что максимальная величина МЭ коэффициента составляет ~90 мВ/(см·Э), что сравнимо с МЭ композитами на основе уже свинецсодержащих пьезоэлектриков [1], а также композитов на основе бесвинцового пьезоэлектрика ниобата лития-натрия-калия [2].

Список литературы

1. Лисневская И.В. Магнитоэлектрические композиты цирконат-титанат свинца–модифицированный феррит никеля, изготовленные из прекурсоров в субмикронном состоянии // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1349-1362.
2. Lisnevskaya I.V., Myagkaya K.V., Bobrova I.A. Lithium sodium potassium niobate-modified nickel ferrite lead-free magnetoelectric composite ceramics // Ceramics International. 2015. Т. 41. № 10. С. 15217-15221.

ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ФИШЕРА–ТРОПША

Салиев А.Н., Бакун В.Г.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,*

e-mail: saliev.aleksei@yandex.ru

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, катализатор, кобальт, марганец, промотор.

Каталитический синтез Фишера–Тропша (ФТ-синтез) известен как перспективный способ получения экологически чистых синтетических моторных топлив из альтернативных нефти углеродсодержащих материалов. Продукты синтеза содержат компоненты бензиновой, дизельной топливных фракций и высокомолекулярные воски.

Практическая реализация технологии ФТ-синтеза требует разработки эффективных катализаторов. Из числа известных катализаторов с этой целью в основном используют каталитические системы на основе кобальта. Регулирование свойств активного компонента катализаторов, как правило, реализуется за счет промотирования металлами (Ru, Re и др.), оксидами щелочных, тугоплавких (Al_2O_3 , MgO и др.) [1] и переходных металлов с переменной валентностью, в том числе марганца.

Особенностью катализаторов, содержащих марганец, является возможность структурного и электронного промотирования и изменения функции марганца в зависимости от степени окисления ионов металла и технологии катализатора. Однако в некоторых случаях точная роль этого промотора остается неясной.

Целью данной работы явилось изучение каталитических характеристик кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша Co-xMn/SiO₂, промотированных марганцем.

Катализаторы получали пропиткой силикагеля КСКГ смесью растворов нитрата кобальта (II) и ацетата марганца (II). Образцы с содержанием 21.3% кобальта соответствовали формуле Co-xMn/SiO₂, где расчетное содержание $x = 0; 0.5; 1; 2$ % по массе.

Полученные катализаторы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), температурно-программированной десорбции водорода и монооксида углерода (ТПД H₂ и CO).

Перед синтезом катализаторы восстанавливали водородом 1 ч при температуре 400 °С. Испытание проводили 120 ч при давлении 0.1 МПа, объемной скорости газа 100 ч⁻¹, температуре 200 °С, используя газ состава, %: CO – 33, H₂ – 67.

Согласно РФА максимумы на дифрактограммах принадлежат кубической шпинели Co_3O_4 (рис. 1). Ввиду малого количества добавки и низкой кристалличности оксидов марганца, фазы MnO_x не обнаружены. Изменение положения ряда максимумов и увеличение параметра элементарной ячейки Co_3O_4 от 0,808 до 0,811 нм указывают на образование твердых растворов Co_3O_4 и оксидов марганца типа $x\text{Co}_3\text{O}_4-(1-x)\text{Mn}_3\text{O}_4$. Для этих металлов характерно формирование смешанных оксидных фаз неопределенной стехиометрии и кристаллической структуры. Как следствие, искажение структуры Co_3O_4 способствует увеличению дефектности катализаторов и возникновению новых центров катализа.

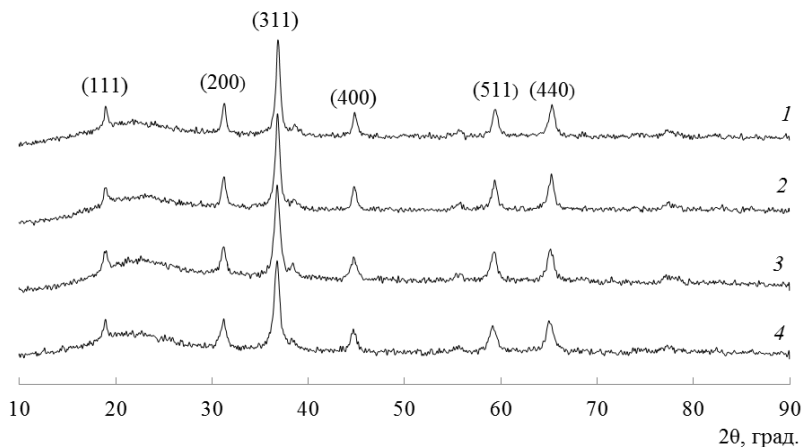


Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов $\text{Co}-x\text{Mn}/\text{SiO}_2$ с содержанием Mn (x): 0% (1), 0.5% (2), 1% (3), 2% (4).

Определено, что введение марганца уменьшает степень восстановления катализаторов (таблица 1). Характеристики металлического кобальта экстремально зависят от количества промотора и состава твердых растворов металлов. Результаты оценки дисперсности и размера кристаллитов Co^0 методом ТПД H_2 показывают, что марганец действует как структурный промотор катализаторов. При оптимальной концентрации промотора (1% марганца) число активных центров, доступных для каталитической реакции, растет и достигает 11%. Средний размер кристаллитов Co^0 составляет 8–9 нм, что соответствует характеристикам наиболее активных катализаторов ФТ-синтеза.

Таблица 1. Характеристики металлического кобальта.

Содержание Mn(x), %	$d_{cp}(Co^0)$, нм	$D(Co^0)$, %	R , %	$S(Co^0)$, м ² /г
-	13.9	6.0	62.4	5.1
0.5	10.2	8.1	43.4	5.1
1	7.7	10.8	53.6	7.8
2	12.8	6.5	38.6	3.4

Примечание: $d_{cp}(Co^0)$ – размер частиц металлического кобальта; $D(Co^0)$ – дисперсность; R – степень восстановления катализатора; $S(Co^0)$ – удельная поверхность металлического кобальта.

Для получения представления о состоянии участков поверхности исследуемых катализаторов, участвующих в ФТ-синтезе, использовали данные ТПД СО после адсорбции газов при температурах до 500°С. Фрагменты спектров ТПД СО приведены на рис. 2.

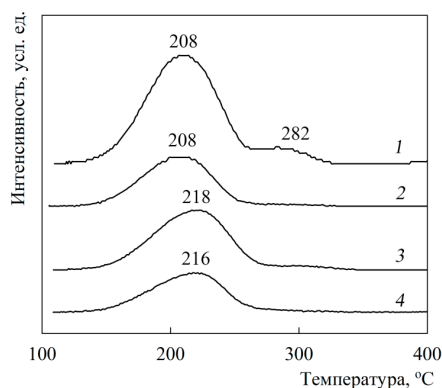


Рис. 2. Фрагменты ТПД-спектров СО катализаторов Co-xMn/SiO₂ с содержанием Mn(x): 0% (1), 0.5% (2), 1% (3), 2% (4).

На поверхности катализатора Co/SiO₂ обнаружены два типа активных центров с максимумами термодесорбции СО в интервале 200–300°С (1), у образцов с марганцем – только слабосвязанной адсорбции СО (2–4). Присутствие марганца ведет к снижению адсорбции СО и некоторому увеличению температуры десорбции газа – прочность связи СО с поверхностью повышается, облегчая диссоциацию как на Co⁰, так и на оксидной части катализатора [2]. Установленное снижение количества поглощенного СО и увеличение температуры десорбции (1–2% марганца) может быть обусловлено электронным взаимодействием Co⁰ с промотором.

Результаты испытаний катализаторов в ФТ-синтезе представлены в таблице 2. Введение 0.5–2% марганца интенсифицирует процесс синтеза, снижает метанирование, регулирует образование углеводородов C_{5+} .

Таблица 2. Свойства катализаторов в ФТ-синтезе.

Содержание Mn(x), %	K_{CO} , %	Селективность, %				$G_{C_{5+}}$, кг/(м ³ ·ч)
		CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅₊	CO ₂	
-	51.3	12.6	14.9	71.5	1.0	7.8
0.5	69.5	11.3	11.9	71.9	4.9	10.1
1	83.6	7.3	7.9	81.7	3.1	14.3
2	62.1	10.2	16.9	68.5	4.4	8.9

Примечание: K_{CO} – конверсия CO; $G_{C_{5+}}$ – производительность по C_{5+} .

Катализаторы с 0.5 и 2% марганца, значительно отличаясь по характеристикам Co^0 , по конверсии CO и производительности по C_{5+} , превосходят образец Co/SiO₂. Скорость реакции (TOF) по расчетам согласно [3] для образцов с 0–1% марганца является относительно постоянной – $0.22\text{--}0.29 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, с 2% марганца – в 1.6 раза выше, чем у образца с оптимальным содержанием промотора. Отмеченное увеличение TOF отражает усиление электронного промотирующего влияния марганца.

Таким образом, установлена связь между концентрацией и промотирующим действием марганца на каталитические свойства кобальтового катализатора. Влияние структурного промотирующего действия добавки с увеличением концентрации марганца до 0.5–1% растет, затем ослабевает. Введение 2% марганца сопровождается модифицированием структуры катализатора с повышенной каталитической активностью, а марганец начинает действовать как электронный промотор.

Список литературы

1. Pedersen E.Ø., Svenum I.-H., Blekkan E.A. Mn promoted Co catalysts for Fischer-Tropsch production of light olefins – An experimental and theoretical study // Journal of Catalysis. 2018. V. 361. P. 23–32.
2. Johnson G.R., Werner S., Bustillo K.C., Ercius P., Kisielowski C., Bell A.T. Investigations of element spatial correlation in Mn-promoted Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Journal of Catalysis. 2015. V. 328. P. 111–122.
3. Fratolocchi L., Visconti C.G., Lietti L., Fischer N., Claeys M. A promising preparation method for highly active cobalt based Fischer-Tropsch catalysts supported on stabilized Al₂O₃ // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 556. P. 92–103.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА МЕДИ (II)

Саломатина А.И., Новикова А.А.

Донской государственнй технический университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: salomatina-a97@mail.ru

Ключевые слова: фотокатализ, наночастицы, модификация, оксид меди (II).

Модификация поверхности наночастиц оксидов металлов позволяет расширить области их применения за счёт выявления новых, уникальных свойств. Например, оксид меди (II), полупроводник р-типа с энергией запрещенной зоны от 1,2 до 2,1 эВ, имеет широкий спектр применения в катализе, при окислении, гидрировании, также в тонкой химической промышленности [1-2]. Однако использование оксида меди (II), как фотокатализатора, ограничивает высокая скорость рекомбинации фотогенерируемых пар «электрон-дырка». Для расширения области применения данного материала перспективным представляется модификация наночастиц оксида меди (II), «сопрягая» их с фазами, обладающими большей проводимостью, например, благородными металлами.

Целью данной работы является выявление наиболее оптимальных условий метода модификации наночастиц CuO наночастицами серебра. Исходная основная соль синтезирована методом соосаждения растворов сульфата меди и карбоната натрия [3]. В ходе синтеза образовался основной сульфат меди (II) со структурой брошантита, в ходе прокаливания которого образовались наночастицы оксида меди (II). Наночастицы CuO диспергировали в изопропанол, обрабатывали раствором SnCl₂, после чего осадок отделяли. Далее, порошок диспергировали в растворе нитрата серебра и подвергали обработке ультразвуком, осадок центрифугировали, многократно промывая изопропанолом. Синтез проводился с использованием в качестве восстановителя раствор C₆H₈O₆ при нагревании раствора до 60°C.

С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что ультразвуковая обработка не позволяет фиксировать наночастицы серебра на поверхности оксида меди (II). Полученный материал имеет химический состав – CuO-Ag, входит в рамки наноразмерного масштаба и представляют собой частицы сферической формы с размерами до 200 нм в высоту и до 50 нм в длину. При исключении у/з обработки в процессе синтеза на поверхности оксида меди (II) фиксируются наночастицы серебра.

Токсичность полученных материалов изучали влиянием на жизнеспособность *Ceratophyllum demersum*. Растения помещали в растворы исследуемых материалов (CuO и CuO-Ag) различных концентраций: 0,002M, 0,004M, 0,008M. С помощью спектрофотометрического анализа, методом экстракции хлорофилла, получены данные о концентрации хлорофилла в растении по истечению 10 дней (см. рисунок):

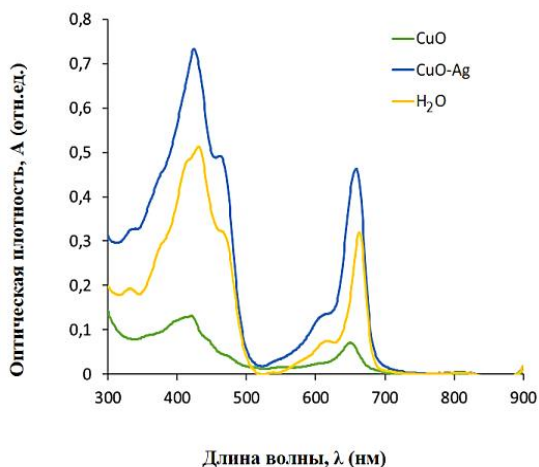


Рис. Спектры оптической плотности хлорофилла в водорослях в растворах исследуемых материалов (концентрация = 0,008 M) и в воде

Известно, что пагубное влияние на жизнеспособность растения оказывают гнилостные бактерии. По полученным данным видно, что по истечению указанного времени количество хлорофилла в растворе CuO-Ag при максимальной концентрации (0,008M) остается на высоком уровне, что свидетельствует о благоприятном влиянии на жизнеспособность растения [4].

Методом спектрофотометрического анализа, на примере разложения красителей под действием искусственного света, доказано, что полученный данным методом нанокompозит обладает лучшими фотокаталитическими свойствами, чем CuO и может выступать выгодной альтернативой TiO₂, получившему широкое коммерческое применение.

В ходе данной работы оптимизирован метод модификации поверхности оксида меди (II). Данный метод способствует усилению фотокаталитических свойств материала, а также снижению фитотоксичности.

Список литературы

1. Fan X.L. et al. Dissociative Adsorption of Methanethiol on Cu (111) Surface: a Density Functional Theory Study // *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2013. V. 29. № 2. P. 263-270.
2. Abu-Zied B.M. et al. Impact of Gd-, La-, Nd- and Y-doping on the textural, electrical conductivity and N₂O decomposition activity of CuO Catalyst // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. V. 11. P. 2230-2246.
3. Novikova A. A. et al. Facile preparation photocatalytically active CuO plate-like nanoparticles from brochantite // *Materials Letters*. 2016. V. 167. P. 165-169.
4. Саломатина А.И., Новикова А.А. Исследование токсичности фотокаталитически активного композита на основе оксида меди (II) по отношению к водному // *Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований*. 2019. С. 200-203.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФИТА

Семенкова А.¹, Липкин М.С.¹, Алемасова Н.В.², Бурховецкий В.В.³

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия,

² Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, Украина,

³ Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк, Украина,
e-mail: semenkovaanastasiya@mail.ru

Ключевые слова: анодный материал, графит, оксид графита, циклическая вольтамперометрия, разрядная емкость.

В настоящее время проводится большое количество исследований по получению нового углеродного материала оксида графита (ОГ), который является предшественником графена.

Сам оксид графита обладает уникальными свойствами, в разных условиях он может проявлять свойства полупроводника и диэлектрика, что позволяет его применять в конденсаторах и литий-ионных аккумуляторах.

Для синтеза оксида графита в настоящее время чаще всего применяют перманганат калия с серной кислотой – метод Хаммерса-Оффемана [1], либо его модификации. Метод Броди [2], предусматривающий использование хлората калия в дымящей азотной кислоте, для получения оксида графита в современной практике применяют не часто. Однако, несмотря на одинаковое название – оксид графита, материалы, полученные с использованием разных окислителей, существенно отличаются по своим свойствам. Оксид графита, полученный по методу Броди, в высушенном виде представляет собой порошкообразный материал, в котором сохранена форма и размер пластин исходного графита. Этим свойством был обусловлен наш выбор оксида графита, полученного по методу Броди, в качестве электродного материала.

В литературе упоминается применение оксида графита, полученного по модифицированному методу Хаммерса-Оффемана в литий-ионных аккумуляторах и конденсаторах [3-6], но об использовании оксида графита по методу Броди никаких исследований не проводилось, вероятнее всего по причине опасности его получения.

Методика эксперимента

Оксид графита по модифицированному методу Броди получали следующим образом: к 1 г графита Formula BT 2935APH (Superior Graphite Co, USA) добавляли 40 см³ дымящей азотной кислоты, охлаждали смесь в ледяной бане до 0°С. Затем при непрерывном перемешивании медленно

вносили 8г хлората калия, перемешивали при 0 – 2 °С в течение 24 ч, затем выдерживали при 55±5°С в течение 24 ч. После этого к реакционной массе добавляли охлажденную дистиллированную воду, продукт центрифугировали и декантировали. Таким способом оксид графита промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный продукт высушивали при 50 °С в сушильном шкафу.

Морфологию поверхности оксида графита исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JSM-6490LV, JEOL, Япония).

Электрохимические исследования материала проводили в трехэлектродной ячейке с фиксированным поджатием электродов, разделенных с помощью полипропиленовой сепарации. Электродом сравнения служил проволочный серебряный электрод, вспомогательным был выбран металлический литий. В качестве электролита использовали смесь растворителей EC:DEC (этиленкарбонат:диэтилкарбонат) с растворенной солью LiPF₆ (в соотношении 1:1:1) с примесью VC (винилкарбоната) в количестве 3%. Измерения проводили на потенциостате P8-nano, фирмы Elins в режиме циклической вольтамперометрии (при скорости развертки 4 мВ/с) и гальваностатического циклирования при плотности тока заряда и разряда 4 мА/см².

Электроды разного состава готовили следующими способами.

1) Путем смешения предварительно измельченного порошка оксида графита с раствором связующего –бутандиен-нитрильный каучук (с концентрацией 26,7 мас.%). Нанесенная на титановый коллектор (толщина 0,04 мм) смесь просушивалась до постоянной массы на воздухе, после чего подвергалась прокатке на вальцах. Массовая доля связующего составляла 10 %.

2) Путем смешения порошков оксида графита и графита марки FSN-4, с последующим добавлением раствора связующего каучука, с концентрацией указанной выше. Смесь также наносилась на титановый коллектор, просушивалась и прокатывалась на вальцах.

Результаты и обсуждение

На СЭМ изображениях поверхности исходного графита и оксида графита видно, что оксид графита имеет слоистую структуру. Частицы измельченного оксида графита в основном сохраняют форму частиц исходного графита, но есть агломераты из нескольких слипшихся чешуек исходного графита.

По данным циклического вольтамперометрического исследования (ЦВА) видно, что чистый оксид графита проявляет активность в анодной области, в диапазоне потенциалов -2,3 ÷ -2,9 В, где наблюдались

максимумы тока. Предполагаемым анодным процессом для этого материала является деинтеркаляция лития, а катодным – интеркаляция.

На ЦВА смеси ОГ и графита до заряда не наблюдается никакой активности. Можно предположить, что на данном этапе еще не разработана поверхность материала. Кривая ЦВА меняется уже после первого цикла заряда-разряда – появляется активность в анодной области, но она менее выражена, чем в чистом материале.

Из данных гальваностатического циклирования для чистого ОГ (рис.1а), проведенного на разную глубину заряда, наблюдается спад коэффициента использования для первых 5 циклов, последующий рост со значительным превышением зарядной емкости и резкий спад до очень малых значений. При зарядной емкости 6,61 мАч/г заряд происходит не глубоко, работает только поверхностный слой материала. При удельной зарядной емкости 72 мАч/г происходит окисление объема структуры, в котором ионы лития не участвуют (работает весь объем материала, а не только поверхность), разрядная емкость при этом значительно превышает зарядную, коэффициент использования зарядной емкости достигает 3,3, тогда как при заряде на меньшую глубину он колеблется в пределах 0,5÷1. После этого электрод пассивируется, возможно за счет образования малопроницаемой для лития SEI (твёрдо-электролитной пленки), вследствие чего емкость на последующих циклах падает. Удельная емкость чистого ОГ достигает 263 мАч/г при зарядной емкости 79,72 мАч/г.

Для смеси ОГ с графитом наблюдается увеличение удельной зарядной емкости (рис. 3б). Коэффициент использования на первых циклах находится в диапазоне 0,5÷1, а в ходе глубокого заряда достигает 1,74, что является меньшим показателем, чем у чистого ОГ удельная разрядная емкость смеси достигает 347 мАч/г, при зарядной емкости 199,45 мАч/г. Это говорит о том, что для работы электрода из ОГ необходим межзеренный контакт между кристаллитами самого оксида графита.

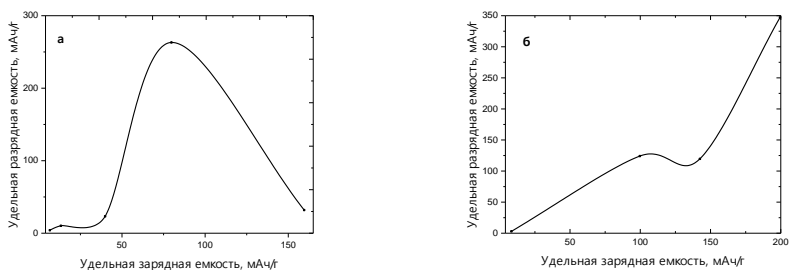


Рис.1. Зависимость удельной разрядной от удельной зарядной емкости, мАч/г - а) чистый ОГ; б) смесь ОГ+графит

Таким образом, ОГ является перспективным анодным материалом ЛИА с удельной емкостью 263 мАч/г и удельной емкостью 347 мАч/г для смешанного электрода, что превышает теоретическое значение удельной емкости для чистого графита.

Список литературы

1. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // J. Amer. Chem. Society. 1958. V. 80. N 6. P. 1339–1339.
2. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite // Philos. Trans. R. Soc. London. 1859. V. 14. P. 249–259.
3. Chunsong Z., Hongpeng G., Chengmeng C., Hui W. Reduction of graphene oxide in Li-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 3(36). P.18360–18364.
4. Шульга Ю.М., Шульга Н.Ю., Пархоменко Ю.Н.. Углеродные наноструктуры, восстановленные из оксида графита, как материалы для электродов суперконденсаторов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17. №3. С. 157-167.
5. Губин С. П., Рычагов А. Ю., Чупров и др. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена // Электрохимическая энергетика. 2015. Т.15. №2. С.57-63.
6. Баннов А.Г., Тимофеева А.А., Шинкарев В.В., Юсин С.И. Синтез и изучение свойств оксида графита и терморасширенного графита // Технологии наноматериалов и материалов нового поколения: тезисы докл. II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике». 2013. С.116-118.
7. Шаронов Г.В., Корякин С.В., Гусаков Г.А., Михалёнок Е.В., Модифицированный метод получения графена для химических источников тока // Физические, физико-математические, материаловедческие и технологические основы приборостроения: тезисы докл. 12-й Международной научно-технической конференции «Приборостроение – 2019». 2019. С. 304-306.

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--PbTiO}_3$ И $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

Соляникова В.С., Решетникова Е.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: yviktoria.solyannikova@yandex.ru

Ключевые слова: фазовые состояния, пьезоэлектрик, титанат натрия-висмута.

«Умные» материалы, называемые также активными, имеют одно или несколько свойств, способных контролируемым образом изменяться под воздействием внешних факторов, таких как механические нагрузки, электрические или магнитные поля, температура и др. Без таких материалов современный этап технического развития просто немислим. Они являются основой множества разнообразных приложений, которые уже нашли свое применение в электронике, приборостроении, в автомобильной, авиа- и космической отраслях, в гражданском и военном строительстве и мн. др. В связи с этим актуальными являются задачи по поиску новых материалов, изучению структурных особенностей и улучшению свойств в уже известных системах.

Одним из важнейших классов интеллектуальных материалов являются пьезоэлектрики. Лидирующие позиции занимает керамика на основе цирконата-титаната свинца, но исследуются и другие системы: твердые растворы на основе титаната бария, ниобаты щелочных металлов, твердые растворы на основе титаната натрия-висмута.

Для незамещенного $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) характерны температура Кюри 320°C , $\varepsilon/\varepsilon_0$ порядка 2300, $d_{33} = 57\text{--}64$ пКл/Н, величина спонтанной поляризации при комнатной температуре превышает 40 мКл/см², при этом есть определенные трудности с поляризацией керамики вследствие ее высокой электропроводности из-за летучести отдельных компонентов [1].

В данной работе были изучены процессы фазообразования и пьезомодуль в двойных системах $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--PbTiO}_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$. Легирование ионами свинца уже было описано в литературе. Установлено, что при введении легирующей добавки в интервале $x: 0,13\text{--}0,15$ в структуре твердого раствора наблюдается фазовый переход первого рода между ромбоэдрической и тетрагональной фазами. Изменение характера искажение элементарной ячейки привело к усложнению доменной структуры получаемой керамики, однако влияние описанных явлений на пьезоэлектрические характеристики не было изучено [2-4]. В 2006 году [5] появилась информация о новом материале ($\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$), который имеет сильно искаженную тетрагональную структуру при комнатных температурах, в связи с чем, актуальной является задача по

изучению процессов фазообразования и разработке новых активных материалов в различных многокомпонентных системах с такой легирующей добавкой.

В ходе эксперимента были получены твердые растворы общего состава $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ (NBT-PT) и $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-0.5x}\text{Zn}_{0.5x}\text{O}_3$ (NBT-BZT) где x : 0.005; 0.1 и 0.15. Для синтеза системы NBT-PT были использованы оксиды Bi_2O_3 (чда), TiO_2 (чда), PbO (чда) в стехиометрических количествах, а также Na_2CO_3 в избытке, составляющем 20%. В качестве исходных соединений для получения NBT-BZT были взяты Bi_2O_3 (чда), TiO_2 (чда), ZnO (чда), Na_2CO_3 в 20%-ом избытке. Синтез проходил в 2 этапа: 800°C (4 ч.) + 900°C (3 ч.), керамику получали обычным спеканием на воздухе при $t=1150^\circ\text{C}$, 3 часа 20 минут.

Анализ порошковых дифрактограмм твердых растворов системы $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$, полученных после первого синтеза, указывает на формирование структуры перовскита во всех образцах изученной линейки твердых растворов, при этом 800°C уже оказывается достаточно для формирования структуры без посторонних фаз (рис.1). Но кристаллическая структура в полученных твердых растворах еще не до конца сформировалась, о чем свидетельствует отсутствие расщеплений характеристических рефлексов. Второй этап синтеза способствовал улучшению окристаллизованности образцов. Так на дифрактограммах (рис.2) можно наблюдать дублетный профиль рефлекса (111) вблизи $2\Theta \approx 40^\circ$ и сложным образом устроенный рефлекс (110) вблизи $2\Theta \approx 32^\circ$, что косвенно свидетельствует о формировании ромбоэдрического искажения структуры перовскита, характерной для чистого титаната натрия-висмута. Твердый раствор с 15 ат.% легирующей добавки демонстрирует смену характера расщеплений основных рефлексов. Можно наблюдать дублетный профиль рефлексов (110) и (200) вблизи $2\Theta \approx 32^\circ$ и 46° , что вероятнее всего связано с формированием фазы с тетрагональным искажением ячейки, характерной для титаната свинца. После спекания керамики характер формирующихся фаз изменился (рис.3). Неожиданным оказалось, что все исследуемые составы имеют ромбоэдрически искаженную структуру, по всей видимости, сказалось температурное влияние на фазовые границы в данной системе. Можно сделать вывод, что морфотропная область, отделяющая ромбоэдрическую и тетрагональную фазы, располагается при большем содержании легирующей добавки титаната свинца, чем 15 ат.%. Уточнение фазовых границ в данной системы требует дополнительных исследований. Обращает на себя внимание, смещение характеристических рефлексов в низкоугловую область, что связано с увеличением объема элементарной ячейки перовскита согласно изменению ионных радиусов $r_{\text{Kч12}}(\text{Bi}^{+3})=1.51 \text{ \AA}$, $r_{\text{Kч12}}(\text{Na}^{+1})=1.53 \text{ \AA}$, $r_{\text{Kч12}}(\text{Pb}^{+2})=1.63 \text{ \AA}$. Плотность полученных твердых растворов по мере увеличения доли ионов свинца

растет, среднее значение составляет 92,7% от теоретического для нелегированного $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$.

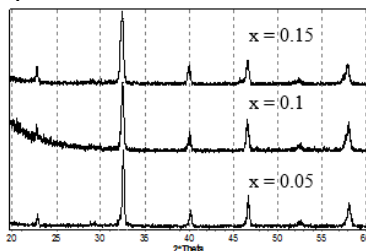


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы твердых растворов $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ после синтеза 800°C (4 ч.).

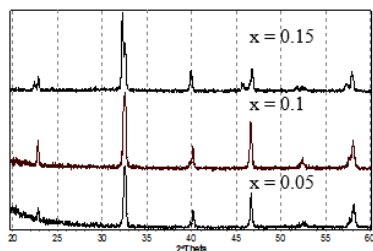


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы твердых растворов $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ после синтеза 900°C (3 ч.).

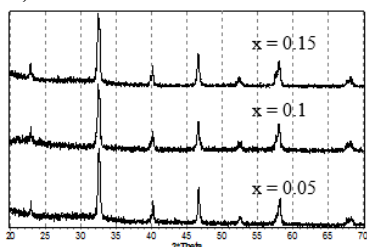


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы твердых растворов $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ после спекания 1150°C (3 ч. 20 мин.).

Пьезоэлектрический модуль керамики для образцов с x : 0.05; 0.1 и 0.15 составил соответственно 52,7 пКл/Н, 23,3 пКл/Н и 183,3 пКл/Н. Как видно, величина d_{33} нелинейно увеличивается с увеличением x , что очевидно связано с приближением к морфотропной области.

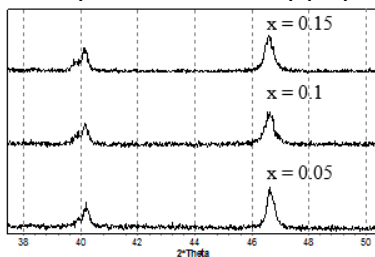


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы твердых растворов $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-0,5x}\text{Zn}_{0,5x}\text{O}_3$ после синтеза 800°C (4 ч.).

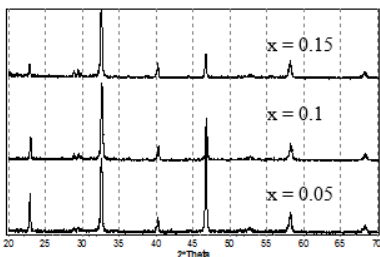


Рис. 5. Порошковые дифрактограммы твердых растворов $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-0,5x}\text{Zn}_{0,5x}\text{O}_3$ после синтеза 900°C (3 ч.).

Рентгенофазовым анализом установлено, что порошки системы $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-0.5x}\text{Zn}_{0.5x}\text{O}_3$ после первой стадии синтеза имеют не однофазную структуру перовскита. Второй синтез приводит к лучшей окристаллизованности фаз, но по-прежнему можно наблюдать рефлексы посторонних фаз, особенно ярко вблизи $2\Theta \approx 29^\circ$ (рис. 4), которые исчезают после спекания керамики для образцов, содержащих 5 и 10 ат.% легирующей добавки (рис.5).

Можно сделать вывод, что количество 15 ат.% ВЗТ является критичным, при получении однофазных продуктов в системе NBT-VZT. Обращает на себя внимание и значительное уширение рефлексов, что говорит о незавершенности диффузионных процессов, вероятнее всего требуются более высокие температуры для получения керамики. Однофазные образцы (при $x=0.05$ и $x=0.1$) сохраняют тип искажения ячейки перовскита, характерный для чистого NBT. Плотность полученной керамики составила 90% от теоретически возможной. Измеренное значение пьезоэлектрического модуля все всех образцах оказалось порядка 9 пКл/Н. Исходя из этого, можно сделать вывод, что легирование титаната натрия-висмута ВЗТ не является перспективной задачей для получения активных материалов.

Список литературы

1. Смоленский Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений: Монография. М. : Наука. 1989.
2. Lee J.K. et al. Phase transitions and dielectric properties in A-site ion substituted $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics (A=Pb and Sr) // Journal of Applied Physics. 2002. V. 91. №7. P. 4538-4542.
3. Elkechai O. et al. Structural and dielectric study of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 systems // Journal of Materials Chemistry. 1997. V.7. P. 91-97.
4. Senda S., Pascal M., The're'se M., Jean-Pierre M. Raman spectroscopy study of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 system // Materials Letters. 2004. V. 58. P. 1405-1409.
5. Suchomel M.R. et al. $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$: A Lead-Free Closed-Shell Polar Perovskite with a Calculated Ionic Polarization of $150 \mu\text{C cm}^{-2}$ // Chemistry of Materials. 2006. V. 18. P. 4987-4989.

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА (III) ИЗ РАСТВОРОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИСИЛОКСАНЕ

Федосеева Е.А.¹, Холмогорова А.С.¹, Неудачина Л.К.¹, Осипова В.А.²

¹*Уральский федеральный университет, Екатеринбург,*

²*Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург,*

e-mail: elenafedoseeva-141997@mail.ru

Ключевые слова: сорбция, золото, полисилоксан.

Для решения проблемы извлечения золота (III) из разбавленных или многокомпонентных систем применяют сорбционные материалы, модифицированные различными донорными функциональными группами. Присутствие в составе сорбентов атомов азота, способных образовывать протонированные формы в кислой среде, определяет способность таких материалов извлекать золото (III) по механизму ионного обмена. В настоящее время среди многообразия сорбционных материалов выделяется класс модифицированных полисилоксанов. Такие гибридные сорбенты выгодно отличает то, что они обладают химической стойкостью, механической прочностью, термостабильностью и высокой скоростью массообмена. Возможность закрепления различных по составу и структуре функциональных групп позволяет контролировать селективные свойства сорбционного материала.

Данная работа направлена на исследование сорбционных свойств 3-аминопропилового полисилоксана (АППС) по отношению к золоту (III) в модельных многокомпонентных растворах, содержащих медь (II), свинец (II), магний (II), кальций (II), кобальт (II), никель (II), марганец (II), железо (III), цинк (II) и кадмий (II) с концентрацией 10^{-4} моль/дм³. Селективные свойства сорбента изучали в статическом и динамическом режимах.

Для получения полисилоксана, содержащего нехелатирующие 3-аминопропильные группы, в нашей работе использовали реакцию гидролиза алкоксисиланов в условиях «золь-гель» технологии. Поверхностное содержание функциональных групп определено методом обратного потенциометрического титрования и составило (2.80 ± 0.88) ммоль/г.

При изучении влияния кислотности среды на сорбционные свойства АППС методом ограниченного объема установлено, что наибольшая степень извлечения золота (III) наблюдается при pH=3 на фоне незначительной сорбции ионов 3d-металлов. Для оценки возможности избирательного концентрирования ионов благородного металла на АППС в данных условиях применили динамический режим сорбции, который характеризуется существенно более высокими значениями коэффициента

разделения и степени выделения в чистом виде анализата по сравнению со статическим методом концентрирования.

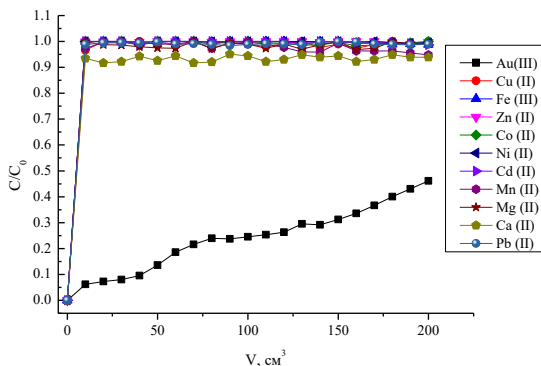


Рис.1. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов из многокомпонентного раствора. Скорость пропускания 2 см³/мин. $C=10^{-4}$ моль/дм³, $m_{\text{сорбента}}=0.04$ г

В статическом режиме сорбции при pH=3 величина обменной емкости по ионам золота (III) составила 3,83 ммоль/г. Значение динамической обменной емкости для АППС по ионам золота (III) при пропускании 200,0 см³ достигает величины 3,94 ммоль/г, а по ионам неблагородных металлов не превышает 0.01 ммоль/г. Однако, необходимо отметить, что динамическая выходная кривая сорбции (см. рисунок) не выходит на область насыщения, следовательно, реальное значение полной динамической обменной ёмкости АППС по ионам золота (III) несколько выше рассчитанного нами. Результаты экспериментов показывают, что использование динамического варианта сорбции на АППС при кислотности среды pH=3 подходит для наиболее полного и селективного извлечения золота (III) из многокомпонентных растворов. Следовательно, полисилоксан, модифицированный 3-аминопропильными группами, может рассматриваться как перспективный материал для выделения анализата из технических вод при переработке сульфидно-кварцевых руд, в которых золото является спутником меди, цинка, свинца, железа, марганца и никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006.

СИНТЕЗ ЭФИРОВ ПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Федосеев С.В., Иевлев М.Ю., Миловидова А.Г.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары,

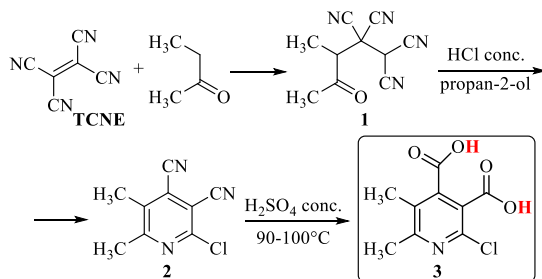
e-mail: sergey.fedoseev88@gmail.com

Ключевые слова: цинхомероновая (пиридин-3,4-дикарбоновая) кислота, биологически активные вещества.

Цинхомероновая (пиридин-3,4-дикарбоновая) кислота и ее производные находят применение в различных направлениях органической химии, в том числе в синтезе биологически активных веществ, например, пиридоксина [1, 2].

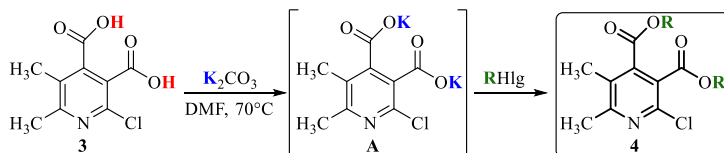
Удобными прекурсорами для синтеза производных цинхомероновой кислоты являются пиридин-3,4-дикарбонитрилы, синтез которых нами ранее был описан путем взаимодействия аддукта **1** тетрацианоэтилена и карбонильных соединений с галогеноводородами [3, 4]. Дальнейшее взаимодействие 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилов **2** с концентрированной серной кислотой приводит к 2-хлорпиридин-3,4-дикарбоновым кислотам **3** – производным 2-галогенцинхомероновой кислоты) [5].

Схема 1



В ходе исследования превращений пиридиндикарбоновой кислоты **3** было обнаружено, что при ее взаимодействии с галогенпроизводными в присутствии карбоната калия образуются эфиры 2-хлорпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты **4**.

Схема 2



R = CH₃, *n*-Bu, Bn; HIg = Br, I.

Строение соединений **4** установлено комплексом физических методов анализа, таких как ИК, ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C спектроскопия и масс-спектрометрия.

Таким образом, в ходе данного исследования нами были получены ранее неизвестные представители цинхомероновой кислоты – эфиры 2-хлор-5,6-диметилпиридин-3,4-дикарбоновой кислоты **4**.

Важно отметить, что синтез и исследование свойств функционально замещенных пиридинов и пирролов является основным направлением нашего коллектива [6-7].

Исследование выполнено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-269.2020.3 (соглашение № 075-15-2020-229).

Список литературы

1. Dumond Y.R. Gum A.G. Silane Reduction of 5-Hydroxy-6-methylpyridine-3,4-dicarboxylic Acid Diethyl Ester: Synthesis of Vitamin B6 // *Molecules*. 2003. V. 8. P. 873-881.

2. Tong M.-L., Wang J., Hu Sh.J. Synthesis, structures and magnetic properties of two 3D 3,4-pyridinedicarboxylate bridged manganese (II) coordination polymers incorporating 1D helical Mn(carboxylate)₂ chain or Mn₃(OH)₂ chain // *Solid State Chem*. 2005. V. 178. P. 1518-1525.

3. Ershov O.V., Belikov M.Yu., Maksimova V.N., Fedoseev S.V., Legotin S.A., Nasakin O.E. Regiospecific Reduction of the C=N Bond in 5,6-Dialkyl-2-Chloropyridine-3,4-Dicarbonitriles // *Chem. Heterocycl. Compd*. 2014. V. 50. P. 1057–1059.

4. Ershov O.V., Maksimova V.N., Lipin K.V., Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Tafeenko V.A., Nasakin O.E. Regiospecific synthesis of gem-dinitro derivatives of 2-halogenocycloalka[b]pyridine-3,4-dicarbonitriles // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. P. 7445-7450.

5. Беликов М.Ю., Ершов О.В., Максимова В.Н., Федосеев С.В. Синтез новых производных 2-галогенцинхомероновой кислоты // *ЖОрХ*. 2016. Т. 52. С. 1224–1225.

6. Федосеев С.В., Беликов М.Ю., Липин К.В., Ершов О.В., Насакин О.Е. Синтез 3-амино-8-гидрокси-2-метил-1,6-диоксо-2,7-диазаспиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилов // *ЖОрХ*. 2015. Т. 51. С. 1208-1209.

7. Федосеев С.В., Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Тафеенко В.А. Синтез 9-алкил-8-метокси-8-метил-1,3,6-триоксо-2,7-диазаспиро[4.4]нонан-4-карбонитрилов // *ЖОрХ*. 2016. Т. 52. С. 1613-1616.

8. Федосеев С.В., Беликов М.Ю., Ершов О.В., Тафеенко В.А. Синтез 4-галоген-3-(фениламино)фуоро[3,4-с] пиридин-1 (3*H*)-онов // *ЖОрХ*. 2017. Т. 53. С. 1626-1628.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА.

Холмуродов Т.А.¹, Мирзаев О.О.¹, Катнов В.Е.^{1,2}, Степин С.Н.¹

¹ Казанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань,

² Казанский приволжский федеральный университет, Казань,
e-mail: tima.xolmuradov@mail.ru

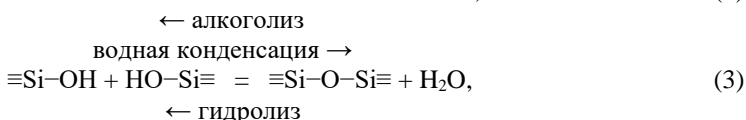
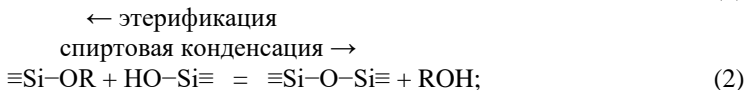
Ключевые слова: тетраэтоксисилана, золь-гель, ОЖЕ-спектров, синтез, микрофотографии.

В работе синтезировали наночастицы диоксида кремния, являющихся основой для получения исследуемых просветляющих покрытий.

Получение золя диоксида кремния, синтезированного золь-гель методом с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС)

Синтез золь SiO₂ осуществляли путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС).

Для описания процессов, происходящих при синтезе SiO₂ из ТЭОС, используют следующие реакции 1-3:



где R – алкильная группа C₂H₅.

Первоначально протекает реакция гидролиза ТЭОС (1) посредством нуклеофильной атаки атома кислорода, содержащегося в воде, на атом кремния молекулы ТЭОС. При последующих реакциях конденсации формируются силоксановые связи (Si–O–Si), а также молекулы этанола (2) и воды (3). Так как вода и ТЭОС являются несмешивающимися жидкостями, этанол используется в качестве растворителя. Более того, этанол участвует в реакциях этерификации и алкоголиза.

Процесс гидролиза ТЭОС происходит наиболее быстро и полно при использовании соответствующего катализатора. Для получения диоксида кремния различной структуры в работе было использовано два типа катализатора реакций синтеза: кислотный – соляная кислота и щелочной – аммиак.

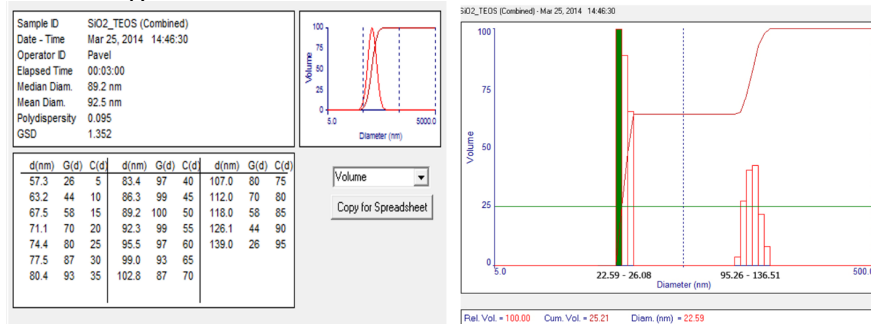
Синтез золей осуществляли путем последовательного смешивания растворителя, дистиллированной воды, катализатора и введением при непрерывном перемешивании ТЭОС. Полученную смесь перемешивали 24 часа до получения однородного золя.

Молярные соотношения компонентов раствора составили: ТЭОС/вода/этанол/соляная кислота = 0.25/0.95/8.00/0.10 и ТЭОС/вода/этанол/аммиак = 0.25/1.15/8.00/0.10. Данные условия были подобраны нами в ходе многочисленных экспериментальных исследований.

Результаты и их обсуждение

Исследование дисперсного состава полученных золей

На рисунке 1 представлены логнормальное распределение частиц по объему в золе SiO₂ (а) и бимодальное распределение частиц в единице объема по данным ДРС (б), которое характеризуется наличием двух основных фракций.



а

б

Рис. 1. Распределение частиц по объему в золе SiO₂, полученного из ТЭОС в присутствии щелочного катализатора.

Из рисунка 1б видно, что в суспензии в основном содержатся изолированные наночастицы, размер которых лежит в пределах 22,5 – 26,0 нм. Однако наряду с ними в суспензии также присутствуют частицы более крупного размера, которым отвечает второй максимум на бимодальной кривой распределения с размерами частиц 95,0 – 136,5 нм.

По данным ДРС, объемная доля индивидуальных частиц SiO₂ в наносуспензии составляет 70 %, а остальное составляют частицы, размер которых больше, чем размер индивидуальных частиц.

На рисунке 2 представлены унимодальное распределение частиц по объему в золе SiO₂, полученного в присутствии кислотного катализатора (а) и бимодальное распределение по данным ДРС (б), которое характеризуется наличием двух фракций.

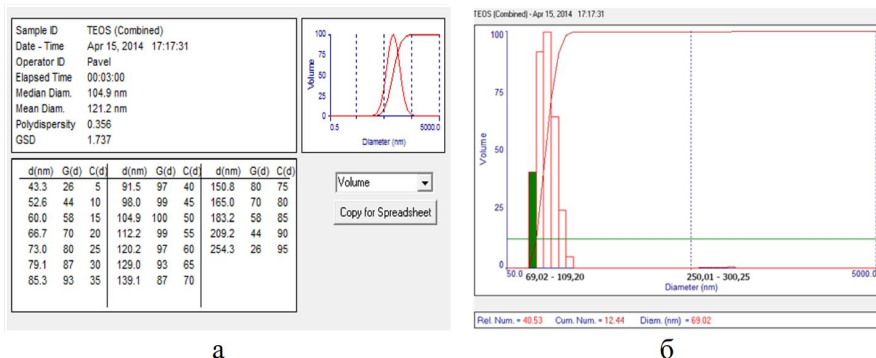


Рис. 2. Распределение частиц по объему в золе SiO₂, полученного из ТЭОС в присутствии кислотного катализатора.

По данным рисунка 2б можно сказать, что в золе в основном содержатся изолированные наночастицы, размер которых лежит в пределах 69.00 – 109.00 нм. Однако наряду с ними в суспензии присутствует незначительная доля агрегатов, которым отвечает второй максимум на бимодальной кривой распределения с размерами частиц 205.00 – 300.00 нм.

По данным ДРС, весовая доля индивидуальных частиц SiO₂ в суспензиях составляет 95 %, а остальное составляют агрегаты, размер которых значительно выше, чем размер индивидуальных частиц.

Список литературы

1. Ghosh SS, Das S, Sil A, Biswas PK. Characterization of individual layers of an optical design based multilayered antireflection coating developed by sol-gel method // J Sol-Gel Sci Technol. 2012. 64. 534–542
2. Rahman A, Ashraf A, Xin H, et al. Sub-50-nm self-assembled nanotextures for enhanced broadband antireflection in silicon solar cells // Nat Commun. 2015. 6. 5963.
3. Van de Groep J, Spinelli P, Polman A. Single-Step Soft-Imprinted Large-Area Nanopatterned Antireflection Coating // Nano Lett. 2015. 15. 4223–4228.
4. Gadomsky ON, Stepin SN, Katnov VE, Zubkov EG. Nanostructured Composite Layers With Quasi-Zero Refractive Index // J Appl Spectrosc. 2013. 80. 726–730.
5. Gadomsky ON, Altunin KK, Stepin SN, et al. Near-field effect in composite nanomaterials with a quasi-zero refractive index // Opt Commun. 2014. 315. 286–294.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Храменкова А.В., Изварин А.И.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: andre.izvarin@vandex.ru*

Ключевые слова: гибкие электродные материалы, нестационарный электролиз

Современное развитие электрохимической энергетики требует создания высокоэффективных перезаряжаемых накопителей энергии [1, 2]. Одним из перспективных источников накопления энергии являются суперконденсаторы, однако они имеют ряд существенных недостатков, а именно ограниченную мощность, структурные изменения электродных материалов при циклировании, что во многом определяется химической природой электродов.

Наиболее часто для создания электродных материалов суперконденсаторов используют оксиды переходных металлов [3]. Однако использование оксидов переходных металлов в чистом виде неэффективно из-за их низкой электропроводности и быстрой деградации в процессе циклирования. Поэтому весьма актуальным направлением исследований в области создания электродных материалов представляется нанесение оксидных соединений переходных металлов на поверхность углеродного носителя, например, промышленно выпускаемых углеродных тканей, которые обладают пористостью и высокой удельной поверхностью [4]. Кроме того, это позволит обеспечить их необходимые конструктивные особенности, например, гибкость, а также позволит синтезировать электродные материалы без использования связующего. То есть сочетание свойств оксидов переходных металлов и пористой углеродной ткани открывает новые возможности в создании нового класса электродных материалов для суперконденсаторов, принцип действия которых основан на процессах заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) и протекания фарадеевских реакций [5].

В данной работе представлены результаты исследований по синтезу гибридных материалов на основе оксидных соединений переходных металлов (Mo, Co, Ni, Fe, V) на поверхности углеродного носителя методом нестационарного электролиза и изучению морфологии поверхности и зарядового состояния элементов.

Формирование гибридного материала проводили на предварительно подготовленной поверхности углеродной ткани марки Т-22Р с

использованием метода нестационарного электролиза. Перед нанесением оксидного покрытия на поверхность углеродной ткани ее предварительно модифицировали путем допирования оксидами ванадия на стадии подготовки, вводя в растворы электролита катодного обезжиривания метаванадат натрия NaVO_3 . Последнее приводило к структурной модификации поверхности углеродной ткани и образованию промежуточного слоя - интермедиата из оксидов ванадия. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 200 мл, в который помещали рабочий электрод, противэлектрод и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из углеродной ткани 30x20x2 мм (с обеих сторон). Основными компонентами электролита являлись: железа (II) сульфат ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); сульфат кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); гептамолибдат аммония ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); борная (H_3BO_3) и лимонная ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) кислоты. Режимы электролиза были следующими: коэффициент асимметрии составил 1,5; температура 65-70°C; pH 4, время нанесения 40 мин. Исследование морфологии поверхности полученных гибридных материалов проводили на растровом электронном микроскопе Vega – Tescan с вольфрамовым катодом с аналитической опцией энергодисперсионного спектрометра, программное обеспечение INCA Energy. Рентгеноэлектронные спектры получены на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2401 с MgK α -возбуждением при постоянной энергии пропускания анализатора 50 эВ (оборудование ЦКП УдмФИЦ УрО РАН).

СЭМ - изображения поверхности исходной углеродной ткани, углеродной ткани, модифицированной оксидами ванадия на стадии катодного обезжиривания и полученного гибридного материала представлено на рисунке 1.

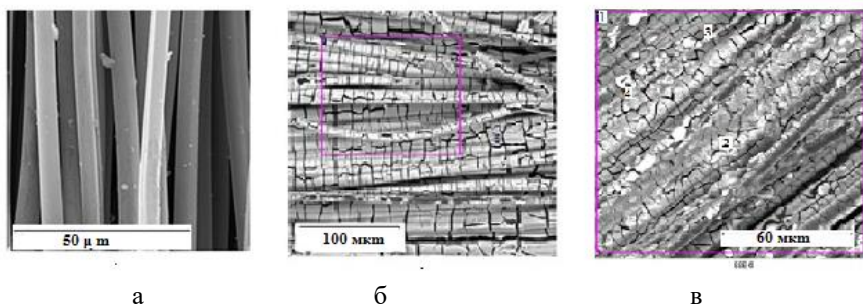


Рис. 1. СЭМ – изображение поверхности исходной углеродной ткани (а), после стадии обезжиривания (б) и гибридного материала (в)

Как видно из рисунка 1 а, морфология поверхности исходной углеродной ткани представляет собой достаточно однородные волокна с неразвитой гладкой поверхностью. Однако в результате модификации структура резко меняется (рисунок 1б). Это связано с образованием на ее поверхности слоя – интермедиата, состоящего из оксидных соединений ванадия. Рентгеноспектральный микроанализ поверхности углеродной ткани после стадии катодного обезжиривания показал, что основными элементами являются углерод, кислород, ванадий, а также следы натрия. Поверхность гибридного материала (рисунок 1 в) имеет достаточно плотную однородную структуру. Включения белого цвета, вероятно, соответствуют соединениям молибдена. Данные рентгеноспектрального микроанализа показали, что основными элементами гибридного материала являются кислород, кобальт, никель, железо, молибден, ванадий и натрий.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии приведены на рисунках 2 и 3. На рисунке 2а представлен типичный C1s спектр для также углеродных волокон. Пик 284,6 эВ – пик близкий к C-C связи в структурах с sp^2 -гибридизацией. Наличие пика 286,0 эВ – тоже C-C связь, но эта компонента спектра характерна для аморфного углерода. Слабые пики в области 287-288 эВ связаны с наличием вблизи углерода атомов кислорода или его соединений.

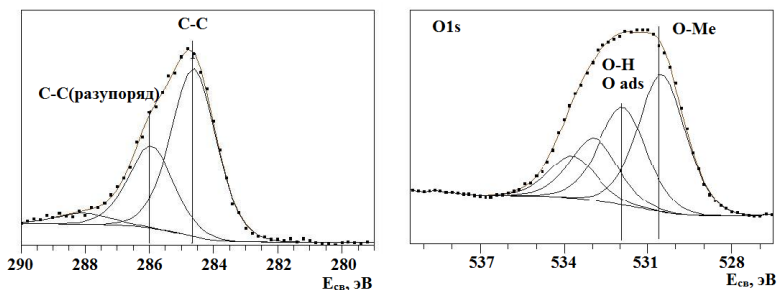


Рис. 2. Данные РФЭС: C1s спектр углерода (а) и O1s спектр кислорода (б)

Спектр кислорода (рисунок 2 б) многокомпонентный. Основная наиболее интенсивная компонента в области 530,5 эВ – кислород в связи О-М. Наиболее вероятно взаимодействие с обнаруженными V, Mo. Пик вблизи 532 эВ – адсорбированный кислород или кислород в группах ОН, пики при больших энергиях связи (533-534 эВ) обусловлены взаимодействием кислорода с углеродом.

Из рисунка 3 а видно, что по положению составляющих компонентов и по их интенсивностям, основная доля молибдена окислена до 6+ (MoO_3). Меньшая часть молибдена – в формальной степени окисления 5+.

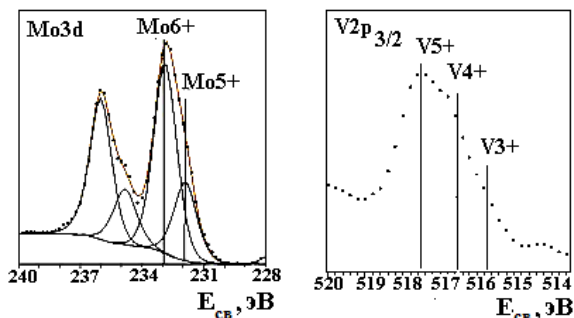


Рис. 3. Данные РФЭС: Mo3d (спин-дублет) (а) и V2p_{3/2} от спин-дублета V2p (б)

Спектр V2p_{3/2} (рисунок 3б) состоит из трех компонент, соответствующих трем химически неэквивалентным состояниям ванадия в степенях окисления 5+ (517,5 эВ) 4+ (516,6 эВ) и 3+(515,7 эВ).

Таким образом, показана возможность синтеза гибридных материалов на основе оксидов переходных металлов методом нестационарного электролиза, а также исследовано зарядовое состояние входящих в их состав компонентов.

Список литературы

1. Бурашникова М.М., Ключев В.В., Храмова Т.С. и др. Гибридные суперконденсаторы на основе водных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19. №1. С. 3-36.
2. Kang L., Sun S.X., Kong L.B. et al. Investigating Metal-Organic Framework as a New Pseudo-Capacitive Material for Supercapacitors // Chinese Chemical Letters. 2014. V. 25. P. 957–961.
3. Алексеев А.В., Лебедев Е.А., Гаврилин И.М. и др. Влияние функционализации углеродных нанотрубок в плазме на процесс формирования электродного композитного материала УНТ – оксид никеля // Известия вузов. Электроника. 2017. Т. 22. № 2. С. 128-137.
4. Климонт А. А., Стаханова С. В., Семушин К. А. и др. Содержащие полианилин композиты на основе высокопористой углеродной ткани для гибких электродов суперконденсаторов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 9. С. 44–51.
5. Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М., Воротынцев М.А. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов // Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 12. № 4. С. 167-180.

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕР-ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Храменкова А.В., Арискина Д.Н., Финаева О.А.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: ariskina.daria@mail.ru*

Ключевые слова: нестационарный электролиз, гибридные полимер-оксидные материалы

Решение многих технических задач в области микроэлектроники, катализа, устройств преобразования и хранения энергии требует разработки новых функциональных материалов [1]. Весьма перспективными с этой точки зрения являются гибридные органические/неорганические материалы. Гибридные материалы такого рода позволяют объединить заданные свойства и гибкость полимера с высокой термической, механической стабильностью и транспортными свойствами неорганических компонентов. В настоящее время для их получения в основном используют химические методы, такие как золь-гель технологии, атомно слоевое и молекулярно слоевое осаждения, либо электрохимические методы с использованием постоянного тока [1 – 4].

Однако создание новых гибридных материалов требует разработки новых ресурсосберегающих технологий их получения, а также поиска принципиально новых экономически выгодных решений [5]. К числу таких решений можно отнести использование метода нестационарного электролиза, основанного на поляризации переменными токами [6]. Известно, что использование переменного тока позволяет не только интенсифицировать известные электрохимические процессы, но и реализовывать те, которые принципиально невозможны на постоянном токе. Кроме того, переменный ток при соответствующей форме делает процесс более энергетически выгодным из-за использования низких напряжений, позволяет увеличить скорость электролиза и, соответственно, производительность процесса [7].

В данной статье рассмотрены процессы получения гибридных полимер-оксидных материалов на твердом носителе методом нестационарного электролиза. Формирование гибридных полимер-оксидных материалов проводили на предварительно подготовленной по стандартной методике поверхности стали марки Ст3 при поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты, представляющим собой две полусинусоиды разной амплитуды. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 200 мл, в который помещали рабочий электрод,

противоэлектрод и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из Ст3 30x20x2 мм (с обеих сторон). Основными компонентами электролита являлись: железа (II) сульфат; сульфат кобальта; хлорид кобальта; гептамолибдат аммония; сульфат никеля; борная и лимонная кислоты. Для формирования полимерного массива с последующей иммобилизацией в его структуру оксидов металлов в состав электролита вводили ряд полимеров: поливинилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и полиакриловую кислоту (ПАК). Режимы электролиза были следующими: температура 60 ± 2 °C; pH 4 – 5; время нанесения 40 мин; коэффициент асимметрии составил 1,3.

Анализ вещества гибридных полимер-оксидных покрытий методом рентгенофазового анализа (РФА) осуществляли с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (2007). Исследование микроструктуры и элементного состава поверхности образцов гибридных полимер-оксидных материалов проводили с помощью растрового электронного микроскопа Vega – Tescan с аналитической опцией – энергодисперсионный спектрометр (EDX) с программным обеспечением INCA Energy. Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) гибридных полимер-оксидных были получены на приборах синхронного термического анализа STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH, Germany). Измерение оптических спектров в инфракрасной (ИК) области проводили на лабораторном инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, USA).

Результаты исследований морфологии поверхности полученных гибридных материалов представлены на рисунке 1.

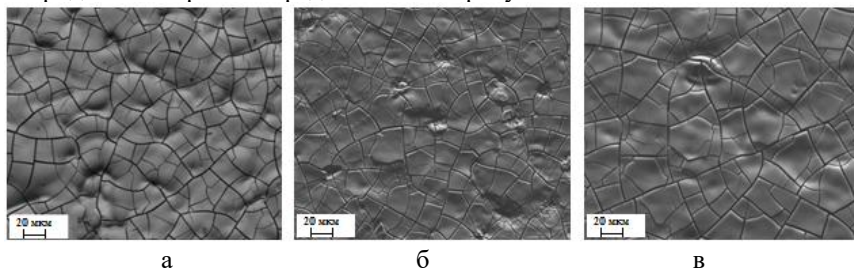


Рис. 1. СЭМ – изображения поверхности гибридных полимер-оксидных материалов при использовании в качестве полимерной матрицы ПВП (а), ПАК (б) и ПЭГ (в)

Как видно из рисунка 1, вне зависимости от типа используемого полимера, морфология поверхности гибридных полимер-оксидных материалов имеет блочную, фрагментарную структуру. Основными

элементами гибридных полимер-оксидных материалов по данным рентгеноспектрального микроанализа являются Mo, Ni, Co, Fe, C, O.

По результатам РФА основными фазами разработанных гибридных материалов являются оксиды молибдена (MoO_3 , $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ и MoO_2), молибдаты кобальта, никеля и железа (CoMoO_4 , NiMoO_4 и FeMoO_4), а также шпинель (Fe_3O_4) и оксид железа (III) (Fe_2O_3). Об иммобилизации оксидных соединений переходных металлов в структуру полимерных массивов свидетельствуют сдвиги характерных полос поглощения при сопоставлении ИК спектров чистых полимеров и гибридных полимер-оксидных материалов. Анализ кривых ДСК/ТГ разработанных гибридных полимер-оксидных материалов показал, что потери массы обусловлены только удалением физически адсорбированной, свободно- и химически связанной воды, фазовыми превращениями оксидных фаз вследствие процессов их окристаллизации и окислительной деструкции полимеров.

Таким образом, использование метода нестационарного электролиза открывает новые перспективы и подходы к синтезу гибридных полимер-оксидных материалов.

Список литературы

1. Meng X. An overview of molecular layer deposition for organic and organic–inorganic hybrid materials: mechanisms, growth characteristics, and promising applications // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017.

2. Ribeiro L. N. M., Alcântara A. C. S., G. H. Rodrigues da Silva et al. Advances in Hybrid Polymer-Based Materials for Sustained Drug Release // *International Journal of Polymer Science* V. 2017.

3. Стадник О.А., Иванова Н.Д. Каталитическая активность – фактор скорости восстановления соединений кобальта в протонном электролите // *Укр. Хим. журн.* 2006. Т. 72. №1-2. С. 70 – 72.

4. Abalymov A., Parakhonskiy B., Skirtach A. G. Polymer- and Hybrid-Based Biomaterials for Interstitial, Connective, Vascular, Nerve, Visceral and Musculoskeletal Tissue Engineering // *Polymers*. 2020. V. 12. 620 p.

5. Li H., Sosnovskiy S., Kazaryan M. Separation of chemical elements from liquid medium with the electrochemical processes on asymmetric current // *AIP Conference Proceedings*. 2019.

6. Bepalova Zh. I., Khramenkova A. V. The use of transient electrolysis in the technology of oxide composite nanostructured materials: review // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2016. V. 7. N3. P. 433–450.

7. Chávez-Valdez A., Boccaccini A.R. Innovations in electrophoretic deposition: Alternating current and pulsed direct current methods // *Electrochimica Acta*. 2012. V. 65. P. 70–89.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ЛАТЕКСОВ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПРИ СОЗДАНИИ МАТРИЧНЫХ ТАБЛЕТОК

Цыганова В.А., Редькина В.М., Коротнева И.С

Ярославский государственный технический университет, Ярославль,

e-mail: yikulya.tsyganova.96@mail.ru

Ключевые слова: сополимеризация, латекс, связующее, гранулят, полимерная матрица.

В настоящее время поиск новых вспомогательных компонентов для создания лекарственных форм с пролонгированным действием является одной из основных задач фармации. Полимерные ингредиенты позволяют получать продукты, которые обладают биофармацевтическими свойствами, отличными от свойств исходных компонентов. Высокомолекулярные соединения создают определенную структуру лекарственной формы, определяют профиль высвобождения действующего вещества в терапевтической дозе, обеспечивают оптимальный фармакологический эффект лекарственного средства, его стабильность до момента реализации [1].

На сегодняшний день наиболее распространенной лекарственной формой являются таблетки. Перспективным направлением развития производства твердых лекарственных форм является создание таблеток с пролонгированным действием, так как они обеспечивают терапевтически действующую концентрацию лекарственного вещества в организме в течение длительного периода времени, а, следовательно, появляется возможность уменьшения частоты приема, курсовой дозы. Одним из возможных путей решения этой задачи является создание каркасных таблеток с полимерной матрицей.

В основном таблетированные лекарственные формы получают через стадию влажного гранулирования. На данной стадии важную роль играет связующее, которое обеспечивает сцепление частиц в более крупные, однородные по размерам агрегаты – гранулы. В основном при гранулировании в качестве связующего используют полимеры в виде водных растворов или растворов в органических растворителях, или сухих порошков. Для этой цели применяются полимерные продукты зарубежного производства стран Германии, США. Практически полное отсутствие вспомогательных ингредиентов отечественного производства делает задачу создания таких компонентов перспективной и актуальной [2].

Целью настоящего исследования является создание нового отечественного связующего и его апробация на стадии влажного гранулирования в условиях, приближенных к реальному производству.

Для реализации цели разработаны рецептуры синтеза латексов карбоксилсодержащих акриловых сополимеров, установлены условия получения (соотношение компонентов реакционной смеси, температурный режим), которые обеспечивают высокую скорость реакции и выход сополимера. Синтез осуществлялся по свободнорадикальному механизму сополимеризацией в эмульсии в присутствии анионного эмульгатора. Инициирование процесса сополимеризации осуществлялось путем применения гидропероксидного соединения. Синтез протекал в среде инертного газа при непрерывном перемешивании.

В работе изучалась кинетика растворения синтезированных сополимеров в органических растворителях (ацетоне и бутилацетате) и водных средах (соляной кислоте, дистиллированной воде, растворе гидроксида калия). Установлено, что при увеличении количества (мас. ч) оксиэфира метакриловой кислоты в сополимере (является сшивающим компонентом) растворимость синтезированного высокомолекулярного соединения в органических растворителях, как и следовало ожидать, уменьшалась, за счет увеличения пространственно - сшитых полимерных молекул. Показано, что полученные сополимеры, отличающиеся соотношением мономеров в исходной шихте, практически не растворяются в водных средах при pH, соответствующих различным отделам желудочно-кишечного тракта (исследованный диапазон значений pH 1,0 – 9,0).

Согласно экспериментальным данным кинетики растворения можно сделать вывод о безопасности применения латексов карбоксилсодержащих акриловых сополимеров в качестве связующего при создании матричных таблеток, поскольку растворимость сополимеров незначительна, а, следовательно, полимерная матрица будет выводиться из организма в неизменном виде.

Синтезированные латексы апробировались в качестве связующих при получении гранулята таблеточной смеси «плацебо», в состав которой входят микрокристаллическая целлюлоза, крахмал кукурузный и лактоза. Процесс влажного гранулирования осуществлялся путем протирания увлажненной таблеточной смеси синтезированным связующим через сито с размером ячеек 1 мм. После высушивания гранулятов изучалось фракционное распределение частиц. В работе варьировалась концентрация и количество связующего с целью минимизации образования мелкодисперсной фракции с размером частиц гранулята менее 0,2 мм и увеличения фракции частиц гранулята, применяемой при таблетировании (0,2 - 0,3 мм). Было установлено, что с увеличением количества (мас. ч) оксиэфира метакриловой кислоты в исходной шихте увеличивается доля фракции, применяемой при таблетировании гранулята, однако, и доля мелкодисперсной фракции (менее 0,2 мм) повышается, но незначительно.

Таким образом, в работе осуществлен синтез латексов карбоксилсодержащих акриловых сополимеров, исследована кинетика растворения синтезированных сополимеров в органических растворителях и водных средах при различных значениях рН, а также синтезированные латексы апробировались в качестве связующих на стадии влажного гранулирования при создании матричных таблеток в условиях, приближенных к реальному производству.

Список литературы

1. Цыганова В.А., Федорович Н.А., Тарасова А.А., Коротнева И.С. Синтез связующего на основе водных дисперсий акриловых сополимеров для создания твердых лекарственных форм // II Всероссийская национальная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодёжь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований» : сб. материалов конф. 2019. С. 197 – 200
2. Цыганова, В.А., Федорович Н.А., Коротнева И.С. Связующие на основе водных дисперсий акриловых сополимеров для влажной грануляции при получении твердых лекарственных форм // Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием : сб. материалов конф. В 3 ч. Ч.1. 2018. С. 482-485.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИАЛЛИЛФУРАНОАТА

Чижикова А.А., Андреева В.Е., Кашпарова В.П.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: angel.nastya05@mail.ru*

Ключевые слова: биоразлагаемые, суперадсорбенты, сополимеры, диаллилфурфан-2,5-дикарбоксилат, сорбционная способность.

Технический прогресс и переход к развитому индустриальному обществу вызвали множество экологических проблем во всем мире. В частности, в данной статье пойдет речь о промышленных и бытовых сточных водах, которые содержат большое количество загрязняющих веществ, что приводит к нарушению экосистемы [1,2]. Различные загрязнители, такие как: нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы, пигменты, красители и многие другие постоянно выбрасываются в окружающую среду [2-4]. По меньшей мере, 20 металлов классифицируются как токсичные, и половина из них уже сейчас находится на нашей планете в количествах, представляющих опасность для здоровья человека. К таким металлам относится медь, никель, свинец, кадмий и ртуть. Они требуют особого внимания [5]. Эти тяжелые металлы по своей природе не являются биоразлагаемыми в отличие от нефти и имеют тенденцию накапливаться в живых существах, что приводит к неблагоприятным последствиям [6].

Для решения данной проблемы имеется множество способов, таких как осаждение, химическое окисление, коагуляция, ионный обмен, мембранное разделение, обратный осмос, электрохимическое извлечение и адсорбция. Однако, большинство этих методов обладают существенными недостатками, вроде сложного процесса очистки, вторичного загрязнения, энергопотребления и высокой стоимости [7]. Ионный обмен и адсорбция являются самыми популярными методами и широко применяются как в очистке сточных, так и поверхностных вод.

Ионообменные материалы должны быть нетоксичными, прочно связывать сорбируемые ионы и легко отделяться от очищаемой среды [3]. В настоящее время разрабатываются и активно изучаются слабо сшитые полимеры, содержащие активные, главным образом, карбоксильные группы и образующие при набухании полиэлектролитные гели, способные активно сорбировать различные вещества из внешней среды. Такие полимерные материалы очень перспективны для извлечения тяжелых металлов из поверхностных и сточных вод. Кроме того, уникальные свойства слабо сшитых полимерных гидрогелей обуславливают

возможность их применения в медицине, биотехнологии, солнечной энергетике, сельском хозяйстве и других отраслях науки и техники. Такие материалы уже используются как суперадсорбенты в современных гигиенических изделиях, в системах дозированного выделения лекарственных средств в фармакологии, в качестве добавок для улучшения влагоемкости почв и т.д. [4].

Большинство известных на сегодняшний день полиэлектролитных гелей, представляют сополимеры акриловой и метакриловой кислот или их производных с различными сомономерами [5-6]. В последнее время имеется тенденция к поиску и созданию полимеров, полностью или частично базирующихся не на нефтяном, а на возобновляемом природном сырье. Эти новые материалы могли бы играть роль адсорбентов и/или катионитов.

Следуя из вышесказанного, можно сделать вывод, что по-прежнему актуально создавать новые полимеры и/или сополимеры, которые представляют собой средне- или слабо сшитые полимерные сетки с гидрофильными свойствами, которые, в зависимости от степени сшивки и способности к набуханию и поглощению ионов металлов, могут использоваться как традиционными катиониты, адсорбенты и осушители. Этими свойствами потенциально обладают сополимеры акриловой кислоты (АК), метакриловой кислоты (МАК), малеинового ангидрида (МА) и диаллилфуран-2,5-дикарбоксилата (ДАФ).

Нашей лабораторией были получены два новых соединения из биомассы. Их получение представлено на рисунке 1.

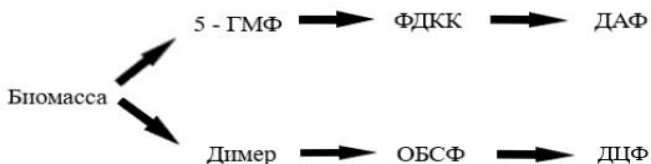


Рис. 1. Получение диаллилфураноата из биосырья

Для получения новых полимерных материалов были проделаны следующие синтезы: сополимеризация АК, МАК или МА и стиролом (5%) с диаллиловым эфиром, который выполнял роль сшивающего агента - диаллилфуран-2,5-дикарбоксилат (ДАФ). Были получены и исследованы сополимеры с содержанием сшивающего агента 1; 2.5; 5; 10 % масс.

Для начала была изучена кинетика набухания полученных полимеров в воде. Как показали результаты проводимых экспериментов, практически все полученные полимеры имеют частично сшитую структуру и набухают до определенного предела. При увеличении содержания сшивающего агента набухание уменьшается в несколько раз. Например, для сополимера

МАК/ДАФ-1 степень набухания составляет 50,5, а для МАК/ДАФ-10 она в 14 раз меньше - 3,45. Следует отметить, что сополимеры АК/ДАФ и МА/ДАФ, содержащие 1 и 2,5 % масс. сшивающего агента, соответственно, частично растворяются в воде (10-15 %). Это может объясняться тем, что полимеры с низким содержанием ДАФ могут содержать несшитую часть, которая и будет постепенно растворяться.

Для синтезированных материалов, содержащих 2.5–10 % сшивающего агента (ДАФ) были проведены исследования ионно-обменных свойств и определена полная обменная емкость (ПОЕ) и равновесная величина адсорбции (Q_e) по отношению к тяжелым металлам (Cu (II)).

В общем случае с ростом содержания сшивающего агента в интервале от 2,5 до 10 % масс. обменная емкость катионитов незначительно (на 10-14 %) снижается, что проиллюстрировано в таблице 1.

Таблица 1 – ПОЕ полученных сополимеров

Содержание сшивающего агента, %	АК	МАК	МА/СТ
2,5	9,5	8,5	10,5
5	9,1	7,9	9,3
10	8,3	7,6	8,5

Для исследования адсорбционных свойств были выбрали сополимеры, содержащие в себе 10% сшивающего агента, так как именно они удовлетворяют требованиям по степени набухания и имеют достаточно высокие значения ПОЕ.

Были исследованы процессы поглощения ионов тяжелых металлов на примере Cu (II) с целью оценки возможности использования полученных материалов в процессах очистки загрязненных вод от токсичных примесей. На рис.2представлены кривые сорбции Cu (II) сополимером АК/ДАФ-10 из растворов различной концентрации. Величина адсорбции быстро выходит на предельное значение, что говорит о высокой скорости сорбции.

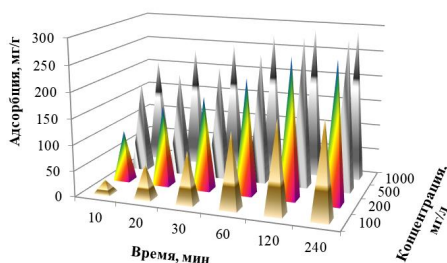


Рис.2. График процесса сорбции Cu (II) сополимером АК/ДАФ

Возможность вторичного использования предложенных катионитов была исследована на примере адсорбции Cu(II) сополимерами путем

повторения цикла адсорбции/десорбции 10 раз. Раствор HCl (0,1 М) был доступным и недорогим агентом регенерации с эффективностью десорбции, достигающей 100% по отношению к катионам Cu(II). В течение 10 циклов равновесное количество адсорбции Cu(II) на исследуемых полимерах было стабильным с точностью до ошибки измерений. Это подтверждает большой потенциал синтезированных катионитов для быстрого удаления катионов тяжелых металлов меди, никеля и кобальта из загрязненных вод.

Таким образом, из проведенных нами исследований можно сделать следующие выводы. Получены новые полимеры на биооснове, которые обладают исключительными ионообменными, сорбционными и антибактериальными свойствами. Сшивающим агентом был диаллилфуран-2,5-дикарбоксилат, полученный путем переработки растительного сырья. Материалы показали высокую сорбционную способность по отношению к тяжелому металлу (Cu(II)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-13-10444-П).

Список литературы

1. Ekebafé L.O. et al. Effect of reaction conditions on the uptake of selected heavy metals from aqueous media using composite from renewable materials // *American journal of polymer science*. 2012. V. 2. №4. P. 67-72.
2. Xu X. et al. Petroleum hydrocarbon-degrading bacteria for the remediation of oil pollution under aerobic conditions: a perspective analysis // *Frontiers in microbiology*. 2018. V. 9. С. 2885.
3. Mahapatra M. et al. Microstructural analyses of loaded and/or unloaded semisynthetic porous material for understanding of superadsorption and optimization by response surface methodology // *Journal of environmental chemical engineering*. 2018. V. 6 №1. P. 289-310.
4. Levchuk I., Márquez J. J. R., Sillanpää M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange—A review // *Chemosphere*. 2018. V.192. P. 90-104.
5. Rathna R., Varjani S., Nakkeeran E. Sequestration of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Composite Ion Exchangers // *Applications of Ion Exchange Materials in the Environment*. Springer, Cham, 2019. P. 187-204.
6. Li Q. et al. Competition and enhancement effect in coremoval of atenolol and copper by an easily regenerative magnetic cation exchange resin // *Chemosphere*. 2017. V.179. P. 1-9.
7. Klushin V.A. et al. Efficient synthesis of diallyl esters of the furan series from fructose and preparation of copolymers on their basis // *Russian Chemical Bulletin*. 2019. V.68. №3. P. 570-577.

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ФАЗЫ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МАРГАНЦА

Чистякова Н.С., Ларина М.В.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: natalie.natalie.98@mail.ru*

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, катализаторы, марганец, синтетические углеводороды.

Каталитический синтез углеводородов по методу Фишера–Тропша (ФТ) известен как перспективный процесс получения моторных топлив из углеродсодержащего сырья. Селективный синтез продуктов C_{5+} ведут на кобальтовых катализаторах, промотированных металлами (Ru, Re и др.), оксидами щелочных, тугоплавких (Al_2O_3 , MgO и др.) и переходных металлов с переменной валентностью, в том числе марганца. При этом структурные промоторы оказывают влияние на образование и стабильность активной фазы катализаторов, тогда как электронные – напрямую на элементарные стадии каталитического взаимодействия.

Целью работы является исследование микроструктуры кобальтового катализатора с добавкой марганца и условия формирования активной системы на поверхности силикатного носителя.

Катализаторы были приготовлены методом пропитки. В качестве носителя применяли силикагель (SiO_2), частицы которого измельчали до 1–2 мм и пропитывали раствором, содержащим соединения кобальта и хрома. После пропитки образцы высушивали 1,5 часа при температуре 100 °С, затем прокаливали при 350 °С в течение 4 часов.

В полученных образцах методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) установили температуру, скорость и степень восстановления кобальта. Методом температурно-программированной десорбции водорода (ТПД- H_2) установили площадь активной поверхности кобальта, дисперсность металла и средний размер кристаллитов.

Как правило, переходу $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ соответствует первый пик (см. рисунок), переходу $CoO \rightarrow Co^0$ – второй, соотношение площадей второго и первого пиков близко к 3. Для исследованных катализаторов пик 195–210 °С более выражен у образцов с 0.5–2% марганца и наибольшей дисперсностью (Табл. 1) и связан с известным завершением фазового перехода в оксидное состояние прекурсоров металлов. Соотношение площадей пиков образцов Co/SiO_2 и с 0.5–1 % марганца изменяется в пределах 2.7–2.8, с 2 % – снижено до 2.0 (катион Co^{3+} менее связан в структуре твердого раствора). Максимумы ТПВ- H_2 близки к температурам восстановления оксидов марганца, которое идет последовательно от MnO_2

до Mn_3O_4 и MnO . Таким образом, до активации синтез-газом в структуре катализаторов, кроме наночастиц Co^0 , могут присутствовать оксиды кобальта и марганца с разной степенью окисления, а также твердые растворы переменного состава, соответствующего содержанию марганца.

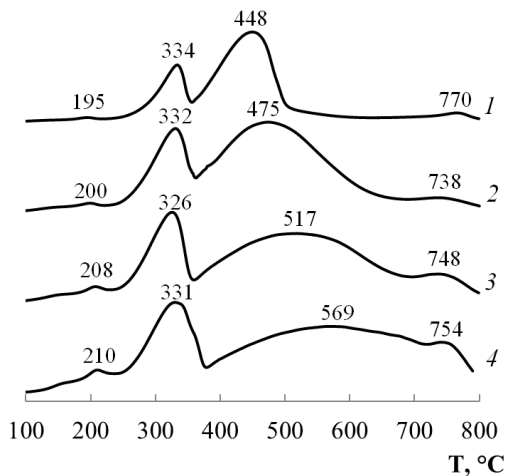


Рис. ТПВ-спектры катализаторов $Co-xMn/SiO_2$ с содержанием Mn (x): 0% (спектр 1), 0,5% (спектр 2), 1% (спектр 3), 2% (спектр 4)

Микроструктура и число активных центров катализатора зависят не только от условий, степени восстановления и размера кристаллитов, но и удельной поверхности Co^0 (Табл. 1).

Таблица 1. Характеристики поверхности и микроструктуры катализаторов

Содержание Mn (x), % масс.	0	0.5	1	2
Степень восстановления кобальта, %	62.4	43.4	53.6	38.6
Удельная поверхность Co^0 , m^2/g	5.1	5.2	7.8	3.4
Дисперсность, %	6.0	8.1	10.8	6.5
Размер частиц Co^0 , нм	13.9	10.2	7.7	12.8

Изменение основных характеристик Co^0 носит экстремальный характер. Добавка марганца, препятствуя агрегации наночастиц Co^0 , в целом, способствует увеличению стабильности активной фазы катализаторов. Наибольшие значения поверхности и дисперсности Co^0 соответствуют катализатору с 1 % марганца.

V. СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

ВНЕКЛАССНОЕ МЕРОПРИЯТИЕ «CHEMICAL BRAINS» ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ В ДИСТАНЦИОННОЙ ФОРМЕ

Кобух В.Ю., Мальцева А.И., Рыбальченко И.В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: veronika.kobuh@yandex.ru

Ключевые слова: дистанционное обучение, внеклассная работа.

Современная химия активно развивается и, вследствие этого, вносятся дополнения, опровергаются гипотезы, подтверждаются законы или вовсе открывают новые элементы. Всё это лишь подтверждает многогранность и бездонность химии как большой целостной науки. Неудивительно, что школьники любых возрастов хотят познать хотя бы небольшой её кусочек. Мы решили помочь им в этом сложном, но познавательном деле, так как сами любим химию.

Целью нашей работы - разработать и организовать внеклассное мероприятие по химии для учащихся 8-11 классов под названием «CHEMICAL BRAIN» в дистанционной форме.

Так как на химический факультет ЮФУ часто приходят группы школьников разных возрастов, то перед нами стояла задача: разработать мероприятие для разновозрастных групп учащихся. У школьников разных классов знания о химии различные, поэтому составление разноуровневых вопросов и заданий в рамках школьной программы было для нас отдельной задачей. Необходимо было заинтересовать и заставить подумать абсолютного каждого из присутствующих на нашем мероприятии.

По нашему мнению, наиболее удачно учащиеся воспринимают информацию в игровом формате. Поэтому было принято решение, основываясь на правилах проведения телевизионного шоу «Своя Игра», также организовать игру, которая включает в себя различные категории – не только разделы химии («Неорганическая» и «Органическая» химия), но и вопросы по таблице Менделеева, истории открытия и развития химии (см. рисунок). Отсюда и последовало название нашего мероприятия «CHEMICAL BRAIN», которое проверяет эрудированность учащихся в области химии и призывает участников игры пополнять багаж знаний.

Данное мероприятие проводилось во время внеочередных каникул, связанных с ограничением социальной активности в период пандемии, в дистанционном режиме с использованием Microsoft Teams. Эта корпоративная платформа была выбрана нами, так как она объединяет в едином пространстве чат, возможность проводить видеоконференцию для

большого количества участников с показом презентации, видео, а также добавлять вложения. Следует отметить, что все участники были активны, на вопросы отвечали с интересом, несмотря на проведение мероприятия в дистанционном формате.

Общие вопросы химии	50	100	150	200	250	300
Таблица Менделеева	50	100	150	200	250	300
Неорганическая химия	50	100	150	200	250	300
Органическая химия	50	100	150	200	250	300
ОВР	50	100	150	200	250	300

Рис. Интерфейс игры.

Благодаря платформе Microsoft Teams мы смогли транслировать нашу интерактивную часть в виде презентации, созданную в программе Power Point, и перед каждым участником открывалась сетка с категориями и уровнями сложности, а после сами вопросы из нашей игры. Подобранные нами задания разной сложности с интересом воспринимались всеми учащимися. Игроки активно принимали участие, выслушивая каждого участника, периодически вели дискуссии, а если не знали точно ответа, то строили логическую цепочку и приходили к единому выводу.

Такого рода мероприятия имеют свои плюсы и минусы. **Плюсы** мероприятия дистанционного формата: участники остаются дома, в комфортной для них обстановке; находятся на самоизоляции, тем самым не подвергаются риску заражения; могут сосредоточиться и не зависеть от мнения других (т.к. в командах можно услышать подсказки и засомневаться в своем ответе); экономия времени и денег на дорогу как участникам, так и организаторам. **Минусы** мероприятия: технические проблемы на платформе Microsoft Teams; отсутствие или проблемы с присоединением к сети Интернет; отсутствие обязательного оборудования у участников мероприятия (компьютер, микрофон и т. д.).

Данное внеаудиторное мероприятие было в новинку не только участникам, но и организаторам. Проведённое мероприятие способствовало освоению новой интернет-платформы Microsoft Teams, тем самым затрагивая современные аспекты химического образования. Исходя из проделанной работы, можно сделать вывод, что познавательное мероприятие в дистанционной форме может проходить удачно и интересно. Во время проведения мероприятия мы убедились в том, что школьники также были заинтересованы в таком игровом мероприятии.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗНАНИЙ О ВИТАМИНОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВАХ В УСЛОВИЯХ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ КОРОНАВИРУСНОЙ ИНФЕКЦИИ

Константинов М.Н.¹, Кузенков Н.А.¹, Омельченко Г.В.¹,
Колесникова Т.С.^{1,2}

¹*Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону*

²*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,*

e-mail: konstantinovmaks4@gmail.com

Ключевые слова: витаминopodobные вещества, рацион питания, иммунитет, метаболизм.

Проблема укрепления и сохранения здоровья является основной в системе безопасности любого государства, в том числе и России. Сегодня вопросам здоровья населения уделяется особое внимание в связи с распространением коронавирусной инфекции. Одним из наиболее важных факторов для поддержания здоровья в режиме самоизоляции является сбалансированное и разнообразное питание. Достаточный уровень знаний в вопросах правильного питания позволяет если не исключить, то значительно ослабить отрицательное влияние внешних факторов на иммунную систему и организм в целом.

С целью формирования представления о здоровом питании у студентов 2 курса фармацевтического факультета Ростовского государственного медицинского университета был проведен on-line семинар, посвященный правильному питанию для поддержания здоровья и повышения сопротивляемости организма в период пандемии. Правильный рацион снабжает организм 40 видами питательных веществ, в том числе белками, жирами, углеводами, минералами, витаминами и микроэлементами. В списке необходимых для человека элементов – витаминopodobные вещества, участвующие в биохимических процессах обмена веществ, которым было уделено особое внимание в программе семинара.

В рамках семинара были затронуты исторические аспекты открытия витаминов, а также была детально рассмотрена роль витаминов и витаминopodobных веществ в организме человека. Отмечалось, что первые основы витаминологии были заложены еще в XX веке Н.И. Луневым. В дальнейшем учеными было обнаружено, что существует ряд веществ, имеющих схожие с витаминами свойства. Их называли витаминopodobными веществами [1].

Витаминopodobные вещества – это группа органических соединений, которые обладают высокой биологической активностью. Они необходимы организму человека в малых количествах и обладают низкой

токсичностью. Данные соединения могут синтезироваться организмом эндогенно, а также поступать с пищей или биологически активными добавками – экзогенно [1-3]. Учитывая, что в период распространения коронавирусной инфекции организм нуждается в пищевых продуктах, повышающих его сопротивляемость, на семинаре особое внимание было уделено источникам витаминopodobных веществ растительного происхождения. В таблице 1 представлены основные витаминopodobные вещества, их функции в организме, а также пищевые продукты, из которых они могут поступать в организм.

Таблица 1 Витаминopodobные вещества растительного происхождения и их функции в организме.

Вещество	Суточная доза	Источники	Функции в организме
Пара-аминобензойная кислота (В 10)	100 мг	Грибы, рисовые отруби, пшеничные зародыши, шпинат, арахис	Активизирует деятельность кишечной флоры, участвует в процессе усвоения белка и выработке красных кровяных телец, повышает устойчивость организма к воздействию вредных факторов, способствует росту
Биофлавоноиды	Не определена	Цитрусовые, болгарский перец, брокколи, смородина, льняное семя, шиповник	Стабилизируют давление, улучшают работу сердечно – сосудистой системы, являются натуральным обезболивающим
S-метил-метионин-сульфония-хлорид	100 – 300 мг	Капуста, зелень петрушки, свекла, ростки проросшего гороха, цветная капуста, кукуруза	Стимулирует заживление повреждений слизистой оболочки ЖКТ, является донатором метильных групп, необходимых для процессов синтеза в организме. Метилируя гистамин, превращает его в неактивную форму, уменьшает желудочную секрецию, оказывает анальгезирующее действие
Липовая кислота	7 – 25 мг	Миндаль, фасоль, нут, лен, рожь, гречиха, орехи кешью, фундук	Антиоксидант, снижает уровень сахара в крови, способствует росту иммунитета
Витамин F	1 – 10 мг	Орехи и растительные масла	Препятствует отложению жира и способствует выведению холестерина из организма, тем

			самым предупреждает развитие атеросклероза
Инозитол	8 г для взрослого, 100 – 500 мг для ребенка	Бобовые, злаки, орехи, фрукты	Способствует укреплению волос, сжиганию жира, контролю уровня сахара
Серотонин	101 – 283 нг/мл	Чеснок, морковь, спаржа, фасоль, брокколи, лук свёкла, шпинат, салат, капуста	Участвуют в обработке нервных сигналов, регуляции эмоционального состояния, влияет на уровень гормонов в крови
Бета-серотонин	50 – 200 нг/мл		
Оксекумарин	50-200 мкг	Яблоки, ягоды	Способствует снижению риска тромбообразования
Янтарная кислота	200 мг	Дрожжи, ячмень, семя подсолнечника, крыжовник, яблоки, вишня	Снижает токсическое действие лекарственных препаратов
Пектины	4-5 г	Яблоки, сливы, бананы, инжир, персики, груши	Являются адсорбентами тяжелых и радиоактивных металлов

В результате проведенного семинара студенты получили углубленные знания о витаминах и витаминоподобных веществах, сформировали представление о правильном и здоровом питании, которое необходимо для поддержания здоровья и укрепления иммунной системы в условиях предупреждения распространения коронавирусной инфекции.

Список литературы

1. Регистр лекарственных средств. Биофизические, биохимические и энергетические механизмы регуляции функций клеток организма. - Электронный ресурс. URL:[https:// www. rlsnet. ru / books book_id_2_page_23.htm](https://www.rlsnet.ru/books/book_id_2_page_23.htm) - Дата обращения (09.03.2020).
2. Шилов П.И., Яковлев Т.К. Витамины в практике военного врача М.: Издательство Военно-медицинской ордена Ленина академии им. С.М. Кирова. 2016. С. 216.
3. Прозоровский В.Б. Витамины для всех возрастов. Полный справочник. Все, что нужно знать о витаминах и микроэлементах. М.: Центр полиграф. 2015. С. 140-160.

ПЛАСТИКОВЫЕ ОТХОДЫ: МИКРОШАГ К РЕШЕНИЮ ГЛОБАЛЬНОЙ ПРОБЛЕМЫ

Кучеренко С.В.^{1,2}, Ким В.Э.², Метелица И.Е.², Омельченко Г.В.²

¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: kuh-sv82@mail.ru

Ключевые слова: экологическая проблема, пластик, микропластик, утилизация, биоразложение.

Характерными особенностями современного мира являются стремительное развитие высоких технологий и глобализация экологических проблем. В настоящее время одной из важнейших является проблема загрязнения окружающей среды различными пластиками и полиэтиленовыми изделиями. На сегодняшний день пластиковая продукция составляет до 70 % объёма всех бытовых отходов. Исследования показали, что потребление пластика увеличивается на 5 % каждый год, а его мировое производство достигло 150 млн тонн в год [1].

Пластиковое загрязнение представляет собой процесс накопления продуктов из пластмасс в окружающей среде, отрицательно сказывающийся на дикой природе, среде обитания животных и людей. Усилия по сокращению пластикового загрязнения предпринимаются в различных регионах. В основном они направлены на разработку новых технологий утилизации пластика. Но не менее важным направлением является повсеместное снижение потребления пластмассовых изделий. И, если разработка технологий является актуальной задачей ученых, то снизить «пластиковую нагрузку» на экосистему может каждый человек.

Нами проведен опрос студентов, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность» (ДГТУ) и по специальности «Фармация» (РостГМУ Минздрава России) по 10 вопросам использования пластиковых изделий в повседневной жизни:

№	Вопрос	Да	Нет
1	Известно ли вам о маркировке пластиковой продукции?		
2	Безопасно ли использовать пластиковую посуду и тару?		
3	Используете ли вы пластиковые контейнеры для хранения пищи?		
4	Применяете ли вы пластиковую посуду для разогрева пищи в микроволновке?		
5	Пьете ли вы напитки из пластиковой тары?		
6	Используете ли вы повторно пластиковую посуду и тару?		
7	Пьете ли вы горячие напитки через их пластиковую		

	крышечку?		
8	Беспокоит ли вас повсеместное использование пластиковой тары и посуды?		
9	Сдаете ли вы пластик в пункты приема?		
10	Беспокоит ли вас экологическая ситуация на Земле?		

Результаты опроса в виде диаграммы представлены на рисунке 1 и свидетельствуют о том, что большинство студентов используют пластиковую посуду и тару повсеместно и не задумываются о том, какой вред здоровью и экологии может наносить пластик.

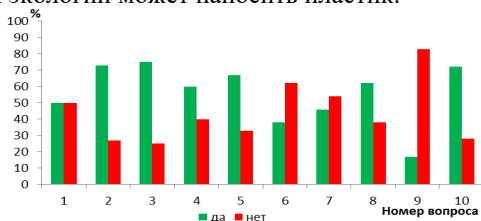


Рис. 1. Результаты опроса обучающихся.

В связи с этим с целью формирования экологической грамотности нами был проведен семинар на тему «Пластик в нашей жизни». На семинаре были рассмотрены исторические аспекты возникновения проблемы. Отмечалось, что поначалу пластиковые отходы не рассматривались как загрязняющий экосистему элемент. Их рассматривали только как нарушителя эстетического вида окружающей среды. Позднее была доказана токсичность пластмассовых отходов в процессе фотоокисления под действием солнечного света и ультрафиолетового излучения. Подробно было рассмотрено влияние пластикового загрязнения на Мировой океан, земную поверхность и водные пути [2]. Особое внимание на семинаре было уделено образованию микропластика, который наносит огромный удар по пищевой цепи. Загрязненные микропластиком продукты питания приводят к серьезным последствиям для здоровья, вызывая серьезные заболевания и злокачественные опухоли. Кроме того, продуктами распада пластика являются диоксины, вызывающие различные опухоли и неврологические повреждения.

На семинаре также были рассмотрены современные технологии по утилизации и захоронению пластиковых отходов. Отмечалось, что при сжигании пластмасс образуются опасные для экосистемы вещества. Самым перспективным методом на сегодняшний день является биоразложение пластиков. Некоторые биоразлагаемые пластики могут разлагаться до такой степени, что микроорганизмы могут их метаболизировать полностью с образованием диоксида углерода и воды [3]. Тем не менее, большое

количество пластиков, таких как полиэтилен, поливинилхлорид и др. не разлагаются. При этом согласно отчету Всемирной ассоциации по борьбе с загрязнением в мире ежегодно используется 5 триллионов пластиковых пакетов. Считается, что ежегодное накопление пластиковых отходов в морях и океанах оценивается примерно в 13 миллионов тонн.

Отдельное внимание на семинаре было уделено миграции потенциальных токсикантов с поверхности пластиковой посуды в пищевые продукты при использовании её для употребления горячей пищи и напитков, для разогрева продуктов в микроволновой печи [4].

После семинара был проведен повторный тест-опрос участников, результаты которого представлены на рисунке 2.

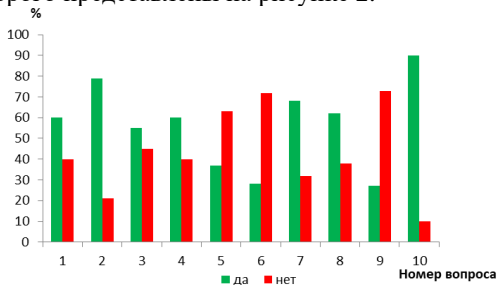


Рис. 2. Результаты опроса обучающихся после семинара.

Установлено, что в результате проведенного семинара количество тех, кто задумался о сокращении применения пластиковых изделий в своей жизни, увеличилось на 30 %. Следует отметить, что в целом у студентов сформировалось более глубокое понимание последствий неограниченного использования пластика для человека и планеты в целом.

Список литературы

1. Пипия Л.К. Переработка пластмасс: оценка рынка и перспективы // Наука за рубежом. Ежемесячное аналитическое обозрение. 2018. №75. С. 32.
2. Кучеренко С.В. Проблема загрязнения пластмассовыми отходами вод Мирового океана и намеченные пути ее решения // Наука среди нас. 2019. Т. 27. №11. С. 1-6.
3. Иванова О.А. Утилизация и переработка пластиковых отходов // Молодой ученый. 2015. № 21. С. 54-56.
4. Горбунова М.О., Кетова Ю.В., Федик Н.С. Пробоподготовка для газохроматографического определения потенциальных токсикантов в полимерных материалах, контактирующих с пищевыми продуктами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 5. С. 18-21.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ

«ХИМИЯ В АПТЕЧКЕ!»

Лукьянова А.А., Медведева Е.С.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: annastway@gmail.ru

Ключевые слова: лабораторная работа, средняя школа, аптечка

В современном мире образования задача педагога состоит не только в предоставлении обучающимся необходимого материала для успешного освоения школьной программы. В первую очередь, химия как школьная дисциплина должна развивать общий кругозор обучающегося, выявить понимание единства науки и окружающего мира в целом, донести до школьника, что без естественнонаучного фундамента современному человеку будет сложно ориентироваться в современном мире.

Цель: провести урок-практикум среди обучающихся 8 классов по теме «Химия в аптечке».

Задачи:

- изучить содержимое домашних аптечек и подобрать реагенты для эксперимента;
- изучить химические свойства выбранных для опытов реагентов;
- провести практическое занятие среди обучающихся 8 классов;
- подвести итоги проделанной работы.

Данная работа актуальна тем, что обучающиеся знакомятся не только с экспериментом в химии, но и получают общие фундаментальные знания о медикаментах их свойствах и действии.

В данной статье основной упор будет сделан на экспериментальную - практическую часть исследования. Предложенная школьная урок-программа включает в себя проведение реакций с некоторыми лекарственными веществами. Апробированы следующие лабораторные работы:

1. Лабораторная работа №1: Процесс протекания диффузии в жидкости на примере перманганата калия (марганцовки).

Краткое описание практической работы: наблюдение окрашивания воды в малиновый цвет в двух стаканах с холодной и теплой водой. Реакция в стакане с более высокой температурой воды произойдет значительно быстрее, так как при высокой температуре молекулы движутся быстрее и из-за этого быстрее перемешиваются.

2. Лабораторная работа №2: Определение рН растворов, содержащих ацетилсалициловую кислоту (аспирин).

Краткое описание практической работы: приготовление растворов с разной концентрацией ацетилсалициловой кислот. Растворы, содержащие

ацетилсалициловую кислоту (аспирин) будут иметь кислую среду ($\text{pH} < 7$), чем больше концентрация раствора, тем ниже будет pH .

3. Лабораторная работа №3: Окрашивание пламени борной кислотой.

Краткое описание практической работы: Наблюдение цвета пламени при горении борной кислоты. Атомы бора окрашивают пламя в оттенки зеленого цвета, при введении в состав горящей смеси борной кислоты или других соединений бора возникает характерная зеленая окраска. Вследствие высокой термической устойчивости оксидов бора атомные линии бора в спектре пламени не наблюдаются, и зеленая окраска обусловлена возбуждением в пламени окиси бора.

4. Лабораторная работа №4: Реакция окисления дихромата калия пероксидом (перекись водорода).

Краткое описание практической работы: Наблюдение реакции окисления дихромата калия, разбавленной серной кислотой и раствора перекиси водорода. Перекись водорода в кислой среде превращает ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в пероксид хрома CrO_5 , который окрашен в синий цвет.

5. Лабораторная работа №5: Изменение окраски бриллиантового зеленого (зеленки) в разных средах.

Краткое описание практической работы: раствор бриллиантового зеленого может служить в качестве индикатора в лабораторной практике; в кислой среде окраска становится темно-желтой, в сильнокислой среде окраска оранжевая, а в сильнощелочной среде – выпадает зеленый осадок, жидкость обесцвечивается.

Эксперименты всегда принимаются обучающимися с наибольшим интересом. Во-первых, наглядная демонстрация некоторых свойств соединений воспринимается гораздо проще, поведение вещества в различных условиях легче запомнить и воспроизвести в будущем. Во-вторых, наш урок предусматривает повтор большинства экспериментов дома – с использованием составляющих домашних аптечек, что вызывает желание ребенка воспроизвести его повторно самостоятельно и продемонстрировать друзьям и родителям. Подобный результат доказывает эффективность программы, обучающиеся заинтересованы в изучении свойств соединений, содержащихся в домашней аптечке.

ПОДДЕРЖКА И РАЗВИТИЕ ОДАРЁННОСТИ ЧЕРЕЗ ВКЛЮЧЕНИЕ В АКТИВНОЕ УЧАСТИЕ В РЕГИОНАЛЬНОМ ПРОЕКТЕ «ОДАРЁННЫЕ ДЕТИ»

Малютина Г.И.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: galina.maliutina@yandex.ru

Ключевые слова: одарённые дети, успешность, мотивация.

Считаю, что девизом моей работы могут стать слова Э. Стабса: *«В процессе планирования инклюзивного образования необходимо не только определить его общую концепцию, но также составить соответствующий реалистичный план действий».*

Система работы по созданию условий адресной работы с одарёнными детьми

Давно замечено, что таланты являются всюду и всегда, где и когда существуют условия, благоприятные для их развития.

Г.В. Плеханов

Ни у кого не вызывает сомнений важность своевременного обнаружения одарённого ребенка и дальнейшего развития его способностей.

При работе с одарёнными детьми я ставлю перед собой *цель*: создание условий для развития творческой личности ребенка.

Задачи:

- раннее выявление, обучение и воспитание одарённых детей;
- создание условий работы на уроке, направленных на максимальное развитие способных детей.

Этапы по развитию детской одарённости:

1 этап – мотивационный (7-8 класс).

На этом этапе я выявляю одарённых детей. При проектировании видов деятельности всегда опираюсь на принцип успешности. Ребята выполняют простые проекты: «Я рисую химию», «Свойства веществ из домашней аптечки», «Моя таблица Менделеева» и др. (<http://gmalutina.ru/raboty-i-moih-uchenikov>).

2 этап – формирующий (9 класс).

Это этап создания ситуаций для исследования, которые открывают обучающимся новые увлекательные темы, идеи и области знания. Это достигается не только на уроках, но и во внеурочное время (электив по химии) через создание проблемных ситуаций и презентаций. Созданию презентаций, уделяю особое внимание. Критерии по оценке презентаций размещены на моем сайте (<http://gmalutina.ru/vse-o-prezentatsii>).

3 этап – развивающий (10-11 класс).

На этом этапе происходит активное вовлечение учащихся в исследовательскую и проектную деятельность, а также деятельность, связанную с личным социальным развитием. Развитие осуществляется со всеми обучающимися в рамках учебного процесса, а с одарёнными детьми на профильных предметах.

Методы работы, используемые в моей педагогической практике:

- выполнение творческих тематических заданий (темы размещаю на личном сайте);
- выполнение проблемных поисковых работ;
- выступления в лекторских группах, на уроках, на внутрилицейской научной конференции;
- повышение степени сложности заданий;
- интеграция учебных и научно-исследовательских заданий;
- участие школьников в проектных сменах химического факультета ЮФУ.

Разработала требования для выполнения и защиты творческих работ:

- актуальность выбранной темы;
- содержание работы должно быть интересным, обязательно научным, изложенным оригинально, нестандартно, нешаблонно;
- работа должна содержать выводы, к которым пришел учащийся в процессе исследовательской деятельности;
- в работе обязательно должна быть какая-то изюминка, притягивающий к себе внимание фрагмент выступления;
- следует обращать внимание на оформление работы, наглядность приводимых примеров, фактов;
- работа должна быть практико-ориентированной.

В 2016-2017 учебном году в городе Ростове-на-Дону утвержден муниципальный проект «Модель муниципальной системы выявления, сопровождения и поддержки обучающихся, проявивших способности к высокопродуктивной интеллектуальной, творческой и исследовательской деятельности «Одарённые дети» (приказ УОПР от 20.08.2016 года № 538).

Лицей заинтересован в росте своего престижа и статуса на рынке образования. Так, на базе МБОУ «Лицей № 58» в течение 2 лет работала стажировочная площадка - предметная лаборатория предмета «Химия». Как коуч-учитель проекта проводила занятия с одарёнными ребятами по графику (приказ УОПР от 27.10.2016 года №685, <http://rostvedu.ru/page.php?ID=1991> и приказ УОПР от 30.10.2017 года №697). Трансляция опыта работы стажировочной площадки на базе МБОУ «Лицей № 58» размещена на сайте Управления образования города

Ростова-на-Дону (<http://centrobrrostov.ru/index.php/779-new-2017-02-17-1>, новый адрес: <http://rostovedu.ru/page.php?ID=1993>).

Дарсигова Света и Ефремов Сергей – участники муниципального проекта «Одарённые дети». Ребята неоднократно становились призёрами зимних дней мобильности, итоговой весенней научно-практической конференции «Современные исследования: новый взгляд и пути решения», научной конференции «Спорные аспекты современной науки» (<http://rostovedu.ru/news/4412/>).

Показатели эффективной работы с одарёнными детьми:

- **я верю в своих учеников.** Эта уверенность передаётся детям. В результате растёт мотивация детей для участия в разных мероприятиях.
- результативность участия обучающихся в олимпиадах различных уровней, предметных конкурсах, дистанционных мероприятиях;
- создание портфолио выпускника;
- наличие базы данных.

Практика организации исследовательской деятельности позволяет сделать вывод о больших возможностях данного подхода в развитии детской одарённости и раскрытии в каждом учащемся его индивидуальности, неповторимости, творческих способностей.

Для работы с одарёнными обучающимися в рамках проекта «Одарённые дети» в 2016 году **разработала программу двухгодичного обучения** (10-11 класс) «**Лучик света**». В 2018 году после апробации программы опубликовала ее на сайте проекта «Инфоурок». Получено свидетельство о публикации ДБ-1252646. Программа находится в открытом доступе в сети интернет: <https://infourok.ru/programma-po-himii-dlya-odaryonnih-uchaschihsya-klassa-luchik-sveta-2673525.html>. Несмотря на недавнюю публикацию, программа пользуется спросом у учителей-предметников (скачали программу 435 пользователей. Дата обращения 22.03.2020). Программа имеет экспертное заключение кандидата химических наук, доцента химического факультета Южного федерального университета Клецкого Михаила Ефимовича.

Цель разработки данного курса – стимулирование интереса к целостному, современному научно-практическому познанию мира, центральное место в котором отведено химии.

Для достижения этой цели предполагается решение следующих **задач**:

- 1) подготовка к решению олимпиадных задач разного уровня;
- 2) формирование интереса к изучению химии через экспериментальную деятельность;
- 3) привлечение к участию в решении жизненно важных проблем современности через проектную активность;
- 4) ориентация учащихся на самостоятельную работу с дополнительными источниками информации;
- 5) формирование готовности к работе с контрольно-

измерительными материалами единого государственного экзамена по химии в предметной области «Химия».

В своем экспертном заключении М.Е. Клецкий отмечает, что «программа служит средством реализации нового содержания образования, соответствующего ФГОС». *Иновационный характер* программы, по мнению эксперта, раскрывается в том, что автором предлагаются «собственные разработки форм стимулирования и поощрения интеллектуальной и творческой деятельности ребёнка. Программа даст возможность организовать ресурсы построения обучающимися индивидуального образовательного маршрута».

Достоинствами программы «Лучик света», по словам эксперта, являются:

- построение программы в рамках структуры ФГОС;
- ресурсы для построения индивидуального образовательного маршрута;
- увеличение доли проектов научно-исследовательского характера;
- обеспечение роста качества образования, мотивации познавательной и творческой деятельности.

Представленные методические материалы, апробированные мной в своей профессиональной деятельности, позволят учителям-практикам организовать свою работу в соответствии с требованиями ФГОС на уроках и во внеурочной деятельности по предмету.

Из заключения эксперта: «Авторская инновационная программа «Лучик света» соответствует современным требованиям по разработке рабочих программ внеурочной деятельности и может быть использована в качестве действующей рабочей программы по предмету «Химия» в массовой педагогической практике».

За активное участие в муниципальном проекте «Одаренные дети», подготовку призёров проекта «Одаренные дети» награждена дипломом и благодарственными письмами Управления образования города Ростова-на-Дону.

Моя главная педагогическая задача – организация учебной и воспитательной деятельности, направленной на обеспечение психологической безопасности образовательного процесса, развитие одарённости каждого ученика, мотивация к успеху в урочной и внеурочной деятельности.

ПОВЫШЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ В СЕДЬМЫХ КЛАССАХ СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ

Саребикиан Н.Ш.¹, Рыбина И.Н.², Медведева Е.С.¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: orchid-2-2-n@mail.ru

Ключевые слова: обучение, практическая направленность, пропедевтический курс

В ходе педагогической практики студентов кафедры аналитической химии ЮФУ в МОУ лицей №103 г. Ростова-на-Дону был накоплен богатый опыт применения медиа средств в учебной и внеклассной работе по химии [1-5]. Использовали современные технологии и в пропедевтическом курсе для учащихся седьмых классов “Введение в химию”. Задачами пропедевтического курса являются: изучение веществ, окружающих нас в повседневной жизни с тем, чтобы правильно их применять; формирование у учащихся умений и навыков обращения с веществами, способности выполнять простейшие исследования, соблюдая правила техники безопасности [6].

В самом начале изучения химии есть вопросы, на изучение которых необходимо отвести больше времени, затратить больше времени на отработку навыка проведения химического эксперимента. Именно возраст 12-13 лет является благоприятным для изучения химии, т.к. существует наибольший интерес к экспериментам, хотя знаний учащихся еще мало для введения полного курса. Именно этот возраст наиболее восприимчив и использованию информационных технологий на уроках, в частности, на практических работах.

Практические занятия побуждают у учащихся глубокий интерес к окружающей природе, стремление осмыслить, изучить окружающие явления, применять добытые знания к решению практических и теоретических проблем. Практические работы способствуют выработке умений и навыков исследований, обращения с реактивами, лабораторным оборудованием. Умелое же использование медиа средств позволяет сделать практические занятия более успешными [7]. Поэтому задача учителя заключается в том, чтобы усилить практическую направленность урока различными методами обучения, в том числе современными информационными средствами.

В ходе педагогической практики были проведены практические работы, которые способствуют усилению практической направленности в обучении химии. На первом уроке использовалась презентация, позволяющая учителю-практиканту в доступной форме изложить, а

учащимся седьмых классов – легко усвоить учебный материал. Цель и одна из обучающих задач практической работы №1 “Знакомство с лабораторным оборудованием. Правила техники безопасности” состояла в знакомстве учащихся с правилами техники безопасности, основным лабораторным оборудованием, его назначением и приемам обращения с ними.

Для более полного и успешного усвоения учащимися правил техники безопасной работы с химическими веществами и оборудованием материал был представлен в форме презентации с забавным помощником, который знакомил с запрещающими (категорически нельзя!), предостерегающими (делать можно, но очень осторожно) и инструктирующими (как нужно правильно работать) знаками, которые встречаются в кабинетах химии и химических лабораториях. Урок прошёл успешно. Ребята на уроке работали заинтересованно и продуктивно, что отразилось на результатах контроля знаний.

Изучение химии с седьмого класса помогает на более раннем этапе обучения пробудить у школьников интерес и выявить склонности к науке с использованием современных информационных технологий, а значит, способствует осознанному выбору учащимися химического профиля дальнейшего образования [7].

Список литературы

1. Рыбина И.Н., Середа А.В., Аكوпова И.В. /Применение презентаций Power Point в процессе изучения химии в 8 классах средней школы // Практические советы учителю. 2008. №8. С.34-39.
2. Рыбина И.Н., Голуб О.П., Грицына Н.С. Повышение наглядности при изучении “трудных” тем средствами программы Power Point // Практические советы учителю. 2009. № 6. С. 51-56.
3. Рыбина И.Н., Голуб О.П., Игнашков И.И. Презентация Power Point “Виды химической связи” для 11 классов средней школы // Практические советы учителю. 2010. №1. С.36-40.
4. Рыбина И.Н., Голуб О.П., Игнашков И.И. Презентация Power Point “Гибридизация электронных орбиталей и геометрия молекул” // Практические советы учителю. 2010. №9. С.2-5.
5. Голубева Г.Е., Рыбина И.Н. Урок-презентация с викториной “Альфред Нобель. Нобелевские премии” // Химия: достижения и перспективы: Сб. научных статей. Изд-во ЮФУ. 2018. С.335-337.
6. Рабочая программа пропедевтического курса по химии в 7 классах. М.: Дрофа. 2012.
7. Лакоба С.Е., Толкач Л.Я. Методика преподавания химии в условиях современной школы: учебное пособие. Гродно: ГрГУ. 2011.

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ ОБРАЗОВАНИЮ В УСЛОВИЯХ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ

Сосновских А.И.^{1,3}, Баян Ю.А.¹, Лузянинов А.А.²

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Ростовское областное отделение Общероссийской общественной организации «Всероссийское общество охраны природы», Ростов-на-Дону,

³МАОУ «Классический лицей № 1», Ростов-на-Дону,

e-mail: alina4086@mail.ru

Ключевые слова: экологическое образование и воспитание, дистанционные технологии.

В связи со сложившейся в мире санитарно-эпидемиологической ситуацией все учебные и общественные организации России перешли на работу в дистанционном формате. В данном случае переход в дистанционную форму предполагает полный перенос контактных мероприятий в электронную среду: вебинары, встречи в виде форумов или чатов и т.д. В этих условиях становится актуальным выбор различных способов организации работы, необходимых платформ для проведения мероприятий и подбор мультимедиа контента для реализации задуманных проектов и планов по внеклассной работе со школьниками в рамках экологического образования и воспитания.

В связи с отсутствием на данный момент единой информационно-образовательной среды в области экологического образования в России, приходится использовать различные образовательные технологии, среди которых принято выделять компьютерные, мультимедийные и коммуникативные. С помощью компьютерных технологий обеспечивается подготовка методических материалов (презентаций, тестов, анкет, виртуальных опытов и т.д.), наглядных оформлений интернет-конференций и вебинаров, проведение занятий и индивидуальных консультаций.

Существуют различные системы, которые можно использовать для дистанционного обучения: Moodle, Microsoft Teams, Claroline, Dokeos, ATutor, Ilias, Sakai, Blackboard, Lams, Olat, OpenACS, Moodle и другие [1].

Нами для проведения занятий, консультаций и видеоконференций используются такие программы как Skype для бизнеса и Microsoft Teams. Обе платформы удобны для проведения занятий с большим количеством детей, но у каждой есть свои плюсы и минусы. В Skype для бизнеса участники могут переходить по ссылке-приглашению и подключатся как «гости» к трансляции учителя бесплатно, в Microsoft Teams необходима платная подписка и регистрация. Но в то же время Teams можно использовать как полноценную платформу для дистанционного обучения, где преподаватель может размещать задания, дети могут прикреплять свои

ответы, чего нельзя сделать в Skype. Плюсом обеих программ также служит то, что их можно установить на мобильное устройство, что позволяет сделать обучение более мобильным.

Для индивидуальных консультаций, а также для занятий, когда нет необходимости обсуждения материала, подходит программа WhatsApp. В ней можно общаться посредством текстовых сообщений, голосовых сообщений, а также можно прикреплять различные файлы для изучения и ссылки на интернет ресурсы. Использование этой формы подачи материала позволяет не привязывать занятие к определенному времени, что невозможно при проведении очных видеоконференций.

Помимо такого «живого» общения, дети хорошо воспринимают информацию при просмотре различных видео по экологии. Их можно найти на всем известном видеохостинге YouTube. Но необходимо проводить тщательный отбор материала.

В «Классическом лице №1» длительность уроков и экологических кружков сокращена до 30 минут, причем для 5 класса на урок с использованием Skype для бизнеса отводится 15 минут согласно СанПиН 2.4.2.2821-10 «Санитарно-эпидемиологические требования к условиям и организации обучения в общеобразовательных учреждениях». Поэтому необходимо комбинировать занятие так, чтобы дети не проводили за компьютером одновременно чрезмерное количество времени.

Насколько продуктивным будет дистанционная работа по экологическому воспитанию и образованию зависит от многих факторов. На наш взгляд, основными из них являются доступность и удобство использования информационно-компьютерных технологий, а также роль личности организатора дистанционного взаимодействия (преподавателей, приглашенных лекторов и консультантов для проведения мероприятий). Также нужно обеспечить школьников разнообразными и интересными ресурсами для самостоятельной работы. Несмотря на явные недостатки дистанционного формата (невозможность организации экспериментальных исследований и пр.) нужно отметить и достоинства работы в таком формате: индивидуальный подход к учащимся во внеурочной работе, возможность сопровождения познавательной деятельности учащихся 24/7, быстрое реагирование на возникающие вопросы со стороны детей, что позволяет сохранять их познавательную активность.

Список литературы

1. Парфёнова А.В. Оболочка дистанционного обучения Moodle как средство реализации системно-деятельностного подхода // Вестник РУДН, серия Информатизация образования. 2013. №1. С. 40–45.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА НА КАФЕДРЕ ХИМИИ РОСТГМУ

Цыганкова Е.П.¹, Горбунова М.О.^{1,2}, Омельченко Г.В.¹, Никанорова И.Е.¹,
Иванова Л.Н.¹, Ишихов Ю.А.²

¹Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: katyatsygan@mail.ru

Ключевые слова: преподавание химии, учебно-методическая работа.

Кафедра химии является структурным подразделением фармацевтического факультета. Ранее кафедра вела преподавательскую деятельность для студентов трех форм обучения: очной, заочной и очной формы по индивидуальному плану. В текущем учебном году обучение на кафедре проходят студенты 1, 2 и 3 курсов фармацевтического факультета только очной формы обучения. Преподавание ведется по 11 химическим дисциплинам, из которых 5 относятся к базовой части образовательной программы, 4 - к вариативной, и 2 являются дисциплинами по выбору (таблица 1).

Таблица 1. Дисциплины кафедры химии.

Дисциплины		1 курс		2 курс		3 курс	
		1 семестр	2 семестр	3 семестр	4 семестр	5 семестр	6 семестр
Базовая часть ОП							
1	Общая и неорганическая химия	6 ЗЕТ					
2	Физическая и коллоидная химия		6 ЗЕТ				
3	Аналитическая химия			11 ЗЭТ			
4	Органическая химия			11 ЗЭТ			
5	Биологическая химия				6 ЗЕТ		
Вариативная часть ОП							
1	Медицинская химия			2 ЗЭТ			
2	Основы нанохимии				3 ЗЭТ		
3	Физ.-химические методы в фарм. анализе				2 ЗЭТ		
4	Химическая технология лекарственных средств						3 ЗЭТ
Дисциплина по выбору							
1	Хим. основы питания	2 ЗЭТ					
2	Минеральные воды как лечебные природные ресурсы	2 ЗЭТ					

Для обеспечения учебного процесса кафедра проводит учебно-методическую работу, доля которой в общей нагрузке кафедры составляет около 20%. И прежде всего это каждодневный труд преподавателя по подготовке к занятиям, проверке тетрадей и контрольных работ, заполнению журналов, ежемесячных ведомостей по успеваемости, прием отработок и т.д. Учитывая количество преподаваемых дисциплин, достаточно большой объем работы кафедры составляет ежегодная актуализация рабочих программ и фондов оценочных средств, а также совершенствование форм контроля знаний.

Значительное место в работе кафедры занимает подготовка новых методических материалов, которые оптимизируют процесс обучения и позволяют более эффективно реализовывать образовательные программы. За последние 5 лет опубликовано 15 учебных и учебно-методических пособий, а также методических рекомендаций по различным дисциплинам. Следует отметить, что основная доля в издательской деятельности кафедры приходится на учебно-методические пособия (54%), сочетающие в себе краткое структурированное изложение теоретического материала и его практическое применение в виде разобранных примеров, ситуационных и расчетных задач. К данному виду учебно-методической работы кафедры также относится методическое и техническое обеспечение лабораторных работ, которые предусмотрены рабочими программами и являются, на наш взгляд, самой важной составляющей в формировании практических навыков будущего провизора.

С целью повышения качества преподавания кафедра проводит разработку и внедрение новых образовательных технологий и методов обучения с использованием электронных ресурсов. По различным дисциплинам разработаны презентационные проекты, созданы кафедральные фильмотеки «Виртуальный синтез органических веществ» и «Современное приборное обеспечение физико-химического анализа» [1]. Использование видеоматериалов и «виртуальных опытов» становится все более распространенным в образовательном процессе и часто - это единственная возможность познакомить обучающихся с некоторыми сложными реакциями и процессами или дорогостоящим труднодоступным оборудованием. Достаточно часто при проведении занятий на кафедре используются интерактивные образовательные технологии. Это, например, метод проблемного изложения материала, интерактивная форма практического занятия «деловая игра», изучение учебно-методической и справочной литературы с использованием информационных технологий.

Следует отметить, что именно информационные технологии образовательного процесса были положены в основу преподавания дисциплин для студентов очной формы обучения по индивидуальному плану, которые начиная с 2015 года в течение 3-х лет проходили обучение

на кафедре. По каждой из 11 дисциплин были разработаны рабочие программы, которые по сравнению с традиционной очной формой обучения, включали самостоятельную работу под контролем преподавателя [2]. Для реализации новой формы работы на платформе дистанционного обучения РостГМУ были размещены планы каждого внеаудиторного занятия, внеаудиторные лекции и практические занятия, сопровождаемые видео- и справочными материалами. Учитывая, что основной упор в данной форме обучения делался на самоподготовку, к каждому занятию был разработан комплекс заданий и тестов, результаты выполнения которых автоматически формировали электронный журнал. В него же поступала информация о посещении внеаудиторных занятий под контролем преподавателя [3].

Значительное внимание в своей деятельности кафедра химии уделяет мероприятиям, направленным на развитие творческого потенциала и мотивацию обучающихся к углубленному изучению дисциплин. Ежегодно проводится межкафедральная олимпиада «Лекарственные растения: морфология и химический состав», межфакультетская олимпиада по биологической химии и др., высокую оценку получают научные доклады студентов, выполненные под руководством преподавателей кафедры. Именно эти мероприятия позволяют выявить наиболее подготовленных студентов, заинтересованных в достижении высоких результатов как при освоении образовательных программ, так и в дальнейшей профессиональной деятельности.

Список литературы

1. Щербакова Е.Ю., Горбунова М.О., Дябло О.В., Додохова М.А., Иванова Л.Н. "Органическая химия" для провизоров с использованием информационных технологий // В сб.: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. 2019. С. 521-523.
2. Щербакова Е.Ю., Сазонов Н.С., Горбунова М.О., Додохова М.А., Метелица И.А. Использование современных информационных технологий в изучении дисциплины "Аналитическая химия" на фармацевтическом факультете РостГМУ // В сб.: Химия: достижения и перспективы. Под редакцией Горбуновой М.О., Баян Е.М.. Ростов-на-Дону, 2018. С. 363-366.
3. Дергоусова Т.Г., Сазонов Н.С., Минаенко Ю.В. Использование информационной образовательной среды студентами фармацевтического факультета при овладении специальностью // В сб.: Химия: достижения и перспективы. Сборник научных статей по материалам I региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. Под редакцией М.О. Горбуновой, Е.М. Баян. 2016. С. 233-236.

ПРОЕКТНЫЕ СМЕНЫ КАК СПОСОБ ДОСТИЖЕНИЯ МАССОВИЗАЦИИ - КРИТЕРИЯ АКАДЕМИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ

Шпак Т.В., Богатырева Н.К., Ткачёва Ю.О., Распопова Е.А., Ширяева Я.С.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: Ulianna-t@mail.ru

Ключевые слова: проектные смены, мотивация, химическое образование, школьники

На протяжении определенного периода университетское образование претерпевает так называемую, академическую революцию, одним из основных критериев которой является массовизация.

Преобразования активно вошли в жизнь университетов, причем, заставляя конкурировать постоянно и во всем. Одним из направлений такой конкуренции является борьба за студента, а изначально, за абитуриента. Наличие большого количества предложений для абитуриентов, возможности подачи документов онлайн, все это открывает широкие перспективы, и, заставляет университеты разрабатывать различные формы «превосходства».

Несмотря на то, а возможно, как раз и потому, что химическое образование не столь популярно, как некоторые гуманитарные направления (хотя в последние пару лет эта тенденция начала меняться), конкуренция очень высока. Поскольку велико желание не только выполнить контрольные цифры приема, но и получить абитуриента, ориентированного на химическое образование, на химическом факультете Южного федерального университета реализуются различные программы вовлечения школьников в химический мир, одной из самых массовых и эффективных являются «Проектные смены».

Данный проект появился в Южном федеральном университете в 2016 г. и химический факультет, одно из немногих подразделений, которое участвует в этом мероприятии с самого начала. «Проектные смены» бесплатны, и позволяют школьникам, два раза в год – в дни весенних и осенних каникул, участвовать в выполнении тематических проектов на базе соответствующих структурных подразделений университета, слушать научно-популярные лекции, решать интересные задачи высокого уровня. Завершается участие представлением своих докладов на конференции школьников.

На химическом факультете данные «Проектные смены» разделены на две программы – осенью реализуется программа «Достижения современной химии и их правильное использование», весной – программа «Химия и жизнь».

Учитывая, что на химическом факультете были проведены уже 7 проектных смен, можно делать определенные выводы.

Безусловно, в организационном плане много возникает трудностей. Поскольку все участники распределяются на небольшие группы для выполнения проектов, то соответственно, первый и главный момент – кто будет руководить данными коллективами. Нами были испробованы различные варианты – и преподаватели, и аспиранты, и студенты. В итоге, наилучшим оказалось участие в данном процессе студенческих научно-исследовательских лабораторий, которых на химическом факультете существует девять, они есть на всех кафедрах, и представляют собой добровольные научные объединения студентов, аспирантов, молодых ученых, под руководством молодого ученого и научного руководителя из категории профессорско-преподавательского состава. Студенческие научно-исследовательские лаборатории представляют темы проектов, и, участники таким образом сразу попадают не только в химическую лабораторию, но, и в уникальную научную, студенческую, университетскую среду. При этом решается одновременно целый ряд вопросов – происходит знакомство с «реальной» химией, когда студенты сами держат пробирки, выполняют синтетические или аналитические задачи, социализация – благодаря общению внутри группы, с сотрудниками лаборатории, и, поскольку все это проходит в стенах факультета, соответственно, знакомство с факультетом, кафедрами и т.д. Часто школьники участвуют не в одном таком мероприятии, и, выбирают для выполнения проектов каждый раз разные лаборатории. Еще одним очень важным аспектом данной программы является необходимость представления своих проектов на конференции. Это является настоящей школой для многих участников, поскольку успех в публичных выступлениях достигается только опытом, по-другому научиться этому нельзя.

Безусловно, существуют и проблемы, полностью идеальным данный проект считать нельзя. Из основных можно выделить следующие:

- неравнозначность проектов – не все представляемые, да и предлагаемые для выполнения проекты одинаковы. Поэтому, невозможно избежать сравнения научных, научно-популярных и даже просто популярных работ.

- постоянный рост числа участников – это можно рассматривать с одной стороны, как безусловный плюс, с другой стороны, минус, поскольку мотивация не всех участников высока.

- отсутствие финансирования – это, пожалуй, с одной стороны, самая избитая проблема, которую можно отнести ко всему, но, учитывая специфику химического факультета, то, что все проекты выполняются с использованием реактивов, не упомянуть об этом было бы неправильно.

Все указанные проблемы, отчасти связаны между собой – постоянный рост участников с различной мотивацией влечет за собой ту самую неравнозначность проектов, обусловленную, в какой-то мере, и отсутствием финансирования.

Однако, возвращаясь все-таки к теме данного сообщения, обратим внимание на то, что целью данного проекта является, во-первых, популяризация химического образования, а во-вторых, увеличение числа мотивированных абитуриентов. И, можно сказать однозначно, что данные задачи «Проектные смены» решают. Конечно, далеко не все участники становятся студентами химического факультета, многие меняют свое решение, пройдя данную программу – как в положительную, так и в отрицательную сторону. Но, все же, процент участников, ставших студентами, гораздо больше. При этом мы получаем студентов совсем другого уровня, для которых, химический факультет, уже на стадии поступления, является близким и родным местом.

ДИСТАНЦИОННОЕ ОБУЧЕНИЕ СТУДЕНТОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В УСЛОВИЯХ САМОИЗОЛЯЦИИ

Никанорова И.Е.¹, Щербакова Е.Ю.^{1,2}, Омельченко Г.В.¹, Иванова Л.Н.¹
¹Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону,
²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: elena15shcherbakova@gmail.com

Ключевые слова: дистанционное образование, самоизоляция, органическая химия

Пандемия коронавируса затронула все страны, не исключая Россию. Президент В.В.Путин в своем обращении к жителям страны в связи с распространением вируса сказал, что «абсолютным приоритетом для нас является здоровье, жизнь и безопасность людей». Поэтому переход на дистанционное обучение всех категорий обучающихся стало естественным продолжением решений органов власти [1].

На кафедре химии фармацевтического факультета Ростовского государственного университета «технический» переход на дистанционную форму занятий не составил труда, помог предыдущий опыт: обучение студентов факультета по индивидуальной траектории с применением дистанционных технологий, которое осуществлялось в период 2015-2018 годов. Основная часть учебных материалов по всем дисциплинам, необходимых для сопровождения учебного процесса на кафедре химии были готовы к использованию в современных реальностях [2-6]. Поэтому усилия преподавателей, в основном, были направлены на организацию обратной связи со студентами. В частности, по органической химии, помимо взаимодействия со студентами на платформе дистанционного обучения медицинского университета, предоставлены возможности общения с преподавателями по мобильной связи, e-mail, с использованием социальных сетей (WhatsApp). Каждый вид связи имеет свои преимущества. В ходе практических занятий, которые проводятся строго по расписанию, наиболее информативным является переписка с преподавателем посредством сообщений в разделе «Форум». Преподаватель дает краткие указания, составляет повременной план для освоения темы. Общие вопросы, которые возникают в ходе занятия, удобнее всего комментировать на платформе дистанционного обучения в этом разделе. Возникающие текущие вопросы и ответы на них сразу же отображаются для всех участников процесса on-line. Однако, платформа не может дать ответов на вопросы, возникающие у студентов в период подготовки к занятиям или при возникновении сложностей в усвоении материала темы. Для их разрешения необходимо дополнительное общение.

В таком случае студенты лично связываются с преподавателем по мобильной связи. В случае повторяющихся вопросов или возникновения типичных ошибок, преподаватели преимущественно используют общение в группах WhatsApp, специально созданных для этого. Приложение позволяет охватить большое количество студентов одновременно. При этом комментарии преподавателя в группе могут быть просмотрены студентами в любое удобное для них время.

Существенным и очень важным элементом работы в период самоизоляции является контроль посещения и присутствия студентов на занятиях. Присутствие в течение всего времени на занятиях в нынешних условиях – это не только элемент обучения и воспитания студента, но и фактор социально-ответственного поведения студента, залог соблюдения режима самоизоляции. Поэтому преподавателями уделяется большое внимание этому вопросу. Контроль проводится с первых же минут начала занятий и продолжается в течение всего практического занятия. Информация об отсутствующих или не участвующих в выполнении каких-либо заданий сообщается на личные контакты студентов или в их рабочие группы, созданные для обмена информацией по предмету. Эти действия повысили посещаемость по органической химии, довели ее до 100 %. Также повысилась дисциплина работы с учебными материалами. Студенты поэтапно, от одного учебного файла переходят к последующим, соблюдая временной план занятия. Преподаватели контролируют этот процесс в реальном времени. Студенты адаптировались к требованиям преподавателей, следуют инструкциям и, в основном, справляются с заданиями.

В настоящее время, наибольшую сложность представляет выполнение практических работ, отработка соответствующих навыков. С целью ознакомления с ними, в материалах каждого занятия присутствует обучающий демонстрационный фильм. Студентам рекомендовано несколько раз просмотреть его, обратить внимание на технику проведения эксперимента, лабораторную посуду, оборудование, технику безопасности при проведении опытов. После этого следует записать практическую работу в журнал для практических работ, используя предоставленные материалы.

Контроль знаний студентов осуществляется разными способами. Платформа дистанционного образования позволяет в автоматическом режиме проводить тестирование студентов, причем в строго отведенное время, с ограничением попыток ответа. Это еще один дисциплинирующий элемент в изучении органической химии. Результаты тестирования, в основном, коррелируются с предыдущей успеваемостью студентов. Однако, для проверки работы, степени усвоения материала этого недостаточно. Поэтому проверка письменной работы студентов остается

важной частью контроля. Преподаватели используют разные варианты получения письменных работ студентов, один из самых удобных – отправка фотофайлов на e-mail преподавателей. В данном виде взаимодействия идет персонализированное общение со студентами.

Дистанционная форма обучения стала неожиданностью, вынужденной мерой в сложившихся обстоятельствах. Студенты, обучающиеся по очной форме, психологически не были готовы к ее реализации. Поэтому одним из факторов, способствующих спокойному и ответственному переходу на данный вид занятий, стало более активное, неформальное общение преподавателей со студентами за пределами занятий. Особенно, этого требуют такие сложные дисциплины, как органическая химия. Весь период, в течение которого продолжается дистанционное обучение, преподаватели общаются со своими студентами, вникают в их проблемы, дают советы, всячески поддерживают их. Именно равнодушное отношение преподавателей к трудностям студентов позволило свести к минимуму возникающие сложности и недоверие студентов к данному виду занятий.

Так, по опросам студентов 2 курса по дисциплине органическая химия, до начала занятий их доверие к дистанционной форме обучения (возможности качественно усваивать материал) оценивалось на уровне 3,2 (в диапазоне 0-5) балла, после трехнедельного периода доверие к этой форме обучения повысилось до 4,4 балла. В значительной мере – это результат работы преподавателей: подготовлены в электронном виде понятные качественные лекции, создан полный методический комплекс по всем занятиям, включающий обучающие и контрольные материалы; налажена обратная связь со студентами всеми возможными способами. В опросе студенты не скрывали, что им не хватает общения с преподавателями «глаза в глаза». Эта эмоциональная составляющая свидетельствует, что у студентов есть доверие к преподавателям, а это является залогом успеха в обучении, в какой бы форме оно не происходило.

Список литературы

1. Приказ Министерства науки и высшего образования РФ от 14.03.2020 г. №397 "Об организации образовательной деятельности в организациях, реализующих образовательные программы высшего образования и соответствующие дополнительные профессиональные программы, в условиях предупреждения распространения новой коронавирусной инфекции на территории РФ"[Электронный источник] /<https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/73645128/>

2. Щербакова Е.Ю., Горбунова М.О., Дябло О.В., Додохова М.А., Иванова Л.Н. "Органическая химия" для провизоров с использованием информационных технологий // В сб.: Химия: достижения и перспективы

Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. 2019. С. 521-523.

3. Щербакова Е.Ю., Сазонов Н.С., Горбунова М.О., Додохова М.А., Метелица И.А. Использование современных информационных технологий в изучении дисциплины "Аналитическая химия" на фармацевтическом факультете РостГМУ // В сб.: Химия: достижения и перспективы. Под редакцией Горбуновой М.О., Баян Е.М.. Ростов-на-Дону, 2018. С. 363-366.

4. Дергоусова Т.Г., Сазонов Н.С., Минаенко Ю.В. Использование информационной образовательной среды студентами фармацевтического факультета при овладении специальностью // В сб.: Химия: достижения и перспективы. Сборник научных статей по материалам I региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. Под редакцией М.О. Горбуновой, Е.М. Баян. 2016. С. 233-236.

5. Ишихов Ю.А., Горбунова М.О., Додохова М.А., Иванова Л.Н. Инновационная форма изучения дисциплины "Биологическая химия" на фармацевтическом факультете РостГМУ // В сб.: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам II региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа. 2017. С. 320-322.

6. Горбунова М.О., Распопова Е.А., Додохова М.А., Иванова Л.Н. Инновационная форма изучения дисциплины "Физическая и коллоидная химия" на фармацевтическом факультете РостГМУ // В сб.: Физическая и коллоидная химия – основа новых технологий и современных методов анализа в химической и пищевой отраслях промышленности. Воронежский государственный университет инженерных технологий; под общей редакцией проф. Т.А. Кучменко. Воронеж. 2016. С. 392-396.

VI. ДОСТИЖЕНИЯ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ (ДЛЯ АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТРОЙ ПЕРОРАЛЬНОЙ ТОКСИЧНОСТИ ВНОВЬ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ α - ЦИАНОТИОАЦЕТАМИДА

Бибик И.В.¹, Корокин М.В.², Кривоколыско С.Г.¹

¹ГУ ЛНР «Луганский государственный медицинский университет имени
Святителя Луки», Луганск,

²ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет», НИУ «БелГУ», Белгород,
e-mail: IgorIbybyk@gmail.com

Ключевые слова: тетрагидропиридоны, гексагидрохинолины, производные α -цианотиоацетамида, острая пероральная токсичность

Актуальность. На сегодняшний день наблюдается чрезвычайно широкое применение НПВС во всех областях медицины, во многом это обусловлено уникальным сочетанием свойств – анальгетических, противовоспалительных, жаропонижающих и дезагрегантных. Также причиной популярности НПВС является безрецептурная реализация в аптечных сетях и использование данных препаратов в качестве самолечения [1]. Десятки миллионов человек в мире ежедневно принимают НПВС, причем в 2/3 случаев – без врачебного назначения и контроля. Общеизвестно, что безопасных лекарств не существует, но НПВС занимают особое место как лидирующие по частоте побочных эффектов (группа А) средства. Это предопределяет высокую медико-социальную значимость проблемы безопасной фармакотерапии современными противовоспалительными препаратами. А это, в свою очередь, диктует крайнюю необходимость поиска новых потенциальных НПВС с повышенной эффективностью и высоким профилем безопасности.

Цель исследования. Определение острой пероральной токсичности *in vivo* производных тетрагидропиридонов и гексагидрохинолинов, производных α -цианотиоацетамида, с лабораторными шифрами **TD0364**, **TD0353**, **TD0351**, **CV036**, **CV125** и **OC05184** [2] (химические формулы приведены на рисунке), ранее проявивших в опытах на белых крысах высокую анальгетическую и антипиретическую активность.

Материалы и методы. Для исследований использовались вышеуказанные образцы производных α -цианотиоацетамида. Определение острой пероральной токсичности проводили на 63 белых лабораторных крысах-самках массой 180-220 г в осенний период в соответствии с

Межгосударственным стандартом ГОСТ 32644-2014 (OECD, Test №423:2001, IDT).

До начала исследования на протяжении 5 дней осуществлялся ежедневный осмотр внешнего состояния животных. Животные были выбраны случайным образом и распределены на 6 опытных, по количеству исследуемых производных α -цианотиоацетамида, и контрольную группы. Исследуемые соединения растворялись в дистиллированной воде и вводились однократно внутрижелудочно из расчета 50, 300 и 2000 мг/кг. Минимальную дозировку (5 мг/кг), указанную в Стандарте, не вводили, поскольку в ранее проведенных исследованиях биологической активности этих соединений на 245 крысах разного пола, признаков токсичности обнаружено не было. При изучении острой пероральной токсичности клиническое наблюдение за каждым животным проводили в течение первых суток после введения препарата, ежедневно в течение последующих 14 дней. Исследовали особенности поведения животных, характер двигательной активности, координацию движений, реакцию на тактильные, болевые, звуковые и световые раздражители, частоту и глубину дыхательных движений, количество и консистенцию фекальных масс, окраску мочи.

Результаты и обсуждение. О токсическом действии препарата судили по общему состоянию животных и их выживаемости. Нами не было зафиксировано ни одного случая гибели крыс ни на одной из указанных дозировок за 14-дневный период наблюдения после внутрижелудочного введения препаратов. Все животные контрольных и опытных групп были активными, сохранялся аппетит и потребность в воде. Даже введение максимальной (2000 мг/кг) дозировки производных тетрагидропиридона и гексагидрохинолина с лабораторными шифрами **TD0364**, **TD0353**, **TD0351**, **CV036** и **CV125** характеризовалось нулевой летальностью. Видимых признаков нейротоксичности, ulcerогенности, гепатотоксичности нами не было обнаружено. Ввиду отсутствия у лабораторных животных каких-либо нежелательных реакций, увеличение дозировки свыше 2000 мг/кг с целью оценки острой пероральной токсичности является нецелесообразным. Соединение с лабораторным шифром **OC 05184** после внутрижелудочного введения в дозе 2000 мг/кг привело к гибели всех крыс в группе в течение первых 12 часов. На протяжении этого времени животные были заторможены, с 4 часа находились в боковом положении, не принимали воды и пищи. Введение образца **OC 05184** в дозировке 300 мг/кг не привело к гибели на протяжении 2 недель. Более того, никаких признаков токсичности с первых минут внутрижелудочного введения в этой дозировке нами не было зарегистрировано.

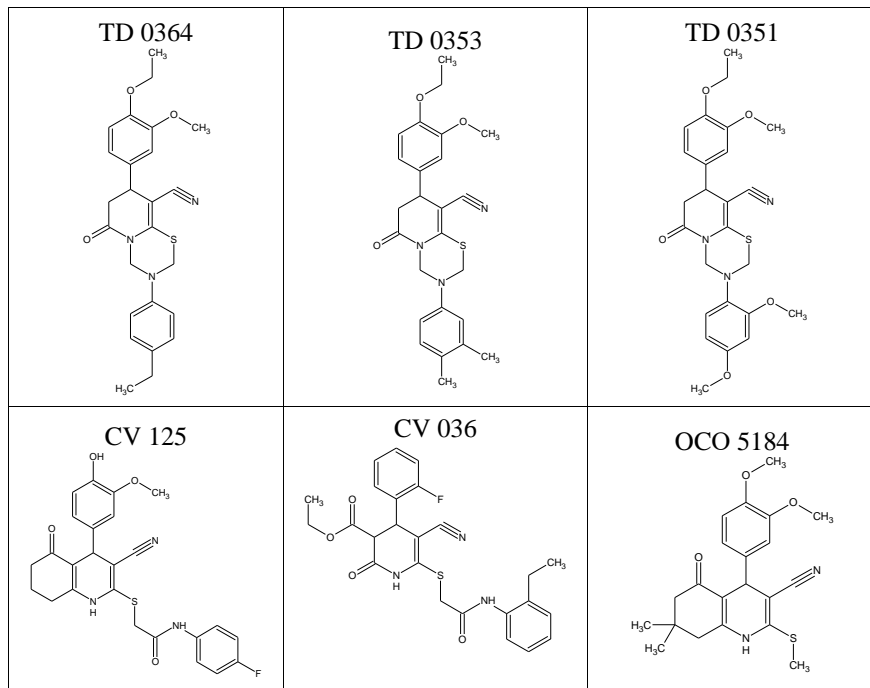


Рис. Структурные формулы изучаемых соединений

Заключение. Пять исследуемых производных тетрагидропиридонов и гексагидрохинолинов с шифрами **TD0364**, **TD0353**, **TD0351**, **CV036** и **CV125** относятся к малотоксичным соединениям (5 класс токсичности, $LD_{50} \geq 5000$ мг/кг). Соединение с лабораторным шифром **OC 05184** относится к 4 классу токсичности, $LD_{50} \geq 1000$ мг/кг.

Список литературы:

1. Астахова А. В. Нестероидные противовоспалительные средств (НПВС), спектр побочных реакций // Безопасность лекарств. 2000. № 1. С. 26-30.
2. Доценко В.В., Фролов К.А., Чигорина Е.А., Хрусталева А.Н., Бибик Е.Ю., Кривоколыско С.Г. Новые возможности реакции Манниха в синтезе S,Se,N-содержащих гетероциклов // Известия академии наук, Серия химическая. 2019. 4. 691-707.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦВЕТА ОКРАШЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гудилина О.В., Третьякова А.Е., Сафонов В.В.
Российский государственный университет, Москва,
e-mail: bullhund@rambler.ru

Ключевые слова: красители, восстановление цвета, историко-культурное наследие.

Основная проблема исторического художественного текстиля – сохранность цвета, точнее окраски тем красителем, который использовался на оригинале. Суть заключается в том, что практически весь ассортимент текстиля вплоть до начала XX века окрашивался природными красителями, достаточно нестойкими и быстро выцветающими. Кроме того, рецептуры крашения имеют очень расплывчатую формулировку, и остается лишь догадываться о содержании. Необходимо также понимать, что на выход красящего вещества – пигмента – из растительного сырья влияет и агротехника, климатические и географические условия произрастания, обуславливающие урожайность [1].

По цвету, его оттенку и историографическому анализу по происхождению из определенной местности можно предположить вариативность возможного сырья для крашения с последующим физико-химическим анализом (хроматографическим, спектральным и микоскопии). Однако выцветание, как правило, связано с разрушением, хотя бы частичным, молекулы пигмента в результате окислительной деструкции под действием УФ-излучения.

Основной подход заключается в тонировании дублирующих материалов, служащими либо подложкой, либо покрывалом для оригинальной ткани исторического художественного текстиля [2].

Цветоподбор осуществляется поэтапно:

1. Определение класса красителя для текстильного материала. Отправными точками служат цвет и возможный набор предполагаемых исторических красителей природного происхождения, а также природа дублирующего текстильного материала (натуральный шелк, синтетическое капроновое или полиэфирное волокно и пр.).

2. Далее определяется возможность крашения смесью красителей: последовательность, возможность отсутствия взаимодействия между красителями в случае, если они из разных классов.

3. С применением специальных программ осуществляется цветоподгонка и поиск оптимальной рецептуры для получения необходимого цвета.

Авторами данной работы предложено использовать для тонирования дублирующих льняных тканей смеси природного красителя растительного происхождения с синтетическим из класса прямых.

В предложенных условиях необходим также поиск так называемой протравы – соли металла, способствующей упрочнению и фиксации природного красителя на волокне. Однако протрава очень сильно влияет на конечный цвет получаемой окраски. Чтобы изучить влияние протравных агентов на процессы крашения исследованы соли d-металлов, находящихся в четвертом периоде периодической таблицы Д.И. Менделеева: VOSO_4 , MnSO_4 , FeSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , ZnCl_2 ; соль p-металла – AlCl_3 и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; кроме того, поскольку зачастую вода для крашения бывает жесткой, т.е. содержит ионы s-металлов: Ca^{+2} и Mg^{+2} , то были взяты и хлориды этих металлов.

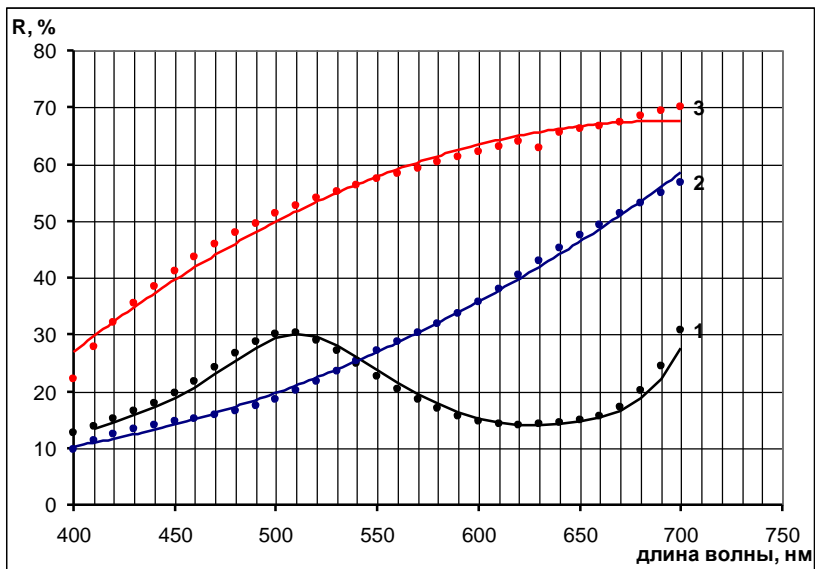
Выбор источника природных красителей был сделан из соображения доступности сырья и прочности получаемой окраски. Взято высушенное сырье различных растений: кора дуба, ели, плоды аронии и боярышника, листья вишни, трава хрена и шалфея. Наиболее глубокие и прочные окраски получены при крашении экстрактами: дуба, ели, аронии, вишни и шалфея. Однако с точки зрения доступности сырья из перечисленных растений выбраны дуб и шалфей.

Крашение в присутствии различной протравы показало, что наибольшее влияние на изменение окрашиваемости оказывают ионы Fe^{+2} , Cu^{+2} и VO^{+2} (коэффициент Гуревича-Кубелки-Мунка возрастает с 1-2 единиц до 5-8), одновременно происходит и изменение цвета что позволяет предположить образование комплексов металл-пигмент природного красителя.

В качестве синтетического прямого красителя взят прямой зеленый светопрочный, имеющий спектральные экстремумы, перекрывающие области, соответствующие экстрактам дуба и шалфея (см. рисунок). Смесь прямого зеленого светопрочного с экстрактом дуба или шалфея выявляет все экстремумы – 510 и 620 нм.

Крашение смесью красителей в присутствии протравы (солей алюминия и марганца, как наименее влияющих на конечный цвет) показало, что происходит углубление результирующего цвета в 2-2,5 раза.

Наибольшую интенсивность окраски обеспечивает увеличение модуля содержания синтетического красителя. В целом, можно отметить совместимость растительного природного красителя с прямым красителем. Изучение трендовых зависимостей (полиномиального характера второго порядка) окрашиваемости от модульного соотношения в смеси красителей показывает, что с возрастанием содержания прямого зеленого светопрочного происходит монотонное увеличение интенсивности конечной окраски.



1 – прямой зеленый светопрочный (0,5% от массы волокна),
 2 – экстракт коры дуба (60 г/л), 3 – экстракт шалфея (60 г/л)

Рис. Спектры отражения синтетического и природного красителей

Список литературы

1. Калинин Ю.А., Вашурина И.Ю. Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях – реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производства текстильных материалов // Российский химический журнал. 2002. №1. С.77-87.
2. Семечкина Е.В. Реставрация тканей. Крашение текстильных материалов. Методические рекомендации. М.: ВХНРЦ. 1990.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ ПРИ СИНТЕЗЕ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Даниленко М.В.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: marydanv@mail.ru

Ключевые слова: наноматериалы, наночастицы платины, гомогенная нуклеация, хемосорбция СО, размерный эффект

В последние годы наблюдается значительный прогресс в области жидкофазных методов синтеза наночастиц металлов разнообразной формы и размеров. Популярность подобных исследований обусловлена уникальными свойствами наноматериалов, зачастую отсутствующих у их объемных аналогов. Широкий спектр функциональных характеристик позволяет использовать наноразмерные металлы в различных областях науки и техники. Так, например, наночастицы платины, обладающие повышенной реакционной способностью, активно применяются в устройствах химического синтеза и преобразования энергии [1].

Известно, что свойства наноструктурных материалов в значительной степени зависят от размера и формы частиц. Это особенно важно в катализе, где увеличение активности и селективности катализатора может быть вызвано изменением количества активных центров вследствие модификации поверхности [1]. При этом регулирование размера и структурных особенностей наночастиц происходит на этапе синтеза материалов. Оптимизация получения наноструктур достигается с помощью понимания условий и механизмов зародышеобразования, и последующей агрегации частиц. Понимание кинетики фазообразования позволяет контролировать траекторию роста наноматериалов. Все это обуславливает высокий интерес к изучению механизмов нуклеации и роста наночастиц платины.

Известно, что в процессе гомогенной нуклеации первоначально происходит формирование зародыша новой фазы, который обладает высокоэнергетической поверхностью и стремится уменьшить удельную поверхностную энергию [2]. Один из способов её понижения связан с взаимодействием кластеров с поверхностно-активными веществами (ПАВ), которые вводятся или самопроизвольно образуются в реакционной среде. Такое взаимодействие тормозит процесс роста, не оказывая при этом влияния на скорость образования новых зародышей, что может способствовать получению высокодисперсной системы [2]. Ранее было установлено [3], что монооксид углерода может выступать в роли ПАВ за счет хемосорбции молекул СО на поверхности растущих ядер платины. Это

позволяет замедлить рост наночастиц и затрудняет их последующую агрегацию.

Цель настоящего исследования состояла в изучении поведения жидкофазных систем, в которых протекало химическое восстановление Pt(IV), при изменении внешних контролируемых параметров, а также в выявлении оптимального метода синтеза наночастиц с регулируемыми структурными характеристиками.

После нанесения наночастиц платины, сформированных с использованием различных методов синтеза [3], на поверхность частиц дисперсного углеродного носителя в рамках настоящей работы был получен и исследован ряд Pt/C материалов. Кроме того, было изучено влияние на процессы нуклеации и роста наноструктур температуры реакции, состава жидкой фазы и содержания ПАВ, в качестве которого выступал монооксид углерода. На основе сравнения структурных характеристик Pt/C материалов (массовая доля платины, средний размер кристаллитов по данным РФА, площадь электрохимически активной поверхности), а также визуального анализа изменения характерных состояний системы, в процессе синтеза было установлено, что атмосфера CO оказывает влияние не только на размер полученных наночастиц, но и на продолжительность индукционного периода, стадий нуклеации/роста наночастиц. Также было выявлено многофакторное влияние температурного режима на скорость образования наноструктур.

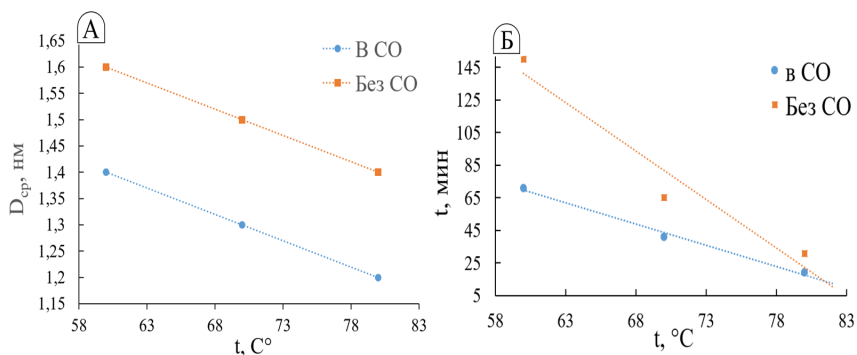


Рис. Влияние температурного режима и состава атмосферы в условиях формальдегидного метода синтеза на: А – средний размер кристаллитов Pt/C образцов, Б – момент начала фазообразования.

Показано, что средний размер кристаллитов уменьшается в случае проведения синтеза в атмосфере CO и при повышении температуры (рис.

А). Кроме того, установлено, что момент начала зародышеобразования платины в условиях формальдегидного метода синтеза наступает раньше в присутствии монооксида углерода (рис. Б). При этом длительность индукционного периода также зависит от температуры – момент фазообразования достигается быстрее при увеличении температурного режима. Также обнаружено, что увеличение температуры практически не оказывает влияние на продолжительность процесса нуклеации и роста частиц в присутствии молекул СО, но при проведении синтеза в стандартной атмосфере наблюдается уменьшение данного временного интервала.

Основываясь на понимании механизма и кинетики фазообразования в различных условиях, по результатам настоящего исследования был определен набор и диапазон значений параметров жидкофазного синтеза, позволяющих регулировать размер наночастиц платины в получаемых Pt/C катализаторах.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю НИР д.х.н., проф. В.Е. Гутерману за помощь на всех этапах выполнения исследования.

Список литературы

1. Hou, J., Yang, M., Ke, C., Wei, G., Priest, C., Qiao, Z. Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: from catalyst design to electrode structure optimization // *EnergyChem*. 2020. V.2. I.1. 100023.
2. Thanh, N. T. K., Maclean, N., Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution // *Chemical Reviews*. 2014. V. 114. I.15. P. 7610–7630.
3. Alekseenko, A. A., Ashihina, E. A., Shpanko, S. P., Volochaev, V. A., Safronenko, O. I., Guterma, V. E. Application of CO atmosphere in the liquid phase synthesis as a universal way to control the microstructure and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 226. P. 608–615.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ЦИНКА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Егорова М.А., Шабельская Н.П.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,*

e-mail: m.zadoenko@mail.ru

Ключевые слова: феррит цинка, фотокаталитическое разложение красителя, очистка водных растворов

Оксидные соединения переходных металлов являются объектом интенсивного изучения благодаря удачному сочетанию ряда важных технических свойств. Феррит цинка находит широкое применение в качестве магнитомягкого материала [1, 2] для защиты от микроволнового [3] и γ -излучения [4], датчика этиленгликоля [5], катализатора ряда промышленно значимых процессов [6]. Широко обсуждаемым в научной литературе является установленное для феррита цинка явление фотокаталитической активности [7]. Несмотря на относительную изученность соединений в системе Zn-Fe-O, не до конца остается выясненным механизм формирования структуры материалов. Целью исследования являлось изучение механизма синтеза феррита цинка с применением ряда технологических приемов, их морфологических особенностей и каталитической активности в процессе окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода.

Для приготовления $ZnFe_2O_4$ использовали растворы $Zn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$. Исходными материалами для приготовления растворов служили нитраты цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и железа (III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с квалификацией «хч», раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ 25% (масс.), лимонная кислота $C_6H_8O_7$, карбамид.

Синтез материалов проводили по методике, подробно описанной в работе [8]. В реакционный сосуд отмеряли растворы: 10 мл $Zn(NO_3)_2$, 20 мл $Fe(NO_3)_3$, при интенсивном перемешивании добавили 6 мл NH_3 , 15 г лимонной кислоты (образец 1), карбамида (образец 2), растворенных в 10 мл дистиллированной воды.

Наблюдали образование суспензии бурого цвета. Смесь нагревали до разложения органических составляющих. Реакция протекала интенсивно, с большим выделением теплоты. Получали материал темного цвета (рис. 1, а), который характеризуется наличием пористой структуры (в качестве примера на рис. 1, б приведена микрофотография образца 1).

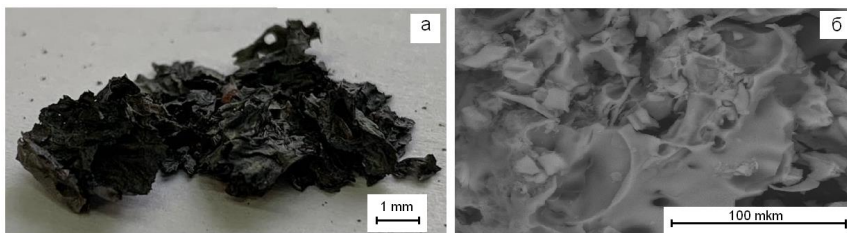


Рис. 1 Микрофотография образца феррита цинка

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2), образцы представляют собой феррит цинка в кубической модификации шпинели $ZnFe_2O_4$ (PDF Number 010-74-2397).

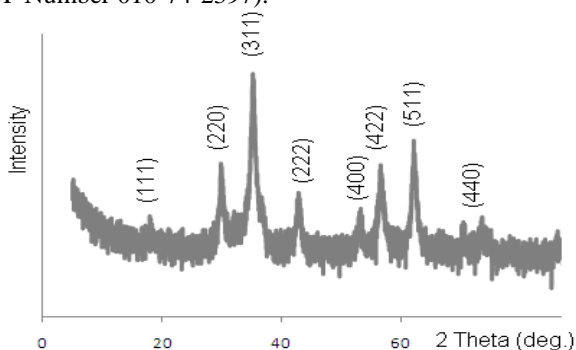


Рис. 2. Рентгенограмма образца $ZnFe_2O_4$

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на примере реакции разложения органического красителя, в качестве которого использовали метиловый оранжевый. Для проведения процесса использовали 0.01 г синтезированного каталитически активного материала, растворы: метиловый оранжевый (с концентрацией 0,05 г/л), серной кислоты (для создания кислой среды, с концентрацией 0,5 моль/л). В качестве окислителя использовали H_2O_2 (с концентрацией 3%). В качестве источника света использовали 100 W галогенную лампу JC (Camelion, Camelion International Ltd, China). Расстояние от источника света до поверхности реакционной системы составляло 50 мм. Перед началом эксперимента реакционную систему тщательно перемешивали, изолируя от света, в течение 0,5 ч для достижения равновесия адсорбции/десорбции.

В результате проведенного исследования установлена высокая каталитическая активность материалов: полное удаление органического

красителя из раствора наблюдали: в присутствии образца 1 – через 210 минут, образца 2 – через 90 минут.

Таким образом, синтезированные образцы феррита цинка могут представлять интерес в качестве каталитически активных материалов для очистки водных растворов от органических красителей.

Список литературы

1. Zviagin V., Grundmann M., Schmidt-Grund R. Impact of Defects on Magnetic Properties of Spinel Zinc Ferrite Thin Films // *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. 2020. No 1900630.

2. Popkov V.I., Tolstoy V.P., Semenov V.G. Synthesis of phase-pure superparamagnetic nanoparticles of $ZnFe_2O_4$ via thermal decomposition of zinc-iron layered double hydroxysulphate // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 813. No 152179.

3. Abbas Q., Murtaza G., Muhammad N., Ishfaq M., Iqbal H.M.T., Asad A., Ashraf G.A., Iqbal M.Z. Structural, dielectric and magnetic properties of ($ZnFe_2O_4$ /Polystyrene) nanocomposites synthesized by micro-emulsion technique // *Ceramics International*. 2020. V. 46 (5). P. 5920-5928.

4. Ramadan M., Amin M.S., Sayed M.A. Superior physico-mechanical, fire resistivity, morphological characteristics and gamma radiation shielding of hardened OPC pastes incorporating $ZnFe_2O_4$ spinel nanoparticles // *Construction and Building Materials*. 2020. V. 234. No 117807.

5. Yang H.R., Bai X.J., Hao P., Tian J., Bo Y.Y., Wang X.Z., Liu H. A simple gas sensor based on zinc ferrite hollow spheres: Highly sensitivity, excellent selectivity and long-term stability // *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2019. V. 280. P. 34-40.

6. Wang W.R., Guo S.S., Zhang D.X., Yang Z. One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/zinc ferrite nanohybrids and its catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2019. V. 23. P. 133-140.

7. Israr M., Iqbal J., Arshad A., Aisida S.O., Ahmad I. A unique $ZnFe_2O_4$ /graphene nanoplatelets nanocomposite for electrochemical energy storage and efficient visible light driven catalysis for the degradation of organic noxious in wastewater // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020. V. 140. No 109333.

8. Шабельская Н.П., Медведев Р.П., Волошина Е.Н., Васильева Е.В., Яковенко Е.А., Яценко А.Н., Яковенко А.А. Изучение процессов образования наноразмерных феррита и хромита цинка и их каталитические свойства // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2019. № 3 (203). С. 57-64.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГИБРИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ЗИМНЕГО И АРКТИЧЕСКОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

Зубков И.Н., Папета О.П., Хлиян Г.Т., Шилов М.А., Яковенко Р.Е.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: 71650021.qwe@mail.ru

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, синтез-газ, полифункциональный катализатор.

Потребность в арктическом дизельном топливе (АДТ) в России постоянно растет, но объемы его производства реализованы менее чем наполовину [1]. В настоящее время АДТ производят из нефтяного сырья. Производства АДТ удалены от мест их потребления, что удорожает его стоимость. АДТ может быть получено из попутного нефтяного газа по технологии GTL – технологии переработки газа в синтетическое топливо.

Данная технология может быть рентабельна при наличии дешевого сырья, например, попутного нефтяного газа, значительная часть которого в настоящее время сжигается. Технология включает три стадии: получение синтез-газа, синтез углеводородов, гидрооблагораживание продуктов синтеза. Последние две стадии можно объединить в одном реакторе за счет применения гибридных катализаторов. В НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» разработан такой катализатор, позволяющий осуществить из синтез-газа получение зимнего и АДТ, соответствующих требованиям, предъявляемыми действующими стандартами [2, 3]. Однако, в настоящее время промышленного производства катализаторов синтеза УВ в России нет. Поэтому **цель работы** заключается в разработке технологии гибридного катализатора синтеза зимнего и АДТ.

Методики приготовления катализатора, исследования физико-химических и каталитических характеристик представлены в работе [2]. Первым этапом в разработке технологии гибридного катализатора является определение оптимального технологического режима, в частности температуры прокаливания. В настоящей работе представлены исследования влияния температуры прокаливания на активность и селективность гибридного катализатора.

Катализаторы были прокалены при температурах 350 °С, 400 °С и 550 °С. Результаты исследований активности и селективности катализаторов представлены в таблице 1. Все катализаторы активны в синтезе жидких УВ из СО и Н₂. Наибольшая конверсия СО (75,6 %), производительность по УВ С₅₊ (107,1 кг/(м³_{кат.}·ч)), селективность по УВ С₅₊ (67,1 %) достигаются при конечной температуре термообработки 400 °С.

Для данного образца катализатора также характерны наименьшие селективности образования УВ C₁-C₄ и CO₂.

Таблица 1. Данные каталитической активности гибридных катализаторов (ОСГ=1000 ч⁻¹, P=2 МПа, t=240 °С, H₂/CO=2).

Температура прокаливания, °С	Конверсия CO, %	Селективность, %				Производительность по углеводородам C ₅₊ , кг/(м ³ _{кат.} ·ч)
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	
350	68,7	25,1	14,7	58,3	1,9	83,8
400	75,6	18,7	11,9	67,1	2,3	107,1
550	73,4	26,3	14,2	57,1	2,4	87,6

Полученные продукты синтеза подвергали фракционированию при атмосферном давлении, выделяя бензиновую (н.к.-180 °С) и дизельную (180-к.к) фракции. Фракционный состав продуктов и низкотемпературные свойства дизельной фракции представлены в таблице 2.

Таблица 2. Фракционный состав продуктов и низкотемпературные свойства дизельной фракции, полученных на композитных катализаторах.

Образец	Фракционный состав углеводородов C ₅₊ , % мас.			t _п , °С	t _{пт} , °С
	н.к.-180 °С	180-к.к. °С	кубовый остаток (к.к.)		
1	45,8	47,9	6,3	-6,7	-18,0
2	58,2	35,1	6,7 (t>330)	-12,8	-21,0
3	45,8	41,2	13,0 (t>280)	-16,2	-27,0

t_п, °С – температура помутнения; t_{пт}, °С – температура потери текучести.

Наилучшие низкотемпературные показатели достигнуты на образце катализатора, прокаленном при температуре 550 °С. При этом температура помутнения и потери текучести составляют минус 16,2 и минус 27,0 °С соответственно. По-видимому, это связано с наименьшей температурой конца кипения дизельной фракции.

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что наилучшие показатели каталитической активности достигаются при конечной температуре термообработки 400 °С.

Вторым этапом в разработке технологии гибридного катализатора является изготовление укрупненной лабораторной партии катализатора объемом 1 дм³. В таблице 3 приведены физико-химические свойства укрупненной партии гибридного катализатора.

Таблица 3. Физико-химические свойства укрупненной партии полифункционального катализатора.

Размер частиц, нм				с(Сo), %	Кислотность, мкмоль/г	S _{уд} , м ² /г
d(Co ₃ O ₄)*	d(Co ⁰)*	d(Co ⁰)**	d(Co ⁰ ***)			
10,7	8,0	5,1	8±2	7,5	480	246

* – по результатам РФА; ** – по результатам ТПД H₂; *** – по результатам ПЭМ

По данным ПЭМ и РФА размер частиц кобальта составляет 8 нм, содержание кобальта составляет 7,5 % масс.

Результаты исследования каталитической активности укрупненной лабораторной партии гибридного катализатора представлены в таблице 4.

Таблица 4. Данные каталитической активности гибридного катализатора (ОСГ=1000 ч⁻¹, P=2 МПа, t=240 °С, H₂/CO=2).

Конверсия CO, %	Селективность, %				Производительность по углеводородам C ₅₊ , кг/(м ³ _{кат.} ·ч)
	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	
77	18,5	11,8	67,3	2,4	108

Таким образом, по своим физико-химическим и каталитическим свойствам укрупненная партия полифункционального катализатора соответствует ранее приготовленным лабораторным образцам катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-364.2019.3 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Список литературы

1. Камешков А.В., Гайле А.А. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами (обзор) // Известия СПбГТИ (ТУ). 2015. №29. С. 49–60.
2. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Сулима С.И., Зубков И.Н., Некроенко С.В., Митченко С.А. Получение низкосаляствующего дизельного топлива на композитном кобальтсодержащем катализаторе // Нефтехимия. 2017. Т. 57. №6. С. 809–812.
3. Меркин А.А., Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б. Получение арктического дизельного топлива из попутного нефтяного газа // Деловой журнал NEFTEGAZ.RU. 2017. №11. С. 62–66.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ЦЕОЛИТА НА ОДНОСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА CO-SiO₂/ЦЕОЛИТ/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

Зубков И.Н., Папета О.П. Хлиян Г.Т., Шилов М.А., Яковенко Р.Е.
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: 71650021.qwe@mail.ru*

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, синтез-газ, гибридный катализатор, цеолит, состав продуктов.

Синтетические углеводороды, получаемые из смеси СО и Н₂ методом Фишера-Тропша, являются одними из основных источников получения высококачественных моторных топлив, смазочных материалов и церезинов [1, 2]. В присутствии кобальтовых катализаторов на носителях SiO₂, Al₂O₃ и TiO₂ образуется смесь углеводородов, состоящая в основном из n-парафинов. Для получения из них топливных фракций углеводородов их подвергают дальнейшей переработке – гидрооблагораживанию. Актуальной задачей современных исследований является сокращение технологической схемы благодаря однореакторному получению фракций углеводородов требуемого группового и фракционного составов. Сочетание активных центров синтеза углеводородов и их гидрооблагораживания позволит осуществить однореакторный синтез продуктов необходимого состава на выходе из реактора Фишера-Тропша [3, 4]. В НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» разработан гибридный катализатор однореакторного получения синтетических жидких фракций углеводородов топливного назначения [5, 6]. Он представляет собой композит, полученный смешением порошков Co-Al₂O₃/SiO₂ (35 % масс.), цеолита ZSM-5 (30 % масс.) и связующего (35 % масс., Sasol TH 80). Однако, состав образующихся продуктов будет определяться относительными скоростями реакций на кислотных и металлических центрах гибридного катализатора. Поэтому **цель работы** заключается в исследовании влияния типа цеолита на основные физико-химические и каталитические характеристики однореакторного получения синтетических жидких углеводородов.

Для изучения влияния типа цеолита на совмещенный процесс получения углеводородов было приготовлено 5 образцов гибридных катализаторов. В работе были использованы следующие цеолиты: ZSM-5 (производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» и компании «Zeolyst International»), SAPO-11, Beta и MOR также производства «Zeolyst International». Методики приготовления катализатора, исследования физико-химических и каталитических

характеристик представлены в работах [5, 6]. Состав и физико-химические свойства представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав и физико-химические свойства гибридных катализаторов

Образец	Содержание компонентов, % масс.			Размер частиц, нм		D, %	
	Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Цеолит/содержание	Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Co ⁰		
1	35,0	ZSM-5 (40)	30,0	35,0	14,5	10,8	8,9
2		ZSM-5 (307)			17,6	13,2	7,3
3		SAPO-11			15,2	11,4	8,4
4		Beta			14,7	11,0	8,7
5		MOR			15,1	11,3	8,5

Примечание: % масс.; D, % – дисперсность металлического кобальта (Co⁰)

Размер кристаллитов кобальта, рассчитанный по уравнению Шеррера, для всех катализаторов составляет 10,8-13,2 нм. Дисперсность кобальта изменяется в интервале 7,3-8,9 %.

Все дифрактограммы (рис. 1а) катализаторов обладают рефлексами дифракции оксида кобальта Co₃O₄ в интервале углов 2θ ≈ 18°-68°. В структуре катализаторов установлена фаза оксида алюминия (2θ ≈ 47°-70°), образующаяся в результате разложения бемита. Также в структуре катализаторов обнаружены рефлексы, относящиеся к фазам используемых цеолитов.

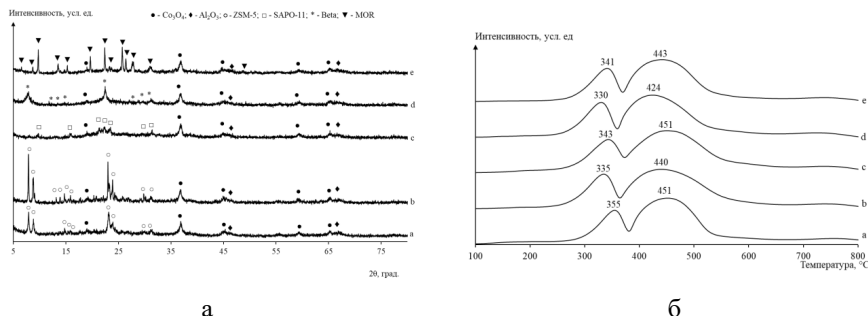


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и спектры ТПВ H₂ (б) гибридных катализаторов: а – образец 1; б – образец 2; с – образец 3; д – образец 4; е – образец 5.

Спектры ТПВ H₂ для всех образцов имеют однотипный характер, по-видимому, обусловленный использованием одинаковой составляющей синтеза углеводов (Co-Al₂O₃/SiO₂) во всех катализаторах.

Результаты каталитических испытаний гибридных катализаторов представлены в таблице 2. Все исследуемые катализаторы активны в синтезе УВ из СО и Н₂ при заданных технологических параметрах. Максимальная степень конверсии СО достигнута на 3-ем образце катализатора (85,1 %), минимальная – на 1 образце катализатора (75,6 %).

Таблица 2. Данные каталитической активности гибридных катализаторов (ОСГ=1000 ч⁻¹, P=2 МПа, t=240 °С, Н₂/СО=2).

Образец	Конверсия СО, %	Селективность, %				Производительность по углеводородам С ₅₊ , кг/(м ³ _{кат.} ·ч)
		СН ₄	С ₂ -С ₄	С ₅₊	СО ₂	
1	75,6	18,7	11,9	67,1	2,3	107,1
2	84,1	19,1	6,9	70,2	3,8	131,4
3	85,1	18,9	9,5	67,5	4,1	121,5
4	81,7	16,0	8,2	73,2	2,6	135,6
5	78,3	18,3	8,7	70,2	2,8	117,4

Максимальные показатели производительности по углеводородам С₅₊ характерны для образцов 2 и 4. Близкие значения производительности по целевой фракции углеводородов, несмотря на различные значения конверсии СО, получены в результате отличающихся селективностей образования конденсированных углеводородов. Селективность образования метана для всех катализаторов изменяется в пределах 16,0-19,1 %. При этом минимальные значения доли образующихся газообразных углеводородов С₂-С₄ характерно для 2-го катализатора, максимальные – 1-го образца катализатора. Наибольшие показатели в селективности образования конденсированных продуктов получены на 4-ом катализаторе, а наименьшие – на 1-ом катализаторе и составляют 73,2 % и 67,1 % соответственно. При этом селективность образования СО₂ изменяется в пределах 2,3-4,1 %.

Анализ компонентного состава жидкофазных продуктов синтеза показал, что углеводороды С₅₊ состоят, в основном, из бензиновой (С₅-С₁₀) и дизельной фракций (С₁₁-С₁₈). Содержание светлых дистиллятов в синтетической нефти находится на уровне 82-93 %.

В продуктах синтеза для всех образцов катализаторов, присутствуют углеводороды С₅-С₃₀. Для катализатора 1 характерно наибольшее содержание углеводородов бензиновой и дизельной фракций углеводородов в полученных продуктах синтеза. При этом для этого же образца катализатора наблюдается наименьшее содержание углеводородов С₁₉₊ (6,91 %). Анализ группового состава продуктов синтеза на образце 1 показывает, что доля вторичных реакций, протекающих на кислотных центрах цеолита, довольно высокая. Наблюдается значительное

содержание разветвленных парафинов, а также олефинов, преимущественно разветвленных.

Таким образом, в качестве компонента гибридного катализатора для однореакторного получения высококачественных моторных топлив (синтетического бензинового и дизельного топлива) перспективно использование цеолита ZSM-5 производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов».

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-364.2019.3 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Список литературы

1. Tso W.W., Niziolek A.M., Onel O., Demirhan C.D., Floudas C.A., Pistikopoulos E.N. Enhancing Natural Gas-to-Liquids (GTL) Processes Through Chemical Looping for Syngas Production: Process Synthesis and Global Optimization // *Computers & Chemical Engineering*. 2018. V.113. P. 222–239.
2. Fu T., Chang J., Shao J., Li Z. Fabrication of a nano-sized ZSM-5 zeolite with intercrystalline mesopores for conversion of methanol to gasoline // *Journal of Energy Chemistry*. 2017. V.107. P. 139–146.
3. Flores C., Batalha N., Ordonsky V.V., Zholobenko V.L., Baaziz W., Marcilio N.R., Khodakov A.Y. Direct Production of Iso-Paraffins from Syngas over Hierarchical Cobalt-ZSM-5 Nanocomposites Synthesized using Carbon Nanotubes as Sacrificial Templates // *ChemCatChem*. 2018. V.10. P. 2291–2299.
4. Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer-Tropsch synthesis // *Reviews in Chemical Engineering*. 2018. In press.
5. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Некроенко С.В., Савостьянов А.П. Влияние типа кобальтсодержащего компонента композиционного катализатора на процесс одностадийного синтеза жидких углеводородов из СО и Н₂ // *Катализ в промышленности*. 2019. Т. 19. №3. С. 178–186.
6. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Непомнящих Е.В., Савостьянов А.П. Влияние состава синтез-газа на совмещенный процесс синтеза и гидрооблагораживания углеводородов из СО и Н₂ // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. №2. С. 235–244.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ТИПА 2-2-2 С ПОРИСТЫМ СРЕДНИМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ ЦТС-Р И ЦТС-36

Ипполитова Т.В., Толстунов М.И.

¹*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,*

e-mail: miftol@yandex.ru

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, керамика, твёрдые растворы.

Твёрдые растворы на основе цирконата и титанатов свинца (ЦТС) благодаря своим высоким электрофизическим параметрам широко применяются в современных электронных технологиях, в частности в качестве электроакустических преобразователей [1].

Требования, предъявляемые к материалам-излучателям и материалам приемных устройств различны. Нами предпринята попытка соединить материалы воедино.

В качестве исходных компонентов использовались материалы ЦТС-Р (НКТБ "Пьезоприбор"), ЦТС-36 (НКТБ "Пьезоприбор") и в качестве порообразователя $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ч.д.а.). На первом этапе происходила перешихтовка ЦТС-Р (СФ-1) в среде этилового спирта и перешихтовка ЦТС-36 (СФ-2) в среде этилового спирта с добавлением рассчитанного количества оксалата аммония. Длительность перешихтовки 30 минут в шаровой мельнице. После перешихтовки и грануляции сегнетофаз происходило послойное укладывание порошков цилиндрическую прессформу согласно в соответствии со схемой: СФ1/СФ2 +X%ПО/СФ1. Расчет масс проводился таким образом, чтобы толщина каждого участка была одинаковой. Спекание производили при температуре 1170°C, продолжительностью 2 часа.

На получившиеся цилиндрические керамические образцы наносились электроды методом вжигания серебряной пасты. Поляризация производилась при комнатной температуре напряженностью поля 1000-1500В/мм в импульсном режиме. Время поляризации 20 секунд. Измерение электрофизических параметров проводилось на приборе Цензурка-МА2 (НКТБ "Пьезоприбор") и d_{33} meter (APC International, Ltd, США) Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA.

После спекания средний слой становится пористым, что видно на рисунке 1, таким образом получившийся материал является композиционным со средним пористым слоем и его можно отнести к типу 2-2-2 или 2-2(3-0)-2.

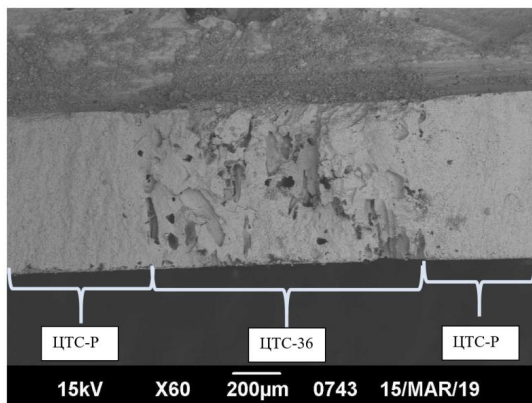


Рис. 1. Фотография микроструктуры скота образца с пористым средним слоем (пористость составляет 10%).

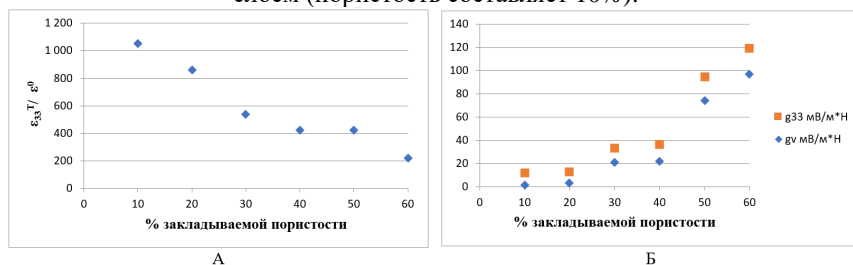


Рис. 2. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости (А) пьезочувствительности (Б) от пористости среднего слоя.

Диэлектрическая проницаемость (рис.2А) убывает по мере увеличения пористости среднего слоя. Пьезочувствительность растет по мере увеличения пористости (рис. 2Б). Похожий результат наблюдается для пористой керамики [2].

Список литературы

1. Xu Y. Ferroelectric materials and their applications // North-Holland, Elsevier. 2013. 406 p.
2. Свирская С. Н., Нестеров А. А. Временная и прочностная стабильность керамических пьезокомпозигов типа 3: 3 и 3: 0 // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 9. С. 19-21.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНОТИОАЦЕТАМИДА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА ПОКАЗАТЕЛИ КРОВИ КРЫС С СОЧЕТАННЫМ ПАРАЦЕТАМОЛЬНО-АЛКОГОЛЬНЫМ ПОРАЖЕНИЕМ ПЕЧЕНИ

Кривоколыско Б.С.¹, Бибик Е.Ю.¹, Доценко В.В.², Фролов К.А.^{1,3},
Кривоколыско С.Г.^{1,3}

¹*Луганский государственный медицинский университет
им. Святителя Луки, Луганск,*

²*Кубанский государственный университет, Краснодар,*

³*Луганский национальный университет им. Владимира Даля, НИЛ
«Химэкс», Луганск,
e-mail: ksg-group-lugansk@mail.ru*

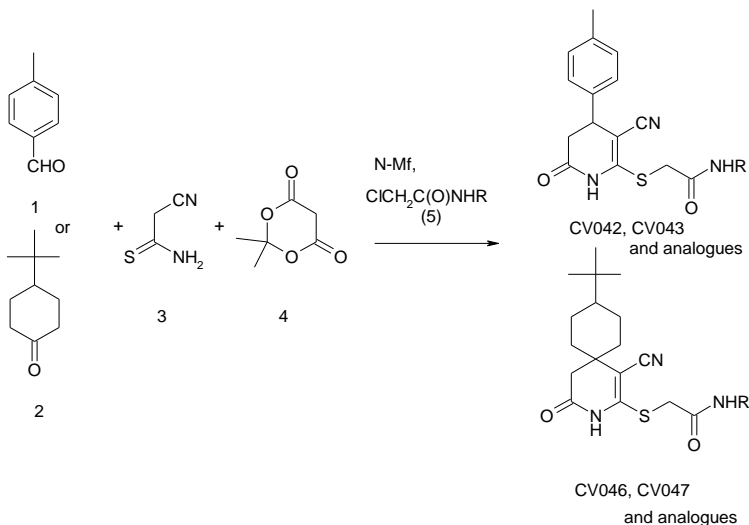
Ключевые слова: цианотиоацетамид, тетрагидропиридоны, 1,4-дигидропиридины, парацетамольно-алкогольное поражение печени.

Острые токсические поражения печени в настоящее время имеют очень высокую распространенность и смертность в мире. Отравления гепатотоксическими ядами в быту и на производстве, применение препаратов различных фармацевтических групп могут приводить к развитию печеночной недостаточности. В связи с этим разработка и внедрение новых высокоэффективных и безопасных препаратов с гепатопротекторной активностью являются важной и своевременной задачей современной науки [1].

С помощью виртуального биоскрининга с использованием программы «*Swiss Target Prediction*» [2, 3] из 250 новых образцов синтезированных производных цианотиоацетамида основными объектами исследования были выбраны образцы под лабораторными шифрами **CV042**, **CV043**, **CV046**, **CV047**, **CV080**, **CV146**, которые показали потенциальную гепатопротекторную активность.

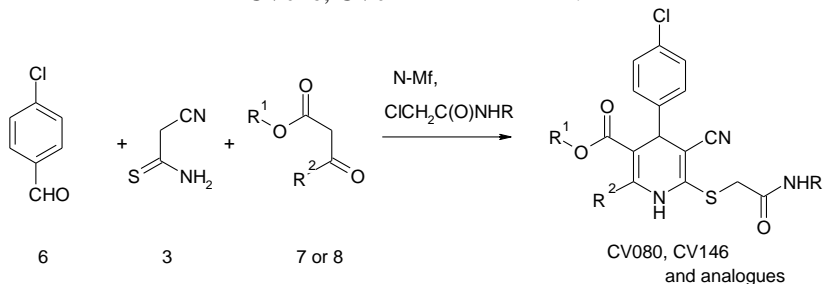
Производные тетрагидропиридонов **CV042**, **CV043**, **CV046**, **CV047** и их аналоги были получены в результате *one-pot* взаимодействия 4-метилбензальдегида **1** или 4-*трет*-бутилциклогексанона **2** с цианотиоацетамидом **3** и кислотой Мелдрума **4** при кипячении в этаноле в присутствии N-метилморфолина с последующей обработкой реакционной массы соответствующим алкилхлоридом (**5**) (схема 1).

Из 4-хлорбензальдегида **6**, тиоамида **3**, этилбензоилацетата **7** или бензилацетоацетата **8**, N-метилморфолина и алкилхлорида **5** при 25 °С и перемешивании в этаноле были получены замещенные 1,4-дигидропиридины **CV080**, **CV146** и их аналоги (схема 2).



$\text{R} = \text{H, Alk, Ar, Het}$. **CV042** ($\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$); **CV043** ($\text{R} = 3\text{-ClC}_6\text{H}_4$);
CV046 ($\text{R} = 2\text{-EtC}_6\text{H}_4$); **CV047** ($\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$).

Схема 1. Синтез замещенных тетрагидропиридонов **CV042**, **CV043**,
CV046, **CV047** и их аналогов.



$\text{R} = \text{H, Ar, Het}$; **7**: $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$; **8**: $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$, $\text{R}^2 = \text{Me}$.

CV080 ($\text{R} = 3\text{-Cl-4-MeC}_6\text{H}_3$, $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$); **CV146** ($\text{R} = 3,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$,
 $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$, $\text{R}^2 = \text{Me}$).

Схема 2. Синтез замещенных 1,4-дигидропиридинов **CV080**, **CV146** и
их аналогов.

В качестве экспериментальной модели острого сочетанного поражения парацетамольно-алкогольного поражения печени был использован патологический процесс, который развивается у животных после двухнедельного энтерального приема 1 мл 40⁰ этанола и парацетамола в дозе 500 мг/кг однократно в сутки [4].

Перед началом эксперимента 56 лабораторных белых беспородных крыс массой 150-180 г, прошедших карантин, были распределены на семь групп: первая - интактная (крысы без патологии), вторая - контрольная (животные с сочетанным парацетамольно-алкогольным поражением печени), третья группа сравнения (получали тиотриазолин в дозе 50 мг/кг через желудочный зонд ежедневно с четвертых по четырнадцатые сутки моделирования острого поражения печени). Крысы опытных групп (с четвертой по седьмую) получали с лечебной целью внутривенно ежедневно образцы исследуемых производных пиридина в дозе 5 мг/кг. За животными всех групп осуществлялся визуальный мониторинг поведенческой активности, аппетита, жажды, состояния шерстяного покрова. После окончания эксперимента на пятнадцатые сутки был произведен забор крови из бедренной вены. Стандартными методиками на спектрофотометре «SOLAR PM 2111» определяли уровень билирубина, аланинаминотрансферазы (АЛТ), аспартатаминотрансферазы (АСТ) и тимоловую пробу (таблица).

При огранолептическом визуальном осмотре слизистой желудка и висцеральной поверхности печени, органов детоксикации крыс всех опытных групп, установлено, что их поверхности, окраска, однородность структуры не отличались от таковых у крыс группы сравнения и интактных животных. По показателям абсолютной и относительной массы эти органы не имели достоверных отличий с таковым у интактных крыс.

Все изучаемые производные цианотиоацетамида были способны предотвратить появление отчетливо-выраженных структурно-функциональных изменений на слизистой оболочке желудка, подвергшихся хроническому сочетанному парацетамольно-алкогольному поражению печени.

Таким образом, полученные экспериментальные данные для изучаемых производных цианотиоацетамида на модели сочетанного парацетамольно-алкогольного поражения печени показали высокую гепатопротекторную и детоксицирующую активность у трех соединений: спиросочлененных тетрагидропиридонов **CV046**, **CV047** и 1,4-дигидропиридина **CV146**. Их можно рассматривать перспективными в плане последующих доклинических исследований соединений для поиска новых средств для фармакокоррекции острых токсических поражений печени.

Таблица 1. Показатели биохимического анализа крови крыс с сочетанным парацетамольно-алкогольным поражением печени на фоне фармакокоррекции новыми производными цианотиоацетамида ($M \pm m$, $n=6-8$)

Группа животных	Билирубин (мкмоль/л)	АЛТ (ммоль/лч)	АСТ (ммоль/лч)	Тимоловая проба, ед
Интактная	1,254±0,38585	2,733±1,00603	1,760±0,83282	0,388±0,096212
Контрольная	2,577±0,29629 *	3,601±0,19148	2,371±0,23307	0,778±0,33781 *
Сравнения (тиотриазолин)	1,588±0,43586 **	2,123±0,57589 **	1,230±0,51043 **	0,377±0,14716 **
Опытная (CV043)	2,233±0,60876	2,510±0,49223	1,169±0,23871 **	0,535±0,13659 **
Опытная (CV046)	1,680±0,79284 **	2,178±0,49130 **	1,226±0,18938 **	0,440±0,088091 **
Опытная (CV047)	1,760±0,59032* *	1,714±0,33100 **	1,143±0,21708 **	0,513±0,11940
Опытная (CV146)	1,900±0,572014 **	1,725±0,73979 **	1,094±0,41342 **	0,349±0,09125 **

* – достоверно ($P \leq 0,05$) в сравнении с интактной группой;

** - достоверно ($P \leq 0,05$) в сравнении с контрольной группой.

Список литературы

1. Бирик Е.Ю., Шишилова Н.В., Кривоколыско Б.С., Семенидо Е.А., Бурдейная А.А. Особенности фармакологических свойств современных гепатопротекторов // Морфологический альманах им. В.Г. Ковешникова. 2019. Т. 17. № 4. С. 101-110.
2. Gfeller D., Michielin O., Zoete V. Shaping the interaction landscape of bioactive molecules // Bioinformatics. 2013. V. 29. P.3073-3079.
3. <http://swisstargetprediction.ch/index.php>.
4. Ревякин А.О., Капанадзе Г.Д., Касинская Г.Д., Степанова О.И., Баранова О.В., Киселев А.Г. Моделирование лекарственного токсического гепатита на крысах // Биомедицина. 2014. №1. С. 52-53.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДО[4,3-
b][1,3,5]ТИАДИАЗИНА, ОЦЕНКА ИХ АНТИТОКСИЧЕСКОЙ И
ГЕПАТОПРОТЕКТОРНОЙ АКТИВНОСТИ НА МОДЕЛИ ОСТРОГО
ТОКСИЧЕСКОГО ТЕТРАХЛОРМЕТАНОВОГО ГЕПАТИТА**

Кудрина М.А.¹, Кривоколыско Б.С.¹, Бибик Е.Ю.¹, Доценко В.В.²,
Фролов К.А.^{1,3}, Кривоколыско С.Г.^{1,3}

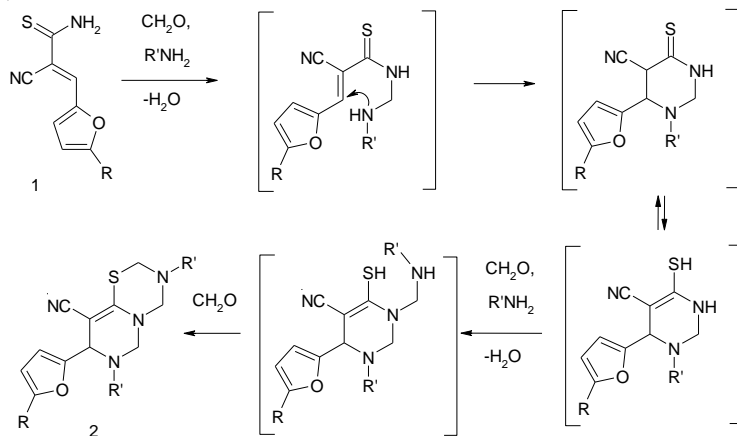
¹Луганский государственный медицинский университет
им. Святителя Луки, Луганск,

²Кубанский государственный университет, Краснодар

³Луганский национальный университет,
им. Владимира Даля, НИЛ «Химэкс», Луганск,
e-mail: kudrik_95@mail.ru

Ключевые слова: производные пириמידо[4,3-b][1,3,5]тиадиазина, модель острого токсического тетрахлорметанового гепатита.

Продолжая исследования по изучению возможностей реакции Манниха в синтезе *S,Se,N*-содержащих гетероциклов [1], нами было показано, что взаимодействие фурановых производных 2-цианотиоакриламидов **1** с 2 экв. первичного амина и избытком HCHO приводит к производным пириמידо[4,3-b][1,3,5]тиадиазина **2** с выходом 64-83%.



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{NO}_2$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{i-Pr}, \text{CH}_2\text{Ph}, 4\text{-EtC}_6\text{H}_4, 4\text{-EtOC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$.

В качестве экспериментальной модели острого токсического поражения печени использовали патологический процесс, который

развивается у животных после введения CCl_4 в 50% растворе рафинированного подсолнечного масла внутривенно однократно в сутки в дозе 4 мл/кг в течение 3 дней.

Перед началом экспериментов белые беспородные лабораторные крысы были распределены на восемь групп: первая - интактная (без патологии), вторая - контрольная (животные с острым тетрахлорметановым гепатитом), третья группа сравнения (карсил в дозе 100 мг/кг ежедневно с профилактической целью за трое суток до моделирования острого токсического поражения печени и на протяжении 3 суток введения масляного раствора тетрахлорметана). Крысы шести опытных групп (с четвертой по девятую) получали с профилактической целью трое суток внутривенно ежедневно образцы исследуемых соединений **2** в дозе 5 мг/кг, а также в течение моделирования острого токсического поражения печени эти же соединения в такой же дозировке.

За животными всех групп осуществлялся визуальный мониторинг поведенческой активности, аппетита, жажды, состояния шерстяного покрова. После окончания эксперимента на 8-е сутки был произведен забор крови из бедренной вены. Учитывая наличие циркадных ритмов, забор крыс осуществляли в одно и то же время суток в 9 часов с извлечением из брюшной полости подопытных белых крыс печени. Стандартными методиками на спектрофотометре *SOLAR PM 2111* определяли уровень билирубина, аланинаминотрансферазы, аспаргатаминотрансферазы, тимоловую пробу и щелочную фосфатазу.

Ряд применяемых нами производных пиримидо[4,3-*b*][1,3,5]тиадиазина **2** в опытных группах лабораторных крыс показал способность препятствовать увеличению абсолютной и относительной масс печени на фоне моделируемого острого тетрахлорметанового ее поражения. Изучаемые индексы в этих группах находятся на уровне показателей, которые были зафиксированы у интактных животных.

Полученные результаты позволяют считать ряд производных пиримидо[4,3-*b*][1,3,5]тиадиазина **2** перспективными в плане дальнейших доклинических исследований при поиске новых эффективных и безопасных средств для фармакокоррекции острых токсических поражений печени.

Список литературы

1. Доценко В.В., Фролов К.А., Чигорина Е.А., Хрусталева А.Н., Бибик Е.Ю., Кривоколыско С.Г. Новые возможности реакции Манниха в синтезе S,Se,N-содержащих гетероциклов // Известия АН, Серия химическая. 2019. № 4. с. 691-707.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ХАЛКОННЫХ ФОРМ АНТОЦИАНОВ

Кульченко Я.Ю., Дейнека В.И.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород,
e-mail: kulchenko@bsu.edu.ru

Ключевые слова: антоцианы, халконные формы, электронные спектры поглощения, квантовохимические расчеты

Антоцианы существуют в водных растворах в сильнокислой среде ($\text{pH} \leq 1$) в окрашенной в красный цвет флавилиевой форме (I, рис. 1), но при повышении pH по одному из возможных направлений эта форма вначале превращается в бесцветную форму полуацетала (или псевдооснования), II, которая находится в быстро устанавливаемом равновесии с *цис*-халконной формой (III) и далее – с *транс*-халконной формой (IV).

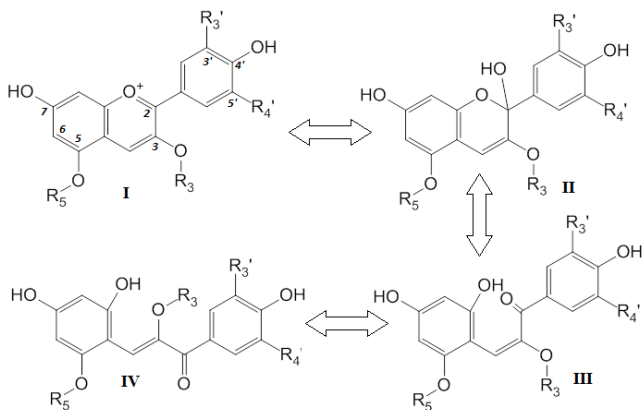


Рис. 1. Схема превращений антоцианов по одному из направлений при изменении pH

По второму направлению превращений вначале образуются незаряженные хиноонидные формы за счет отщепления ионов водорода от OH -групп в положениях 7 и 4', которые при дальнейшем повышении pH могут образовывать заряженные хиноонидные формы, которые также обладают окраской. Но эти формы обычно хорошо обнаруживаются только в случае антоцианов, гликозидный заместитель которых в положении 3 ацилирован замещенными коричными кислотами. Отметим, что все формы обладают существенно меньшей стабильностью по сравнению с

флавилиевой формой. При этом в щелочных средах в конечном итоге образуется раствор желтой окраски.

Относительно указанной выше желтой формы можно предположить, что она связана с переходом всех антоцианов в халконные формы, но спектры индивидуальных халконных форм экспериментально получить сложно из-за существующего между ними равновесия. Поэтому цель настоящего исследования – оценка окраски халконных форм антоцианов (на примере антоцианидина) квантово-химическим методом.

Расчеты выполняли в программном пакете HyperChem 8.0. Оптимизацию геометрии структур осуществляли в программе PM3, расчет электронных спектров осуществляли методом конфигурационного взаимодействия для однократно возбужденных состояний, выбранных по энергетическому критерию в диапазоне 10 эВ.

Цис-халконная форма

Эта форма из-за нескольких стерических напряжений имеет сильно искаженную форму, рис. 2.

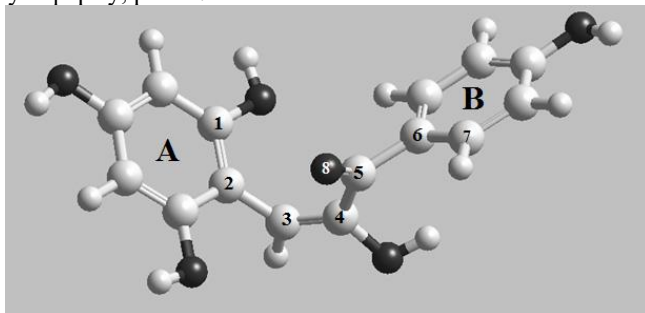


Рис. 2. Структура *цис*-халконной формы одного из антоцианидинов

В ней практически отсутствует сопряжение между кольцом А и двойной связью $C(3)=C(4)$ – торсионный угол по цепочке атомов 1–2–3–4 равен 85.9° , эта двойная связь слабо сопряжена с карбонильной группой – торсионный угол по цепи атомов 3–4–5–8 равен 49.59° , наконец, эта карбонильная группа также образует торсионный угол по цепи атомов 8–5–6–7, равный 55.8° . Полная энергия молекулы -3733.2880 ккал/моль. По этой причине максимум полосы абсорбции *цис*-изомера находится в коротковолновой области – при 261.48 нм.

Транс-халконная форма

В этой форме стерические напряжения также присутствуют, но в существенно меньшей степени, рис. 3. Торсионный угол по цепочке атомов 1–2–3–4 равен -42.4° , при котором сопряжение π -облаками кольца А и $C=C$ -связью ощутимо; еще сильнее сопряжение между $C=C$ -связью и карбонильной группой – торсионный угол по цепи атомов 3–4–5–8 равен

24.6°, наконец, и торсионный угол по цепи атомов 8–5–6–7 оказывается немного меньше, чем в структуре *цис*-изомера - 52.7°.

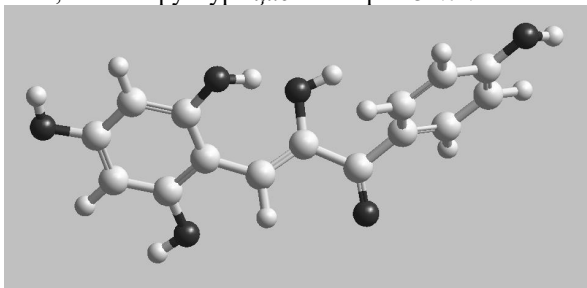


Рис. 3. Структура *транс*-халконной формы одного из антоцианидинов

По этой причине полная энергия молекулы *транс*-изомера меньше на 3.4 ккал/моль (-3736.6799 ккал/моль) по сравнению с *цис*-изомером, а полосы поглощения смещены батохромно (324.66 нм), хотя форма при этом остаётся слабо окрашенной.

Заряженная *транс*-халконная форма

Наибольший интерес может представлять заряженная форма, в которой удаляется атом водорода из ОН-группы в *орто*-положении по отношению к двойной связи (одна из причин стерических напряжений в структуре). Торсионные углы в данной структуре: для цепи атомов 1–2–3–4 -33.2°, по цепи атомов 3–4–5–8 20.8°, и по цепи атомов 8–5–6–7 55.2°.

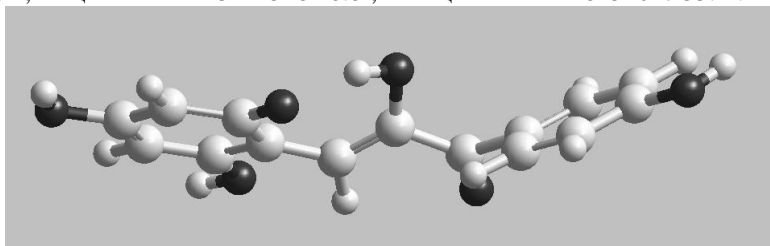


Рис. 4. Структура *транс*-халконной формы с зарядом -1

И действительно несмотря на то, что форма остается по-прежнему не совсем планарной, рис. 4, максимум полосы поглощения смещен батохромно до 418.29 нм, и эта форма может отвечать за конечную (после завершения всех переходов) желтую окраску антоцианов в сильнощелочной форме.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОНА И ДИМЕРА
МАЛОНОНИТРИЛА С ОБРАЗОВАНИЕМ 2,4-ДИАМИНО-5,6,7,8-
ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИН-1,3-ДИКАРБОНИТРИЛА**

Курскова А.О.¹, Фролов К.А.^{1,2}, Кривоколыско С.Г.^{1,2}, Доценко В.В.^{3,4}
¹Луганский национальный университет имени Владимира Даля, Луганск,

²Луганский государственный медицинский университет
имени Святителя Луки, Луганск,

³Кубанский государственный университет, Краснодар,

⁴Северо-Кавказский Федеральный университет, Ставрополь,
e-mail: kursanna120293@gmail.com

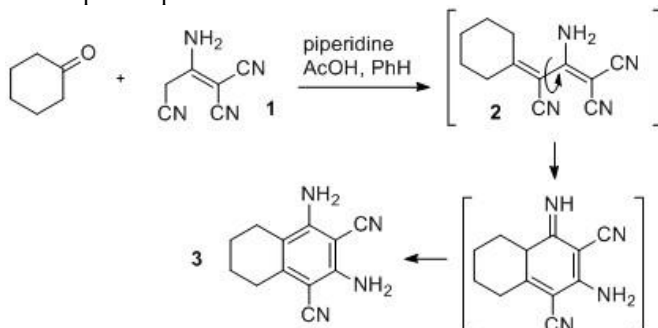
Ключевые слова: циклогексанон, димер малонитрила (2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрил), конденсация Кнёвенагеля, циклизация по Торпу-Циглеру, 2,4-диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,3-дикарбонитрил.

Димер малонитрила (2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрил) (**1**) показал себя в качестве многофункционального реагента в синтезах карбо- и гетероциклических соединений [1]. Продукты конденсации Кнёвенагеля димера **1** с альдегидами в последнее время широко используются для получения разнообразных гетероциклических продуктов ряда оксирана, фуро[3,2-с]изотиазола, фуро[3,2-с]изоселеназола, циклопропа[с]пиррола, пиридина, 1,8-нафтиридина с широким спектром практически важных свойств. В то же время, в литературе имеются лишь единичные сведения о синтезе аналогичных продуктов конденсации димера **1** с кетонами в условиях реакции Кнёвен агеля [2,3]. Так, в работе [2] описано получение с выходом 42% продукта конденсации димера **1** с циклогексаноном – 2-амино-3-циклогексилиденпроп-1-ен-1,1,3-трикарбонитрила (**2**).

Продолжая наши исследования в области химии димера малонитрила, мы решили воспроизвести процедуру получения соединения **2** и изучить возможность получения новых полинитрилов на его основе.

При проведении реакции димера **1** с циклогексаноном в описанных условиях (кипячение в бензоле в присутствии пиперидина и AcOH в течение 6 ч с насадкой Дина-Старка [2]) нам не удалось получить соединение **2**, поскольку реакция протекает с образованием продукта дальнейшей внутримолекулярной циклизации по Торпу-Циглеру – 2,4-диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталина-1,3-дикарбонитрила (**3**) с выходом 40%. Строение соединения **3** однозначно доказано с привлечением методов двумерной ЯМР-спектроскопии (¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC). Ранее соединение **3** также было получено с выходом 54% реакцией малонитрила с циклогексилиденмалонитрилом [4].

Таким образом, нами установлено, что в ходе реакции димером малонитрила с циклогексаноном вместо продукта конденсации по Кневенегелю образуется продукт его дальнейшей циклизации по Торпу-Циглеру. Вследствие этого результаты работ [2,3], касающиеся строения и превращений соединения **2** и полинитрилов аналогичного строения, нуждаются в пересмотре.



Соединение **3** представляет собой мелкокристаллический порошок коричневого цвета, т.пл. 182-183 °С (т.пл. 161 °С [11], 181 °С [18]). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.63-1.67 м (4H, C⁶H₂ и C⁷H₂), 2.21-2.22 м (2H, C⁵H₂), 2.58-2.59 м (2H, C⁸H₂), 5.90 уш.с (2H, C²NH₂), 6.31 уш.с (2H, C⁴NH₂). ЯМР ^{13}C DEPTQ, δ , м.д.: 21.5 (C⁷), 21.7 (C⁶), 23.0 (C⁵), 28.7 (C⁸), 77.5 (C³), 82.5 (C¹), 110.7 (C^{4a}), 116.0 (C \equiv N), 117.3 (C \equiv N), 144.7 (C^{8a}), 152.2 (C²), 153.1 (C⁴).

Список литературы

1. Dotsenko V. V., Krivokolysko S. G., Semenova A. M. Heterocyclization reactions using malononitrile dimer (2-aminopropene-1,1,3-tricarbonitrile) // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2018. V. 54. №11. P. 989–1019.
2. Junek H., Thierrichter B., Wibmer P. Vergleichende Reaktivitätsuntersuchungen am neuen Codimeren aus Malonitril und Cyanessigester an Carbonylverbindungen // *Monatshefte Für Chemie*. 1979. V. 110. №2. P. 483–492.
3. Mohareb R., Moustafa H. Use of 2-aminoprop-1-ene-1,1,3-tricarbonitrile for the synthesis of tetrahydronaphthalene, hexahydroisoquinoline and hexahydrocinnoline derivatives with potential antitumor activities // *Acta Pharmaceutica*. 2011. V. 61. №1. P. 51–62.
4. El-Sayed A. M., Abdel-Ghany, H. One-Pot synthesis of isothiachromene, isochromene, isoquinoline and tetrahydronaphthalene derivatives // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2000. V. 37. №5. P.1233–1240.

**КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ
АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА КАЛИЯ,
МЕДИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ
СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

Лепёшкин И.О., Бережная А.Г., Чернявина В.В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: lepeschkin.igor@mail.ru

Ключевые слова: активированный уголь, композитный электрод, гексацианоферрат калия, меди, суперконденсатор

Устройства накопления энергии приобретают глобальное значение благодаря их возрастающему использованию в портативных электронных устройствах, электромобилях и стационарных устройствах хранения [1].

Гексацианоферраты переходных металлов образуют класс цеолитных неорганических соединений, которые были тщательно изучены из-за их уникальных свойств. Эти соединения демонстрируют возможность использования в аккумуляторных батареях [2–6], электрохромизм [7–8] и обладают электрокаталитической активностью [9–10].

Цель данной работы – изучение емкостных характеристик композитных электродов, состоящих из активированного угля марки Norit A 8034.5 (АУ) и гексацианоферрата калия, меди (KCuHCF).

Наночастицы гексацианоферрата калия, меди (KCuHCF) получали путём химического соосаждения при медленном прибавлении раствора CuSO_4 к смеси растворов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и K_2SO_4 . Синтез проводили при интенсивном перемешивании и комнатной температуре. Полученному осадку дали созреть, отфильтровали и сушили при температуре 60 °С.

Композитные электроды готовили из АУ и соли KCuHCF в соотношении 80 : 20 по массе соответственно. Электродный материал получали суспензированием АУ, синтезированной соли, поливинилденфторида и N-метилпирролидона. Полученную суспензию наносили на никелевую фольгу и сушили при 60 °С до постоянной массы электрода.

Электрохимические свойства полученных электродов изучали методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда.

В качестве рабочего электролита использовали 1 М раствор сульфата натрия.

Цикловольтамперограммы (ЦВА) снимали в интервале скоростей развертки потенциала $v = 2 - 100$ мВ/с. На рисунке (а) представлены типичные ЦВА чистого угольного и композитного электродов. Прямоугольная форма ЦВА композитных электродных материалов

наблюдается в интервале скорости сканирования потенциала 2 – 25 мВ/с. При введении в активированный уголь соли KCuHCF начинают протекать фарадеевские процессы, что должно привести к росту ёмкости материала.

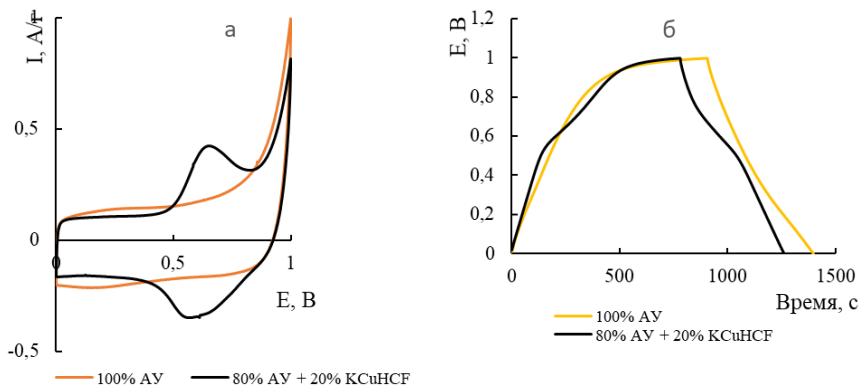


Рис. Типичные цикловольтамперограммы (а) и заряд-разрядные кривые (б) исследуемых электродов. Скорость сканирования потенциала 2 мВ/с, ток заряда-разряда 1 мА.

В таблице 1 представлены емкостные характеристики исследованных электродов.

Таблица 1. Зависимость удельной емкости C от скорости сканирования потенциала (v)

Состав электродного материала	Значения C (Ф/г) для v , мВ/с			
	2	5	10	25
100% АУ	70	77	74	73
80%АУ + 20% KCuHCF	107	100	89	82

Лучшие параметры композиционных электродов реализуются при малых скоростях развертки потенциала.

Кривые заряда – разряда полученных электродов сняты в интервале токов 1 – 10 мА. Форма гальваностатических кривых зависит от природы материала и, в случае композитного электрода, также указывает на протекание окислительно-восстановительных процессов, рис. б.

В таблице 2 приведена удельная емкость углеродного и композитного электродов в зависимости от тока заряда-разряда.

Таблица 2. Зависимость зарядной/разрядной удельной емкости C от тока заряда-разряда

Состав электродного материала	Значения $C_{уд}$ (Ф/г) для токов, мА					
	1	2	4	6	8	10
100% АУ	208/113	107/90	96/87	88/82	84/81	82/79
80% АУ + 20% КСuНСF	173/106	112/96	98/91	92/86	88/83	85/81

Таким образом, при введении в активированный уголь Norit А 8034.5 наночастиц гексацианоферрата калия, меди емкостные характеристики электрода увеличиваются за счет вклада фарадеевских процессов.

Список литературы

1. E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, K. Snyder Power storage options for hybrid electric vehicles – A survey // Power Sources. 2007. С. 2-11.
2. V. Neff Some performance characteristics of a Prussian blue battery // Electrochem. 1985. С. 132.
3. E. Grabner Hexacyanoferrate layers as electrodes for secondary cells // Kalwellis-Mohn. 1987. С. 17.
4. Kalwellis-Mohn S, Grabner EW A secondary cell based on thin layers of zeolite-like nickel hexacyanometallates // Electrochim Acta. 1989. №34. С. 1265.
5. Kuwabara K, Nunome J, Sugiyama K Rechargeability of solid-state copper cells utilizing cathodes of Prussian blue and Berlin green // Solid State Ionics. 1991. №48. С. 303.
6. Jayalakshmi M, Scholz F Performance characteristics of zinc hexacyanoferrate/Prussian blue and copper hexacyanoferrate/Prussian blue solid state secondary cells // Power Sources. 2000. №91. С. 217.
7. Viehbeck A, DeBerry DW Electrochemistry of Prussian blue films on metal and semiconductor electrodes // Electrochem. 1985. №132. С. 1369.
8. Kellawi H, Rosseinsky DR Electrochemical bichromic behaviour of ferric ferrocyanide (Prussian Blue) in thin film redox processes // Electrochem. 1982. №131. С. 373.
9. Sinha S, Humphrey BD, Bocarsly AB Reaction of nickel electrode surfaces with anionic metal-cyanide complexes: formation of precipitated surfaces // Inorg Chem. 1984. №23. С. 203.
10. Dong S, Che G Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at a prussian blue film modified microdisk electrode // Electroanal Chem. 1991. №315. С. 191.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК Pt/C И Pt/C-N ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Могучих Е.А., Пальчиков А.С., Алексенко А.А.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: liza.moguchix@mail.ru

Ключевые слова: платина, электрокатализаторы, низкотемпературные топливные элементы, активность, стресс-тест, допширование азотом.

Получение платиносодержащих электрокатализаторов на основе модифицированного углеродного носителя является актуальной задачей в области альтернативной энергетики. Замена носителя важна с точки зрения повышения стабильности катализаторов в процессе длительного циклирования [1].

Целью данного исследования было сравнение платиновых электрокатализаторов с разными носителями.

В данном исследовании были получены несколько образцов на различных углеродных носителях: Pt/C1, Pt/C2, Pt/C2-N, Pt/C3-N. Синтез проводился в жидкой среде, в качестве восстановителя использовался формальдегид, при температуре 90°C [2]. Все катализаторы имеют массовую долю платины около 20% (Табл. 1). Хотелось бы отметить, что при одинаковой начальной загрузки металла, массовая доля платины в катализаторах с допшированным носителем выше. Это говорит о том, что внедрение азота в структуру углерода положительно влияет на адгезию металла. Все катализаторы имеют размер наночастиц (НЧ) платины менее 1 нм.

Электрохимические измерения проводились в стандартной трехэлектродной ячейке, 0,1М HClO₄. При изучении циклические вольтамперограммы (ЦВА), по которым измеряется электрохимически активная поверхность (ЭХАП), видно, что самые маленькие токи в области адсорбции и десорбции водорода имеет Pt/C1 (Рис. 1а). Помимо этого, мы можем наблюдать что внедрение азота в структуру носителя С2, приводит к сужению двойнослойной области, что свидетельствует о снижении ёмкостных характеристик.

Таблица 1. Структурные и электрохимические характеристики материалов.

Материал	$\omega(\text{Pt})$, %	$D_{\text{ср}}$, нм	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	$E_{1/2}$, В
Pt/C1	18	0.97	65	0,89
Pt/C2	19	0.89	103	0,88
Pt/C2-N	21	0,90	114	0.87
Pt/C3-N	23	0.98	118	0,76

Наибольшую активность в реакции восстановления кислорода проявляет Pt/C1. Вопреки малому размеру НЧ и высокой ЭХАП Pt/C3-N демонстрирует самую низкую активность. При сравнении поляризационных кривых Pt/C2 и Pt/C2-N видно, что внедрение в структуру носителя азота благоприятно влияет на адсорбцию кислорода на поверхности платины [1] и мы наблюдаем сдвиг потенциала полуволны (Рис.1б, Табл.1) в сторону больших значений.

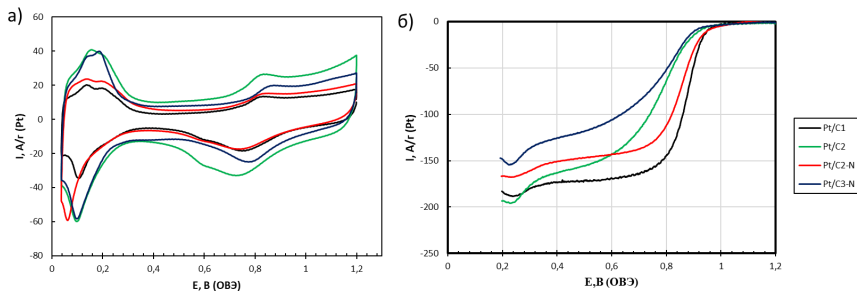


Рис.1. а) ЦВА платиновых катализаторов в атмосфере Ar; б) Вольтампереограммы платиновых электрокатализаторов, атмосфера O₂

Наличие N в структуре носителя благоприятно влияет на осаждения НЧ металла на поверхность. Все катализаторы показывают высокие значения ЭХАП, при этом не во всех случаях допирование приводит к увеличению активности в РВК. При внедрении азота в структуру углеродного носителя C2 происходит распределение зарядов между атомами C-N-Pt, облегчая адсорбцию O₂ на поверхности металла.

Автор выражает благодарность научному руководителю НИР д.х.н., профессору Гутерману В.Е. за помощь на всех этапах исследования.

Список литературы

1. Li Y., Feng Y., Li L., Wu K., Bo X., Jia J., Zhu L. PBA@PPy derived N-doped mesoporous carbon nanocages embedded with FeCo alloy nanoparticles for enhanced performance of oxygen reduction reaction// Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 823. P.153892.

2. Alekseenko, A.A., Guterman, V.E., Volochaev, V.A. Microstructure optimization of Pt/C catalysts for PEMFC // Springer Proceedings in Physics. 2016. V. 175. P.37-49

СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ БЕТУЛИНА ТРИТЕРПЕНОИДОВ С ФРАГМЕНТОМ 1,3-ДИКЕТОНА

Назаров М.А.¹, Семеничева А.В.², Толмачева И.А.¹, Гришко В.В.¹

¹Институт технической химии УрО РАН, Пермь,

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,

e-mail: mihailnazarov705@gmail.com

Ключевые слова: Тритерпеноиды, бетулин, альдегиды, 1,3-дикетоны

Легкодоступные природные соединения с нативной биологической активностью и низкой токсичностью являются привлекательными объектами для медицинской химии с целью создания новых оригинальных структур с различными биологическими свойствами. Перспективными платформами для химических трансформаций являются полициклические тритерпеноиды, в частности, бетулин и его производные [1-3]. В химии тритерпеноидов удобными моделями для построения карбо- и гетероциклических структур являются оксосоединения [4, 5], в том числе 1,3-дикетоны, открывающие широкие возможности для молекулярного дизайна тритерпеновой молекулы.

На основе бетулина получены 19 β ,28-эпокси-18 α H-олеанановый **1** [6] и лупановые **2**, **3** [7], **4** и **5** [8] альдегиды *см. схему 1*. Различная структурная локация альдегидных групп в соединениях **1**, **3-5** позволяет ввести фрагмент 1,3-дикетона в С(2), С(28) и С(30) положения тритерпенового остова.

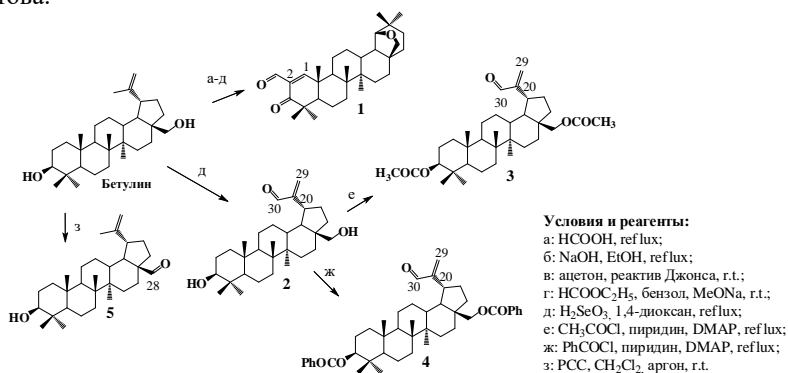


Схема 1. Синтез тритерпеновых альдегидов **1-5**.

Нами рассмотрены следующие подходы к синтезу из альдегидов **1**, **3-5** тритерпеноидов с фрагментом 1,3-дикетона: (1) синтез β -гидроксикетонов с последующим окислением до 1,3-дикетонов и (2) синтез α,β -непредельных кетонов и их введение в конденсацию Кляйзена с этилформиатом.

При проведении альдольно-кетоновой конденсации альдегидов **1**, **3**, **4** с ацетоном при комнатной температуре в смеси ацетон – бензол (1:2) в присутствии NaOH получены β-гидроксикетоны **6**, **8**, **9**, при использовании в качестве растворителя только ацетона – α,β-непредельные метилкетоны **7**, **10**, **11**. Конденсация альдегида **5** с ацетоном протекала с образованием только α,β-непредельного метилкетона **12** с выходом 80% см. схему 2.

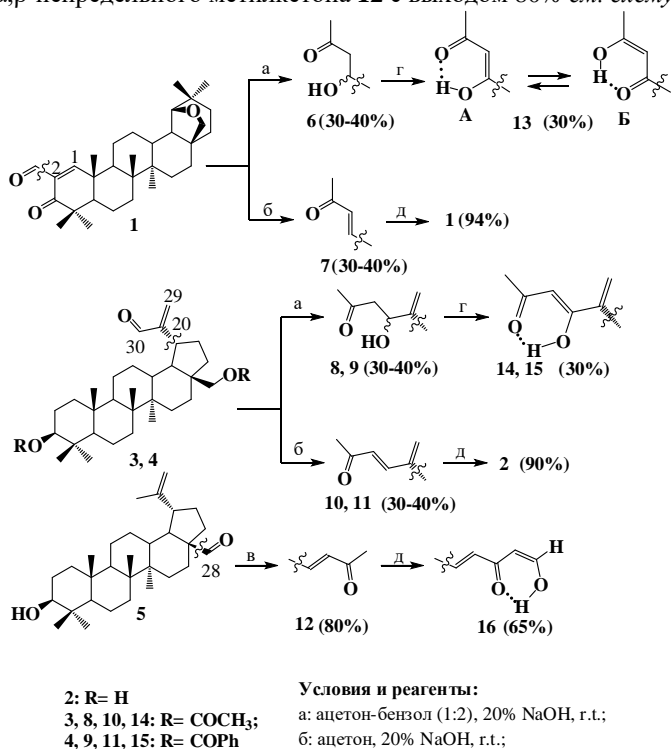


Схема 2. Синтез тритерпеновых 1,3-дикетонов **13-16**.

Окисление реактивом Джонса β-гидроксикетонного фрагмента соединений **6**, **8**, **9** привело к соответствующим 1,3-дикетонам **13-15** с выходами 30%. Соединения **7**, **10**, **11** в условиях реакции конденсации Кляйзена с этилформиатом деградировали до альдегидов **1**, **2**. В то же время конденсация Кляйзена α,β-непредельного метилкетона **12** с этилформиатом протекала с образованием лупанового 1,3-дикетона **16** с хорошим выходом 65%. По данным спектра ¹H ЯМР 1,3-дикетон **13** в

растворе существует в виде двух енольных форм А и Б в соотношении 7:3, в то время как 1,3-дикетонный фрагмент соединений **14-16** находится в одной енольной форме, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-03-00050). Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Список литературы

1. Tolstikov G.A., Flekhter O.B., Shultz E.E., Baltina L.A., Tolstikov A.G. Betulin and Its Derivatives. Chemistry and Biological Activity // Chemistry for Sustainable Development. 2005. V. 13. P. 1-29.
2. Krasutsky P.A. Birch bark research and development // Natural Product Reports. 2006. V. 23. №6. P. 919–942.
3. Laszczyk M.N. Pentacyclic triterpenes of the lupane, oleanane and ursane group as tools in cancer therapy// Planta Medica. 2009. V. 75. №15. P. 1549–1560.
4. Grishko V.V., Tolmacheva I.A., Pereslavitseva A. V. Triterpenoids with a five-membered a-ring: distribution in nature, transformations, synthesis, and biological activity // Chemistry of Natural Compounds. 2015. V. 51. №1. P. 1-21.
5. Kvasnica M., Urban M., Dickinson N.J., Sarek J. Pentacyclic triterpenoids with nitrogen- and sulfur-containing heterocycles: synthesis and medicinal significance // Natural Product Reports. 2015. T. 32. №9. C. 1303–1330.
6. Назаров М.А., Жикина Л.А., Толмачева И.А., Гришко В.В. Синтез тритерпеновых ацетилгидразонов на основе аллобетулина // Башкирский Химический Журнал. 2017. Т. 24. №4. С. 28-32.
7. Ghosh P., Mandal A., Ghosh J., Pal C., Nand A.K. Synthesis of bioactive 28-hydroxy-3-oxolup-20(29)-en-30-al with antileukemic activity // Journal of Asian Natural Products Research. 2012. V. 14. №2. P. 141-153.
8. Komissarova N.G., Belenkova N.G., Spirikhin L.V., Shitikova O.V., Yunusov M.S. Selective oxidation of betulin by Cr(VI) reagents // Chemistry of Natural Compounds. 2002. V. 38. №1. P. 58-61.

СИНТЕЗ ФУРАНОТЕРПЕНОИДОВ НА ОСНОВЕ АЛЛОБЕТУЛИНА

Назаров М.А.¹, Печенкина А.А.², Толмачева И.А.¹, Гришко В.В.¹

¹Институт технической химии УрО РАН, Пермь,

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,

e-mail: mihailnazarov705@gmail.com

Ключевые слова: Тритерпеноиды, аллобетулин, 1,10-секотритерпеноиды, фуранотерпеноиды.

В растительном мире широко представлены терпеноиды, структуры которых содержат фурановый цикл [1]. Обширный спектр биологической активности фуранотерпеноидов обуславливает актуальность развития методов конструирования новых фураносодержащих терпеновых производных, в том числе на основе доступных пентациклических тритерпеноидов. Среди методов химической трансформации тритерпеноидов высокоэффективными стали их скелетные модификации, в частности, формирование гетероциклического кольца с участием атомов тритерпенового остова [2].

Ранее нами на основе аллобетулина **1** разработан подход к синтезу тритерпеноида **8** с фрагментированным кольцом А по связи С(1)–С(10) [3] см. схему 1.

В результате кипячения в муравьиной кислоте соединения **8** получены диастереомерные фуранотерпеноиды **9a** и **9b**, которые выделили в индивидуальном виде с помощью метода колоночной хроматографии с выходами 35% и 23%, соответственно (схема 1). В то же время в условиях озонолитического расщепления 3-гидрокси-1-циано-2-нор-1,10-секо-19 β ,28-эпокси-18 α H-olean-10(25)-ена **8** образуется смесь С(10)-эпимерных фуранотерпеноидов **10** с редуцированной С(25) метильной группой, см. схему 1, с соотношением изомеров 1:1.

Для подтверждения структур синтезированных соединений **10**, **9a**, **б** использованы методы хромато-масс-спектрометрии, ИК и ЯМР. Структурные особенности фуранового цикла А соединения **9b** устанавливали с помощью анализа данных корреляционных двумерных спектров ЯМР ¹H-¹H (COSY, NOESY) и ¹³C-¹H (HSQC, HMBC).

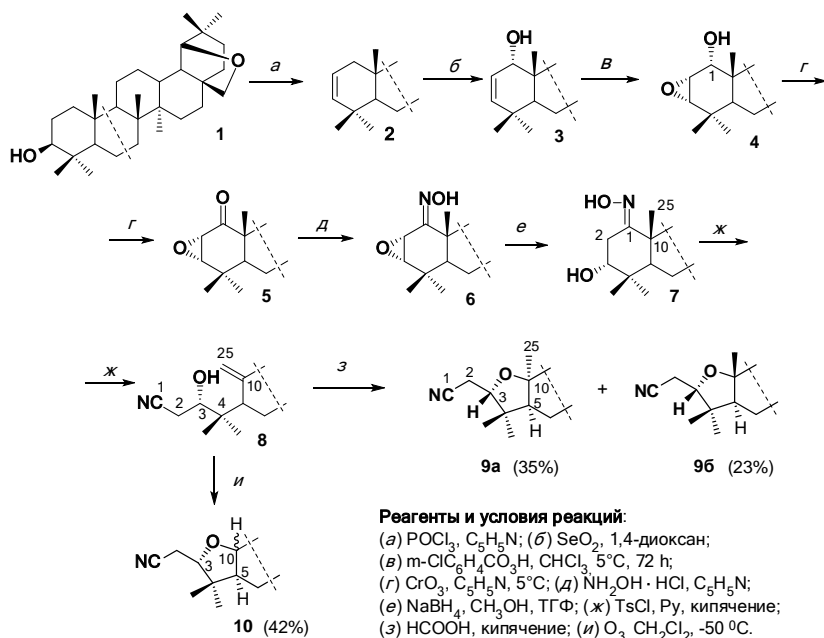


Схема 1. Синтез фуранотерпеноидов **9а, б, 10**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-03-00050). Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Список литературы

1. Толстикова Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Сорокина И.В., Чернов С.В., Харитонов Ю.В. Биологически активные высшие фуранотерпеноиды и их производные // Труды Второй Международной конференции "Химия и биологическая активность кислород- и серусодержащих гетероциклов". 2003. Т. 1. С. 104-118.
2. Kvasnica M., Urban M., Dickinson N.J., Sarek J. Pentacyclic triterpenoids with nitrogen- and sulfur-containing heterocycles: synthesis and medicinal significance // Natural Product Reports. 2015. Т. 32. №9. С. 1303–1330.
3. Tolmacheva I.A., Nazarov A.V., Dmitriev M.V., Boreko E.I., Grishko V.V.. Synthesis of 1,10-seco-triterpenoids by the Beckmann fragmentation from allobetulin // Tetrahedron. 2017. V. 73. P. 6448-6455.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ PtCuAu/C КАТАЛИЗАТОРОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Невельская А.К., Беленов С.В.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: alya.nevelskaya@mail.ru

Ключевые слова: электрокатализаторы, реакция электровосстановления кислорода, реакция электроокисления спиртов, щелочные среды

Для эффективной работы щелочного топливного элемента (ТЭ) на сегодняшний день активно используются различные катализаторы на основе платины. Для того чтобы снизить стоимость таких катализаторов и повысить их удельные характеристики, учеными были предложены разнообразные подходы, один из которых — это легирование Pt различными d-металлами с получением би- и триметаллических структур [1]. Легирование d-металлами может способствовать увеличению активности как в реакции электровосстановления кислорода (РВК), так и в реакции электроокисления спиртов [2].

Наиболее популярными видами топлива в спиртовом ТЭ являются метанол и этанол. Известно, что электрокаталитическая активность при окислении малых органических молекул в щелочных средах выше, чем в кислых [3]. Именно поэтому перспективно изучить характеристики катализаторов, показавших высокую активность в кислых средах.

Синтез катализаторов PtCuAu/C с различной структурой проводили с помощью совместного восстановления прекурсоров металлов и методом гальванического замещения, разработанными ранее [4].

В ходе исследования материалов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) (см. рисунок) была определена площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) полученных материалов. Также при проведении электрохимических исследований была изучена активность катализаторов в РВК в щелочной среде. При этом активность материала PtCuAu/C оказалась выше активности материала (PtCu)PtAu/C. Однако синтезированные материалы не показали лучшие характеристики по сравнению с коммерческим катализатором Pt/C.

При исследовании материалов методом ЦВА в электролитах, содержащих спирты, было выявлено, что активность полученных катализаторов в реакции электроокисления этанола (РОЭ) выше, чем коммерческого катализатора Pt/C. Об этом можно судить по количеству электричества, пошедшего на РОЭ, которое превышает количество электричества для Pt/C катализатора. Также для синтезированных материалов был зарегистрирован сдвиг потенциала начала окисления

этанола в область более отрицательных потенциалов по сравнению с коммерческим катализатором Pt/C. Однако в реакции электроокисления метанола более активным катализатором является PtCuAu/C, полученный методом совместного восстановления прекурсоров металлов.

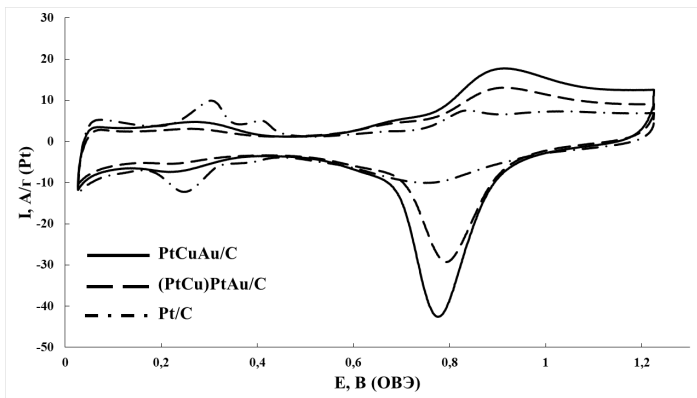


Рис. Циклические вольтамперограммы PtCuAu/C и (PtCu)PtAu/C материалов, полученных методами совместного восстановления прекурсоров металлов и методом гальванического замещения соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 18-73-00161

Список литературы

1. Jung N., Chung D.Y., Ryu J. et al. Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications // *Nano Today*. 2014. V.9. №4. Pp. 433-456.
2. Tran L.T., Nguyen Q.M., Nguyen M.D. et al. Preparation and electrocatalytic characteristics of the Pt-based anode catalysts for ethanol oxidation in acid and alkaline media // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2018. V.43. I.45. Pp. 20563-20572.
3. Ma L., Chu D., Chen R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2012. V.37. I.15. Pp. 11185-11194
4. Alekseenko A.A., Guterman V.E., Belenov S.V. et al. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. № 7. Pp. 3676-3687.

СОЛЬ БЕНЗОТРИАЗОЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

Никулина Н.С.¹, Булатецкая Т.М.², Никулин С.С.^{1,2}
¹ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора
Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж,
²ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет
инженерных технологий, Воронеж,
e-mail: nikulin.nikuli@yandex.ru

Ключевые слова: латекс, бензотриазол, коагуляция, температура, коагулюм

В настоящее время большое внимание уделяется развитию химической и нефтехимической промышленности. Это связано с тем, что потребность на выпускаемую продукцию возрастает с каждым годом. Все это относится и к производству высокомолекулярных соединений, которые широко применяются в различных отраслях науки и техники [1-3]. Особое внимание уделяется производству синтетических каучуков. Внедрение новых технологий, аппаратов, каталитических и иницирующих систем позволяет повысить производительность процесса, более полно и рационально использовать природные и энергетические ресурсы, решить многие экологические проблемы. Однако их применение не позволяет полностью исключить все недостатки действующих производств. Так, например, при получении эмульсионных каучуков одной из проблематичных стадий является стадия их выделения из латекса.

Использование для снижения агрегативной устойчивости латексных дисперсий низко- и высокомолекулярных содержащих азот органических соединений позволяет частично и/или даже полностью исключить применение неорганических солей.

Наиболее перспективными являются полимерные четвертичные соли аммония, позволяющие достичь полноты выделения каучука из латекса при расходе 2-3 кг/т каучука. Однако, применение полимерных четвертичных солей аммония сопряжено с рядом трудностей. Катионные полиэлектролиты достаточно дороги, дефицитны и в ряде случаев не могут быть использованы в действующих технологических процессах.

Разработка новых технологий, коагулирующих агентов имеет важное как научное, так и практическое значение.

Интересным в этом плане может быть бензотриазол и, особенно, его соль - гидрохлорид. Необходимо отметить, что бензотриазол - активный ингибитор коррозионных процессов.

В воде бензотриазол практически не растворим. Для повышения его водорастворимости необходимо получить соль на его основе с применением сильной кислоты, например соляной. В кислой среде он протонируется кислотами с образованием солей. Солевая форма приобретает растворимость в воде и возможность её использования в процессе выделения каучука из латекса.

Цель данной работы – изучение коагулирующей способности соли бензотриазола при выделении каучука из латекса марки СКС-30 АРК

Процесс выделения каучука из латекса проводили водным раствором соли - бензотриазола гидрохлорида (БТГХ) с концентрацией ~ 6,0 %. Синтез данной соли проводили путем смешения бензотриазола с раствором соляной кислоты при постоянном перемешивании при ~ 20 °С. Сравнение действия данного флокулянта проводили с такими общеизвестными коагулянтами как хлорид натрия (концентрация водного раствора ~ 20 %), а также низко- и высокомолекулярных катионных электролитов : N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ДМДААХ) и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ВПК-402) с концентрациями ~ 2,0 %.

Коагуляцию каучукового латекса СКС-30 АРК проводили согласно общепринятой методике [4]. Подкисление системы проводили ~ 2,0 % раствором серной кислоты. Выделение каучука из латекса осуществляли на коагуляционной установке, снабженной перемешивающим устройством и помещенную в термостат для поддержания заданной температуры. Полноту коагуляции оценивали визуально - по прозрачности серума и гравиметрически – по массе получаемой крошки каучука. Образующуюся крошку отделяли от водной фазы (серума), промывали водой и обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 80-85 °С.

Используемый в процессе коагуляции каучуковый латекс СКС-30 АРК имел следующие показатели : сухой остаток – 21,3 %; поверхностное натяжение – 57,1 мН· м⁻¹; рН латекса – 9,5.

Проведенными исследованиями установлено (см. таблицу), что количество выделяемой крошки каучука закономерно возрастает с увеличением расхода БТГХ. При этом необходимо отметить влияние температуры на процесс флокуляции бутадиен-стирольного латекса.

Наибольшее снижение агрегативной устойчивости латекса достигали при пониженной температуре (1 °С). Расход БТГХ 4,0 кг/т каучука.

Повышение температуры коагуляции с 20 до 60 °С приводит к возрастанию расхода БТГХ до 10,0 и 20,0 кг/т каучука.

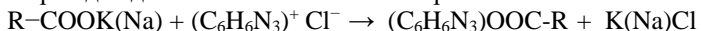
Таблица. Экспериментальные результаты, полученные при выделении каучука из латекса СКС-30 АРК с применением различных коагулирующих агентов

Вид коагулянта	Хлорид натрия						
Температура, °С	20/60						
Расход хлорида натрия, кг/т каучука	10	30	50	70	100	120	150
Выход коагулюма, %	<u>34,5</u> 22,7	<u>56,3</u> 50,9	<u>74,7</u> 72,2	<u>80,5</u> 80,2	<u>85,6</u> 83,6	<u>90,5</u> 89,9	<u>97,1</u> 95,6
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп
Вид коагулянта	N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид						
Температура, °С	20						
Расход ДМДААХ, кг/ткаучука	1	3	5	10	15	20	25
Выход коагулюма, %	34,7	58,9	67,2	78,2	87,6	90,9	96,3
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп
Вид коагулянта	ВПК-402						
Температура, °С	20						
Расход ВПК-402, кг/т каучука	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50
Выход коагулюма, %	13,3	25,8	44,7	69,8	86,8	92,9	95,5
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп
Вид коагулянта	Бензотриазол гидрохлорид (БТГХ)						
Температура, °С	1/ 20						
Расход БТГХ, кг/т каучука	1,25	2,50	4,00	5,00	7,00	10,0 0	12,0 0
Выход коагулюма, %	<u>86,8</u> 67,6	<u>90,4</u> 81,9	<u>94,2</u> 83,0	<u>96,5</u> 88,1	- 90,5	- 94,3	- 95,2
Оценка полноты коагуляции	кнп кнп	кнп кнп	кп кнп	кп кнп	- кнп	- кп	- кп
Вид коагулянта	Бензотриазол гидрохлорид (БТГХ)						
Температура, °С	60						
Расход БТГХ, кг/т каучука	1,25	2,50	5,00	10,0 0	15,0 0	20,0 0	22,0 0
Выход коагулюма, %	43,6	53,8	73,3	85,7	89,5	95,2	96,4
Оценка полноты коагуляции	кнп	кп	кнп	кнп	кнп	кп	кп

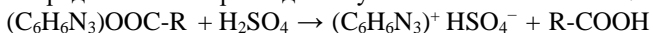
Примечание: расход серной кислоты – 15 кг/т каучука

Процесс коагуляции протекает в результате взаимодействий латексных глобул, несущих на поверхности адсорбционные слои анионных

ПАВ, с молекулами БТГХ. Протекает нейтрализационная коагуляция, характерна для действия катионного электролита :



В кислой среде возможен распад малоустойчивого комплекса :



с образованием сернокислой соли бензотриазола, способной выполнять функцию катионо-активного коагулирующего агента.

Таким образом, серум, после отделения от крошки каучука может быть использован в технологическом процессе для приготовления раствора подкисляющего агента. Такое решение в технологическом процессе производства эмульсионных каучуков будет минимизировать количество сбрасываемых сточных вод цехами выделения каучука из латекса. Содержание стойкого к биологическому разрушению лейканола в серуме снижается с 250 (коагулянт хлорид натрия) до 20 мг/дм³ (коагулянт бензотриазол)

Таким образом:

1. Впервые в производстве эмульсионных каучуков использована соль на основе бензотриазола.

2. Установлено, что гидрохлорид бензотриазола может быть употреблен в технологии выделения каучука из латекса.

3. Процесс коагуляции целесообразно проводить при пониженных температурах, позволяющих снизить расход коагулянта до 4,0 кг/т каучука.

4. Применение бензотриазола в технологическом процессе производства эмульсионных каучуков позволит снизить коррозионную активность компонентов коагулируемой системы и увеличить срок службы технологического оборудования.

Список литературы

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология ластомерных материалов. М.: МППА «Истек». 2009. 504 с.

2. Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. Химия и технология синтетических каучуков. М.: КолосС. 2008. 359 с.

3. Каблов В.Ф., Гамлицкий Ю.А., Тышкевич В.Н. Механика армированных пластиков и резинокордных композитов. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ. 2014. 341 с.

4. Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Издательский дом Академии Естествознания. 2011. 124 с.

ПРОИЗВОДСТВО НИТРАТА КАЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАГЕНТОВ

Новиков Ю.В., Вязенова И.А.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: NovikovTNV@yandex.ru*

Ключевые слова: нитрат калия, технология, органические растворители, азотная кислота, хлорид калия, превращение, качество продукции

Работа посвящена анализу описанных в литературе технологий получения нитрата калия с применением органических растворителей, с целью создания технологических приемов, позволяющих увеличить выход готового продукта, соответствующего требованиям ГОСТ [1].

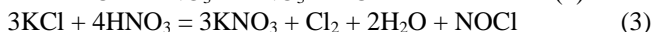
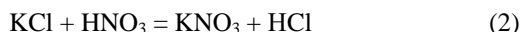
Нитрат калия (НК) – бесцветное кристаллическое вещество, которое находит применение в качестве удобрения, в электровакуумной промышленности, металлургии, оптическом стекловарении, при производстве пороха и др.

Основной промышленный способ получения НК - обменная реакция между нитратом натрия и хлоридом калия по реакции (1):



Этот процесс в России реализован на предприятии – Филиал «Азот» АО «ОХК «УРАЛХИМ» в городе Березники [2].

Реакция (2 и 3) лежит в основе другой группы методов получения НК:



Из литературных источников известно [3], что с помощью полярных органических жидкостей — спиртов, кетонов, эфиров — можно влиять на реакции обменного разложения, например между солями и кислотами - в этом случае в водном растворе устанавливается равновесие:



где В и Н — катионы (Н — водород), Х и Y — анионы, а в концентрированных системах избытки солей ВХ и ВY могут находиться и в твердых фазах.

По реакции (2) можно получить НК: при добавлении к системе органического растворителя будут образовываться две жидкие фазы водная и неводная, причем водная фаза будет представлять собой раствор солей ВХ и ВY, а кислоты будут распределяться между обеими фазами

(органической и неорганической), но так как коэффициенты распределения кислот HY и HX между фазами различны, то в неводную фазу будет переходить преимущественно одна из кислот (например, HX), что позволит сместить равновесие реакции в водной фазе в сторону образования соли (BY), которую можно выкристаллизовать из водного раствора после отделения его от органического растворителя, а последний может быть регенерирован промывкой водой (для извлечения растворенной в нем кислоты) и возвращен в процесс.

Зная растворимости компонентов в органических фазах, можно подобрать такие условия, когда в твердой фазе будет одна из солей, которая может быть получена простым разделением фаз, а регенерацию растворителя можно осуществить дистилляцией с одновременным извлечением образовавшейся кислоты.

В патенте США [4] описан способ получения НК по реакции (2) в водном растворе при температуре от $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Особенность предложенной технологии состоит в том, что азотная кислота полностью используется (неизрасходованная возвращается в технологический процесс), а в качестве побочного продукта получают не содержащие калия водные растворы соляной кислоты высокой концентрации.

Суть процесса заключается в удалении образующейся HCl из реакционной смеси, что приводит к смещению равновесия реакции в сторону образования НК. Достигается это введением в реакционную смесь органического растворителя, частично смешивающегося с водой, в который экстрагируется образующаяся HCl .

Известен способ, когда реагенты, азотная кислота и хлорид калия вводят в реакционную массу в стехиометрических пропорциях, причем превращение KCl в KNO_3 происходит практически в твердой фазе, однако для более полного превращения предпочтительно присутствие определенного количества водной фазы, причем эта водная фаза представляет собой кислотосодержащий раствор на уровне, зависящем от температуры реакции и кислотности растворителя, который насыщен по отношению к KCl и KNO_3 . Водный баланс в течение всего процесса регулируется так, чтобы количество водной фазы (раствора) оставалось постоянным.

Оптимум температуры реакции лежит в диапазоне от 0 до 10°C .

Превращение KCl в KNO_3 осуществляется в серии реакторов с мешалками, причем реагенты, рециркулирующий растворитель и рассол подают в первый сосуд, а трехфазная реакционная смесь, состоящая из твердого НК, соляной кислоты, азотно-кислотного растворителя и рассола подается в сосуд для декантации. Далее растворитель отделяют и подают в систему отделения в качестве побочного продукта соляной кислоты в виде очень разбавленного водного раствора, имеющего концентрацию от 5 до

8%, а чтобы стать товарным продуктом эту соляную кислоту упаривают, что требует дополнительных затрат тепловой энергии.

Органические растворители, предложенные для вышеописанного процесса, являются специфическими, то есть в них растворяются только кислоты, а соли не экстрагируются.

Но авторы отмечают, что имеется проблема в том, что они не селективны в отношении соляной кислоты, то есть азотная кислота соэкстрагируется одновременно с соляной. Это еще один недостаток процесса, который требует дополнительной обработки конечного раствора, например формальдегидом для удаления азотной кислоты.

В вышеназванном патенте США предлагаются следующие новые технологические решения для способа производства НК из хлорида калия и азотной кислоты, который включает стадии:

1 - проведение реакции между хлоридом калия и азотной кислотой в водной среде при температуре в диапазоне от -25 до $+10$ °С, причем указанные реагенты находятся в диапазоне 0,9 моль HNO_3 на 1 моль KCl и до 3 моль HNO_3 на моль KCl ;

2 - отделение кристаллов НК от полученного рассола, содержащего ионы K^+ , Cl^- , H^+ и NO_3^- ;

3 - экстракция азотной кислоты из рассола, полученного на стадии 2 органическим растворителем, который выбирают из триалкилфосфатов, например, трибутилфосфат, который удовлетворяет практически всем требованиям к органическим растворителям для промышленных целей: нерастворимость в воде, низкое давление пара, доступность и относительно низкая стоимость, но можно предположить, что трибутилфосфат, являющийся органическим эфиром, может подвергаться гидролизу в сильно кислом рассоле, образующемся согласно предложенной технологии. В результате исследований было установлено, что трибутилфосфат практически стабилен при использовании инертного органического разбавителя, такого как деароматизированный керосин, при температуре от 0 до 25 °С;

4 - отделение органической фазы, содержащей в основном азотную кислоту;

5 - полученный водный рассол, содержащий в основном соляную кислоту и соли калия, вступает в контакт с другим промытым раствором органического растворителя, который извлекает только соляную кислоту, оставляя калиевые соли в водном растворе;

6 - отделение органической фазы, содержащей в основном соляную кислоту;

7 - органическая фаза, содержащая в основном соляную кислоту, промывается водой и в результате образуется водный раствор соляной кислоты высокой концентрации (побочный продукт);

8 - органическая фаза, содержащая в основном азотную кислоту, промывается водой и образовавшийся водный раствор азотной кислоты возвращается на стадию 1.

Опубликованные в последние годы данные по высаливающему действию различных органических спиртов на НК позволят усовершенствовать предложенную выше технологию получения НК [5-7].

Список литературы

1. ГОСТ Р 53949-2010. Селитра калиевая техническая. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019.

2. <http://www.uralchem.ru/>.

3. Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ: учебное пособие. Москва: Высшая школа. 2002. 688 с.

4. Manor, et al. Process for the manufacture of potassium nitrate // United States Patent №4378342. 1983.

5. Синегубова С.И. и др. Высаливание изопропилового спирта из водных растворов нитратом калия // ЖПХ. 2004. Т.22. Вып.12. С.1945-1949.

6. Курский В.Ф., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Политермическое исследование высаливания в тройной системе нитрат калия-вода-метилдиэтиламин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8. Вып. 1. С.25-31.

7. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Аппроксимация данных для построения бинальной кривой фазовых диаграмм некоторых тройных систем соль – вода – изопропиловый (н-пропиловый) спирт // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19. Вып. 3. С. 274-283.

УПРАВЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ РАЗДЕЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Олейниц Е.Ю., Дейнека В.И.

*Белгородский государственный национальный исследовательский
университет, Белгород,*

e-mail: oleinits_e@bsu.edu.ru

Ключевые слова: антоцианы, черника, ВЭЖХ, селективность разделения.

В настоящее время большой популярностью пользуются препараты на основе антоцианов плодов черники для лечения и профилактики офтальмологических заболеваний [1]. Это обуславливает актуальность задачи по установлению контроля качества и состава препаратов на основе черники [2].

Антоциановый состав плодов черники многокомпонентен [3] и включает в себя 3-галактозиды (пики 1, 3, 7, 9, 12 на рисунке), 3-глюкозиды (пики 2, 5, 8, 11, 14) и 3-арабинозиды (4, 7, 10, 13, 15) пяти основных антоцианидинов – дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина и мальвидина (порядок элюирования). Анализ влияния состава подвижной фазы на разделение антоцианов плодов черники показал, что разделение всех пятнадцати компонентов осуществить практически не возможно при использовании подвижных фаз на основе растворов ацетонитрила и муравьиной кислоты в воде при температуре 40°C со стационарной фазой Symmetry C18 – всегда находятся пары компонентов с одинаковыми временами удерживания.

Но температура наряду с составом подвижной фазы и выбором марки стационарной фазы может оказаться одним из параметров, влияющих на селективность разделения многокомпонентных смесей. Изменение селективности разделения пар веществ при изменении температуры возможно при различии энтальпий переноса критических пар анализируемых компонентов с подвижной на стационарную фазу.

Для всех 15-ти компонентов были рассчитаны энтальпии по уравнению зависимости натуральных логарифмов факторов удерживания от температуры разделения [4] для тех же стационарной и подвижных фаз. В качестве метчика «мертвого» времени использовали урацил.

$$\ln k(i) = -\frac{\Delta H(i)}{RT} + \frac{\Delta S(i)}{R} + \ln \frac{V_{sp}}{V_{mp}}$$

где $\Delta H(i)$ – энтальпия сорбции i -го компонента, $\Delta S(i)$ – его энтропия сорбции, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура (К), V – объемы стационарной (sp) и подвижной (mp) фаз.

На основании полученных результатов (табл. 1), можно сделать вывод, что процесс переноса антоцианов экстракта черники с подвижной фазы на стационарную является экзотермическим.

Таблица 1. Энтальпия переноса антоцианов из подвижной фазы на стационарную в элюенте 6 об. % CH_3CN и 10 об.% HCOOH в воде, кДж/моль

Агликон	$\Delta H_{tr \rightarrow sp}^0$, кДж/моль ($\pm 3\%$) для 3-гликозидов:		
	3-галактозиды	3-глюкозиды	3-арабинозиды
Дельфинидин	-35.8	-36.3	-33.8
Цианидин	-31.9	-33.1	-32.4
Петунидин	-32.9	-34.4	-33.8
Пеонидин	-30.9	-32.5	-31.9
Мальвидин	-32.5	-34.2	-33.8

Однако существуют различия в значениях энтальпий для некоторых проблемных пар. Так, например, для пары Dp3Gala и Cy3Aga энтальпии -33.8 и -31.9 кДж/моль, соответственно. Тогда логичным является предположение, что при росте температуры термостата колонки удерживание 3-галактозидов должно сильнее уменьшаться по сравнению с удерживанием соответствующих 3-арабинозидов, а при уменьшении температуры должно произойти обращение порядка элюирования. Найденная нами температура 25⁰С подтверждает такое предположение и позволяет разделить все 15 компонентов как в градиентном, так и в изократическом режиме.

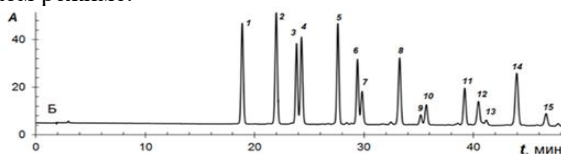


Рис. Разделение 15-ти антоцианов плодов черники

Список литературы

1. Wang Y., Zhao L., Lu F., Yang X., Deng Q., Ji B., Huang F. Retinoprotective effects of bilberry anthocyanins via antioxidant, anti-inflammatory, and anti-apoptotic mechanisms in a visible light-induced retinal degeneration model in pigmented rabbits // *Molecules*. 2015. V. 20. P. 22395.
2. Govindaraghavan S. Pharmacopeial HPLC identification methods are not sufficient to detect adulterations in commercial bilberry (*Vaccinium myrtillus*) extracts. Anthocyanin profile provides additional clues // *Fitoterapia*. 2014. V. 99. P. 124.
3. Lee J. Anthocyanin analyses of *Vaccinium* fruit dietary supplements // *Food Sci. Nutr*. 2016. V. 4. P. 742.
4. Harborne J.B. Spectral methods of characterizing anthocyanins // *Biochem. J*. 1958. V. 70. P. 22.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРИЛИДЕНЦИАНОТИО(СЕЛЕНО)АЦЕТАМИДОВ С ДИБЕНЗОИЛМЕТАНОМ В УСЛОВИЯХ ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА

Пахолка Н.А.^{1,2}, Фролов К.А.^{1,2}, Доценко В.В.³, Кривоколыско С.Г.^{1,2}

¹Луганский национальный университет имени Владимира Даля,
НИЛ «Химэкс», Луганск,

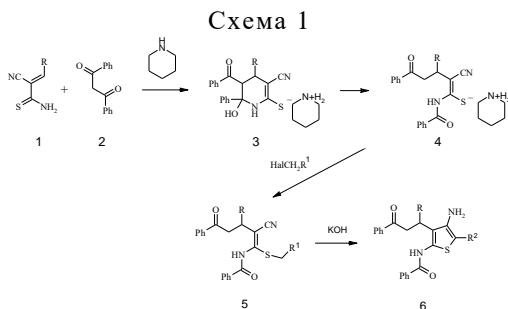
²Луганский государственный медицинский университет
имени Святителя Луки, фармацевтический факультет, Луганск,

³Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия,
e-mail: shakior1996@gmail.com

Ключевые слова: дибензоилметан, цианотиоацетамид, цианоселеноацетамид.

За последний век достижения химической, медицинской и фармацевтических наук смогли значительно продлить жизнь человека. Многие болезни остались в прошлом. Однако новое время принесло и новые заболевания. Одним из перспективных направлений органического синтеза остается поиск принципиально новых лекарственных веществ, производных цианотиоацетамида [1] и цианоселеноацетамида [2].

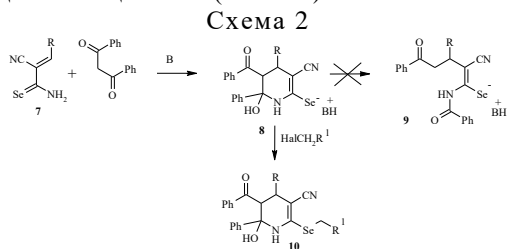
В продолжение наших исследований [3] нами показано, что в результате взаимодействия производных тиамида **1** с дибензоилметаном **2** в присутствии пиперидина образуются соли **3**, в результате рециклизации которых образуются продукты **4**, использованные нами для получения продуктов **5-6**.



R = 2-ClC₆H₄, Ph, 2-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄; R¹ = H, Me, Et, Pr, CH=CH₂, Ph, CONH₂, COOMe, COOEt, CPh, CO(4-BrC₆H₄), CO(4-ClC₆H₄), CONHPh; R² = CONH₂, COOMe, COOEt, CPh, CO(4-BrC₆H₄), CO(4-ClC₆H₄), CONHPh

В свою очередь введение в данную реакцию структурного аналога арилиденцианотиоацетамида – арилиденцианоселеноацетамида **7**, дибензоилметана **2** и избытка основания (пиперидина или морфолина)

приводит к образованию солей **8** (Схема 2), которые не подвергаются рециклизации приводящей к образованию селенолатов **9**, аналогично серосодержащих аналогов (Схема 1). Полученные селенолаты **8** алкилируются по атому селена с невысокими (наблюдается окисление соли и выпадение элементарного селена) выходами до 50% с сохранением тетрагидропиридинового цикла **10** (Схема 2).



R = 2-тиенил, 2-фурил, 2-ClC₆H₄, Ph, 2-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄; R¹ = H, Me, Et, Pr, CH=CH₂, Ph, CONH₂, COOMe, COOEt, COPh, CO(4-BrC₆H₄), CO(4-ClC₆H₄), CONHPh; R² = CONH₂, COOMe, COOEt, COPh, CO(4-BrC₆H₄), CO(4-ClC₆H₄), CONHPh; B = морфолин, пиперидин.

Строение всех продуктов реакций установлено на основании данных разнообразных методов: ЯМР-спектроскопии, ИК-спектрофотометрии, хроматомасс-спектрологии, рентгеноструктурного анализа.

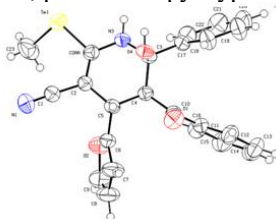


Рис. Молекулярная структура (данные РСА) соединения **10**.

Список литературы

1. Магеррамов А.М., Шихалиев Н.Г., Дяченко В.Д., Дяченко И.В., Ненайденко В.Г. α -Цианоацетамид. М.: Техносфера. 2018.
2. Доценко В.В., Фролов К.А., Кривоколыско С.Г. Химия цианоселеноацетамида // Химия гетероциклических соединений. 2013. № 5. С. 705-724.
3. Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д., Чернега А.Н., Литвинов В.П. Синтез и свойства 6-гидрокси-5-бензоил-6-фенил-4-(2-хлорфенил)-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолатов аммония // Химия гетероциклических соединений. 2001. № 6. С. 790-796.

ИССЛЕДОВАНИЕ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА

Сальникова К.Е.^{1,2}, Матвеева В.Г.^{1,2}, Сульман Э.М.^{1,2}, Сульман М.Г.^{1,2}

¹*Тверской государственной университет, Тверь,*

²*Тверской государственной технической университет, Тверь,*

e-mail: salnikova.k.e@yandex.ru

Ключевые слова: фурфурол, фурфуриловый спирт, катализатор, гидрирование, рутений.

С началом промышленной революции рост общества порождает различные проблемы в глобальном масштабе, выделяя в основном массовое образование твердых и жидких остатков, а также газообразных загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу, которые наносят ущерб качеству воздуха и приводят к потере ископаемых топлив [1]. Из-за всемирного кризиса ископаемых ресурсов и растущих экологических проблем большое внимание было уделено исследованию каталитического превращения возобновляемой и производных биомассы в химикаты на платформе с высокой добавленной стоимостью. Фурфурол, который получают из сахаров C₅ в лигноцеллюлозной биомассе, был широко исследован и считается одной из самых интересных молекул платформы [2].

В связи с непосредственным интересом в промышленности превращение фурфурола в такие соединения, как фурфуриловый спирт, 5-гидроксиметилфурфурол, фуран, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран и др., было предметом интенсивных исследований (см. рисунок). Например, фурфуриловый спирт используется в производстве лизина, смазок и пластификаторов, в то время как 2-метилфуран используется в качестве важного промежуточного продукта в мелкой химии, фармацевтике и парфюмерии [3].

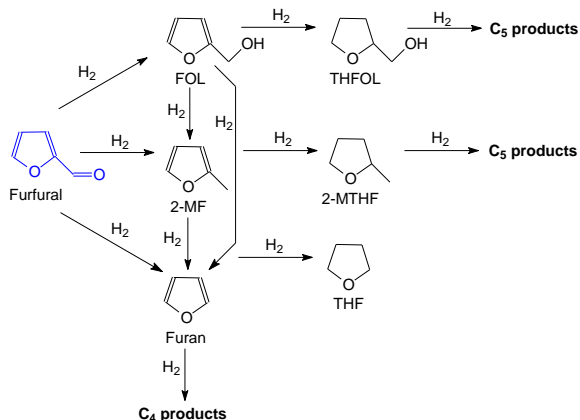


Схема реакции каталитического гидрирования фурфуrolа [3]

В данной работе было проведено жидкофазное гидрирование фурфуrolа в присутствии рутениевых катализаторов, которое проводилось с использованием реактора автоклавного типа the Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instruments). Время одного эксперимента составляло 180 мин. В типичном эксперименте 0,1 г катализатора Ru добавляли в 48 мл пропанола-2 и 2 мл фурфуrolа и проводили гидрирование в течение 180 минут при температуре реакции (120 °C) и давлении (6,0 МПа) при перемешивании (1000 об/мин).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК-2018» (50098) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта 19-38-90049.

Список литературы

1. Maderuelo-Solera R., López-Asensio R., Cecilia J.A., Jiménez-Gómez C.P., García-Sancho C., Moreno-Tost R., Maireles-Torres P. Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over calcined MgFe hydrotalcites // *Applied Clay Science*. 2019. V. 183. P. 1-12.
2. Feng Li, Wenxi Zhu, Shanshan Jiang, Yue Wang, Hua Song, Cuiqin Li Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Fe₃O₄ modified Ru/Carbon nanotubes catalysts // *International journal of hydrogen energy*. 2020. V. 45. P. 1981-1990.
3. Toledo F., Ghampson I.T., Sepúlveda C., R. García, Fierro J.L.G., Videla A., Serpell R., Escalona N. Effect of Re content and support in the liquid phase conversion of furfural to furfuryl alcohol and 2-methyl furan over ReOx catalysts // *Fuel*. 2019. V. 242. P. 532-544.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ γ - Al_2O_3 КАК ПОДЛОЖКИ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново*

e-mail: morgandvs37@gmail.com.

Ключевые слова: механохимия, катализатор, γ - Al_2O_3 , размер частиц, планетарная мельница, моноэтаноламин, триэтаноламин, изопропиловый спирт.

Механохимическая обработка широко используется в синтезе катализаторов на основе металлов и их оксидов. Одним из примеров может служить обработка различных полупродуктов катализаторов процессов с участием водородсодержащих газов в мельницах-активаторах различного типа [1]. При таком способе обработки происходит как изменение дисперсности частиц, так и распад высокомолекулярных соединений на более простые. Таким образом, механохимия в технологии катализаторов является одним из наиболее перспективных методов, который отличает отсутствие отходов, снижение числа стадий синтеза, уменьшение времени и общих трудозатрат.

Основной подложкой для катализаторов является γ - Al_2O_3 . Однако, при использовании механохимической обработки происходит уменьшение поверхности, снижение пористости и наблюдается значительная коагуляция. Целью работы являлось выявить влияние добавок ПАВ на дисперсность частиц при механоактивации в планетарной мельнице при разных режимах. В качестве ПАВ использовались моноэтаноламин, триэтаноламин и изопропиловый спирт.

Исследование проводилось в планетарной мельнице «Активатор -2SL» со скоростью вращения центральной оси 993 об/мин и скоростью вращения барабанов 1490 об/мин. В качестве мелющих тел использовались шары массой 300 г (Сталь ШХ15, $d=5$ мм и $d=10$ мм). Засыпка порошка γ - Al_2O_3 = 40 г. Скорость вращения барабанов изменялась с помощью частотного преобразователя.

Проводилось исследование механохимической активации γ - Al_2O_3 при частоте 894 об/мин. с добавлением триэтаноламина в количестве 0,01% мас. Время нахождения порошка γ - Al_2O_3 в мельнице варьировалось от 3 до 7 минут. Следующим этапом стало исследование механохимической активации γ - Al_2O_3 при частоте 894 об/мин с добавлением изопропилового спирта в количестве 0,1% мас. Время нахождения порошка γ - Al_2O_3 в мельнице составило 3 мин. На третьем этапе исследовали механохимическую активацию γ - Al_2O_3 при частоте 894 об/мин с

добавлением моноэтаноламина в количестве 0,01% мас. Время нахождения порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в мельнице варьировалось от 5 до 7 минут.

Заключительным этапом было исследование механохимической активации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при частоте 1341 об/мин с добавлением триэтаноламина в количестве 0,01% мас. и добавлением моноэтаноламина в количестве 0,01% мас. Время нахождения порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в мельнице составило 5 мин.

Лазерный анализ распределения частиц по размерам выполнен на приборе Laser-Partikel-Sizer «Analysette 22», являющемся универсальным прибором для установления дисперсности частиц твердых веществ в жидкости, газе (суспензии, аэрозоли) или эмульсиях. Результаты исследования представлены на графиках.

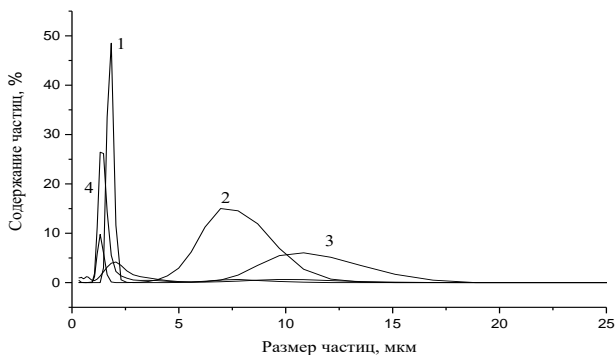


Рис. 1. Функции распределения частиц по радиусу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки его в планетарной мельнице, с добавкой триэтаноламина в количестве 0,01% мас.: 894об/мин.

- 1- необработанный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- 2- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3 минуты);
- 3- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 минут);
- 4- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7 минут).

Из графика (рис. 1) видно, что при механообработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавлением 0,01% мас. триэтаноламина на протяжении 3 и 5 минут при 894 об/мин. происходит укрупнение фракции, однако при увеличении времени пребывания порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в барабане до 7 минут увеличивается количество мелкой фракции.

На графике (рис. 2) показана функция распределения частиц по радиусу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки его в планетарной мельнице, с добавкой изопропилового спирта в количестве 1% мас. и 894 об/мин. Спустя 3

минуты обработки как и в первом случае наблюдается увеличение размера частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Третьим (рис. 3) проводилось исследование функции распределения частиц по радиусу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки его в планетарной мельнице, с добавкой моноэтаноламина в количестве 0,01% мас. при частоте оборотов 894об/мин. Из данного графика можно заметить, что как и в предыдущих случаях, происходит укрупнение частиц.

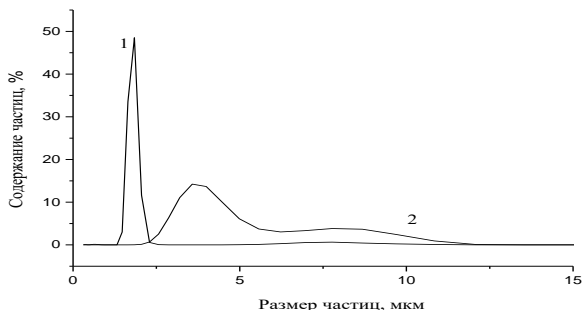


Рис. 2. Функции распределения частиц по радиусу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки его в планетарной мельнице, с добавкой изопропилового спирта в количестве 1%: 894 об/мин.

- 1- необработанный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- 2- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3 минуты).

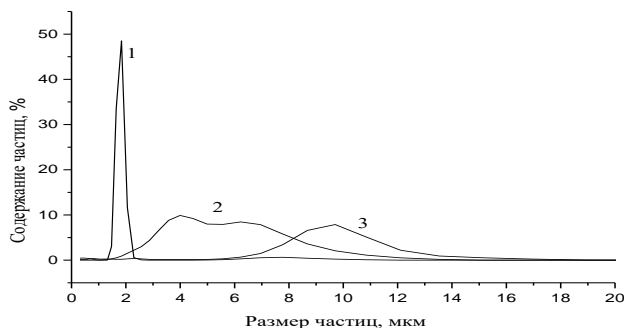


Рис. 3. Функции распределения частиц по радиусу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки его в планетарной мельнице, с добавкой моноэтаноламина в количестве 0,01% мас.: 894 об/мин. 1- необработанный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

- 2- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 минут);
- 3- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7 минут).

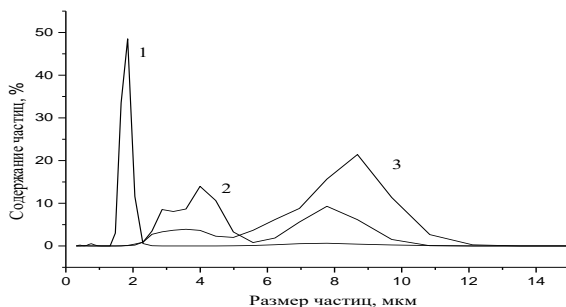


Рис. 4. Функции распределения частиц по радиусу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки его в планетарной мельнице, с добавкой моноэтаноламина в количестве 0,01% мас., с добавкой триэтаноламина в количестве 0,01% мас.: 1341об/мин. 1- необработанный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Моноэтаноламин (5 минут); 3- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Триэтаноламин (5 минут).

На последнем графике (рис. 4) представлена функция распределения частиц по радиусу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки его в планетарной мельнице, с добавкой моноэтаноламина в количестве 0,01% мас., с добавкой триэтаноламина в количестве 0,01% мас. и при частоте 1341об/мин. В данном случае происходит аналогичное увеличение размера частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее оптимальным способом механохимической обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно считать обработку в планетарной мельнице с добавлением 0,01% мас. триэтаноламина при 894 об/мин. и времени пребывания 7 минут. Кроме того, были проведены измерения удельной поверхности и пористости полученных образцов методом низкотемпературной адсорбции азота, полученные данные также лягут в основу научно-обоснованного подбора условий проведения механосинтеза нанесенных катализаторов реакций гидрогенизации.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010. Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2020 (№ 20-03-460-28).

Список литературы

1. Широков Ю.Г. Механохимия в технологии катализаторов. Изв. : Издание Ивановского Государственного Химико-Технологического Университета. 2005. 350 с.

ДЕЗАКТИВАЦИИ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н₂ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Соромотин В.Н., Яковенко Р.Е., Зубков И.Н.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова, Новочеркасск,

e-mail: kilativ90@yandex.ru

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, дезактивация, синтетические углеводороды.

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является перспективным методом переработки углеродсодержащего сырья в чистые топлива, качественные смазочные материалы и высокомолекулярные алканы [1]. В СФТ преимущественно применяются железные и кобальтовые катализаторы [2]. Кобальтовый катализатор оптимален для синтеза углеводородов топливных фракций, имеет низкую селективность по кислородсодержащим углеводородам и высокую селективность по длинноцепочечным парафинам. Дезактивация катализатора является одной из основных проблем в СФТ [3], а в сочетании с относительно высокой ценой на кобальт повышение срока службы катализатора позволит увеличить конкурентоспособность данной технологии. СФТ является многостадийным процессом, имеет множество продуктов и полупродуктов, поэтому определить тип дезактивации, оказывающей существенное влияние на СФТ, проблематично. Можно выделить основные пути дезактивации катализаторов СФТ: спекание мелкодисперсных частиц кобальта, окисление кобальта продуктовой водой, отравление каталитическими ядами и зауглероживание [3]. Следует отметить, что интерес к пониманию механизмов дезактивации в СФТ продолжает возрастать, так как именно этот процесс определяет срок службы катализатора.

Цель работы: установление закономерностей, отражающих взаимосвязь технологических параметров и причины дезактивации Со—Al₂O₃/SiO₂ катализатора [4], разработанного в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы», в условиях высокопроизводительного синтеза в длительных непрерывных испытаниях (1000 ч. T=198-237 °C, P=60 атм., Н₂/СО=1,85 и ОСГ = 600-1000 ч⁻¹) для селективного получения длинноцепочечных углеводородов.

Для поддержания конверсии СО на уровне 80% на всех этапах синтеза поднимали температуру. Фактическая средняя конверсия составляла 82% на каждом этапе. Повышение температуры с течением времени хорошо аппроксимировалось линейной функцией. Наклон линии регрессии ($tg\alpha$)

представляет собой меру скорости дезактивации катализатора (см. рисунок).

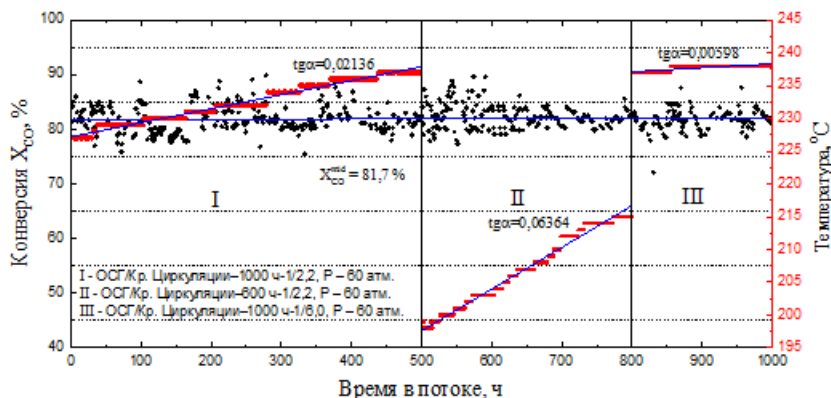


Рис. Конверсия CO за 1000 часов.

Катализатор предварительно прошел этап разработки в условиях 20 атм. на протяжении 100 ч и 40 атм. еще 100 ч. при температуре, соответствующей значению конверсии CO 50%.

Во время первого этапа наблюдалась скорость дезактивации по 2°C за 100 ч (таблица 1). После уменьшения ОСГ во втором этапе и снижения температуры до значения, соответствующего конверсии CO равной 80%, скорость дезактивации возросла в 3 раза. Однако после возвращения на начальные значения ОСГ скорость дезактивация уменьшилась даже в сравнении с первым этапом (1°C за 100 ч).

Таблица 1. Каталитические испытания.

Этап	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	Конверсия ^a CO, %	Селективность ^a , %			
			CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	C_{5+}	CO_2
I	227-238	81,7	12,1	7,0	79,7	1,2
II	198-217	82,4	5,6	4,0	90,2	0,1
III	237-238	82,2	10,0	5,7	81,7	2,6

^a – усредненное значение

Размер частиц кобальта на свеже-восстановленном, разработанном и отработанном катализаторах изучали с помощью ПЭМ [4]. Для свеже-восстановленного катализатора средний размер частиц кобальта составлял 9,9 нм, для разработанного 13,2 нм и для отработавшего 1000 ч 15,7 нм. Таким образом, основное укрупнение частиц кобальта, в результате спекания произошло в режиме разработки (100 ч). Следовательно, в

длительном эксперименте спекание было не основной причиной дезактивации.

По данным РФЭС содержание неокисленного кобальта в разработанном и отработанном катализаторах близко, но несколько ниже для последнего (26 и 24 % соответственно) [4].

Самая высокая селективность по продуктам C_{5+} , а также самая низкая селективность по метану были достигнуты во время второго этапа. С помощью ГХМС были анализированы продукты синтеза, концентрация углеводородов C_{35+} синтезированных во время второго этапа была самой высокой. Однако уменьшение ОСГ в этом эксперименте снизило производительность катализатора по углеводородам C_{5+} . Наивысшая производительность достигнута на третьем этапе (таблица 2).

Таблица 2. Состав продуктов синтеза

Этап	Производительность кг $M_{кат}^{-3}ч^{-1}$	АШФ α^a	Состав, %		
			Линейные аканы	Разветвленные алканы	Алкены
I	147	0,929	88,9	0,5	10,6
II	100	0,934	85,7	1,9	12,4
III	154	0,932	79,5	1,0	19,5

^a Вероятность роста цепи по уравнению Андерсона-Шульца-Флори

По результатам работы сделаны выводы: спекание частиц кобальта и их окисление продуктовой водой не вносят существенный вклад в скорость дезактивации, это видно из результатов физико-химических исследований; накопление вязких углеводородов (C_{35+}) внутри зерен катализатора препятствует диффузии реагентов к активным центрам, снижая активность катализатора. Повышение ОСГ приведет к уменьшению времени контакта синтез-газа с катализатором, а значит, длина цепи синтезируемых углеводородов будет короче, что уменьшит вязкость и поможет отвести тяжелые продукты с поверхности зерен катализатора, также снизить парциальное давление паров воды. Мы пришли к выводу, что загрязнение воском катализатора является наиболее важным фактором ответственным за дезактивацию катализатора в промышленных условиях. Чтобы уменьшить его влияние, следует применять высокие значения ОСГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №10.2980.2017/4.6, и гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-364.2019.3 с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Список литературы

1. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels // *Chemical Reviews*. 2007. V. 107(5). P. 1692-1744.
2. Dry M.E. Present and future applications of the Fischer–Tropsch process // *Applied Catalysis A, General*. 2004. V. 1. № 276. P. 1-3.
3. Bartholomew C.H., Keyvanloo K., Fisher M.J., Hecker W.C., Lancee R.J., Jacobs G. Kinetics of deactivation by carbon of a cobalt Fischer–Tropsch catalyst: Effects of CO and H₂ partial pressures // *Journal of Catalysis*. 2015. V. 327. P. 33-47.
4. Savost'yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Maslakov K.I., Zubkov I.N., Soromotin V.N., Kozakov A.T., Nicolskii A.V., Mitchenko S.A. Deactivation of Co-Al₂O₃/SiO₂ Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst in Industrially Relevant Conditions // *Catalysis Letters*. 2020. P. 1-10.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОМ ДИОКСИДЕ ТИТАНА

Ульянкина А.А., Чижикова А.А.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И.Платова, Новочеркасск,
e-mail: anya-barbashova@yandex.ru*

Ключевые слова: 5-гидроксиметилфурфурол, диоксид титана, электрохимический синтез, фотокаталитическое окисление, 2,5-диформилфуран

В настоящее время в связи с изменением климата и исчерпанием ископаемых ресурсов возрастает интерес ученых к проблемам использования возобновляемого сырья для производства различной химической продукции и топлив. Углеводную биомассу рассматривают в качестве перспективной альтернативы нефти и природному газу. Ключевым реагентом, полученным из биомассы, является 5-гидроксиметилфурфурол (5 ГМФ), так называемое «соединение-платформа», на основе которого могут быть получены разнообразные практически ценные вещества [1]. Важное место среди соединений, синтезированных на основе 5 ГМФ, занимает 2,5-диформилфуран (2,5 ДФФ), который может быть широко использован в синтезе лекарственных препаратов, фунгицидов, полимеров и др [2]. 2,5 ДФФ получают, главным образом, каталитическим окислением в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов. Однако, часто каталитические процессы проводят в среде органических растворителей при повышенных температурах и давлениях, что характеризует их как неэкологичные и энергозатратные. В последнее время в качестве перспективной энергосберегающей и экологически чистой технологии рассматривают фотокатализ. Несмотря на то, что чаще всего фотокаталитические реакции используют для неселективного окисления органических соединений в целях очистки воды и воздуха, возможно также протекание процессов селективного окисления или восстановления различных веществ с образованием ценных химических продуктов. В общем случае селективность определяется типом и кристалличностью фотокатализатора, интенсивностью излучения и другими факторами. Несмотря на постоянный поиск новых эффективных фотокатализаторов, материалы на основе диоксида титана обладают большим потенциалом для коммерческого использования в связи с достаточной химической и физической стабильностью, нетоксичностью и высокой фотоактивностью. При этом

варьирование структурных характеристик позволяет синтезировать материалы с желаемыми свойствами.

В работе наночастицы диоксида титана анагазной модификации с размером около 10 нм были синтезированы путем электрохимического окисления титана под действием асимметричного переменного импульсного тока (1,0:0,2 А/см²) в растворе 2М NaCl с последующим отжигом полученного низкокristаллического продукта [3]. Фотокаталитическое окисление водного раствора 5 ГМФ (0,4 ммоль/л, 50 мл) проводили в присутствии синтезированных наночастиц TiO₂ (1,0 г/л) при облучении УФ светом ($\lambda_{\text{макс}}=365$ нм) разной интенсивности (3, 6 и 10 мВт/см²) и продувке кислородом (3 мл/мин). Концентрации веществ в реакционной смеси определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Agilent 1260 Infinity LC) с использованием колонки C18 и подвижной фазы ацетонитрил-вода (70:30).

Было установлено, что в присутствии синтезированного TiO₂ при интенсивности света 3,0 мВт/см² происходит практически полная деградация 5 ГМФ, при этом максимальная селективность по 2,5 ДФФ составляет 11,9 %. Однако, при добавлении СН₃ОН селективность возрастает до 33,4 %, а общая эффективность и скорость деградации 5 ГМФ падает. Это связано с тем, что молекулы СН₃ОН способны обеспечивать захват носителей заряда в виде фотогенерированных вакансий h⁺, которые, в свою очередь, участвуют в процессах неселективного окисления, и выводить их из реакции. Следует отметить, что максимальная селективность образования 2,5 ДФФ в присутствии электрохимически синтезированного диоксида титана оказалась выше, чем в присутствии полученного золь-гель методом в работе [4], где она составила около 22,0 %.

Также было показано, что при увеличении интенсивности УФ света в присутствии СН₃ОН общая скорость деградации 5 ГМФ растет, а селективность по 2,5 ДФФ падает (см. рисунок), что может быть связано с большим вкладом фотоллиза 5 ГМФ и продукта его окисления. К тому же селективность по 2,5 ДФФ уменьшается со временем, что объясняется его дальнейшей минерализацией в растворе.

Для сравнения были проведены исследования фотодegradации 5 ГМФ в присутствии коммерческого диоксида титана P25. Важно отметить, что для P25 образование 2,5 ДФФ наблюдалось только в следовых количествах, что свидетельствует о его низкой способности к селективному окислению 5 ГМФ до 2,5 ДФФ.

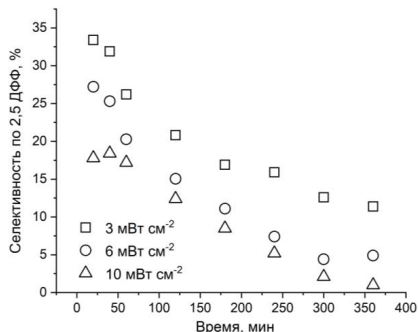


Рис. Влияние интенсивности УФ излучения на селективность образования 2,5 ДФФ

Таким образом, в работе была показана возможность фотокаталитического окисления 5 ГМФ в водном растворе с образованием 2,5 ДФФ в присутствии наночастиц диоксида титана, электрохимически синтезированного под действием переменного импульсного тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (соглашение № 16-13-10444П).

Список литературы

1. Клушин В.А., Галкин К.И., Кашпарова В.П., Криводаева Е.А., Кравченко О.А., Смирнова Н.В., Чернышев В.М., Анаников В.П. Технологические основы переработки фруктозы в соединение-платформу – 5-гидроксиметилфурфурол высокой чистоты // Журнал органической химии. 2016. Т. 52. №6. С. 783–787.
2. Леонтьева Д.В., Смирнова Н.В. О кинетике электрохимического окисления гидроксиметилфурфуrolа и 2,5 диформилфурана на платиновом электроде в водной среде // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2015. №4. С. 91 – 95.
3. Ульянкина А.А. Сравнительное исследование фотоактивности оксида цинка и диоксида титана, полученных в условиях нестационарного электролиза // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2019. № 1. С. 100 – 104.
4. S. Yurdakal, B. Tek, O. Alagoz, V. Augugliaro, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano. Photocatalytic selective oxidation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde to 2,5-Furandicarbaldehyde in Water by Using Anatase, Rutile, and Brookite TiO₂ Nanoparticles // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2013. V.1. №5. P. 456 – 461.

ПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ БИПОЛЯРНЫХ ПЛАСТИН ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Фаддеев Н.А., Клушин В.А., Смирнова Н.В.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: nikita.faddeev@yandex.ru*

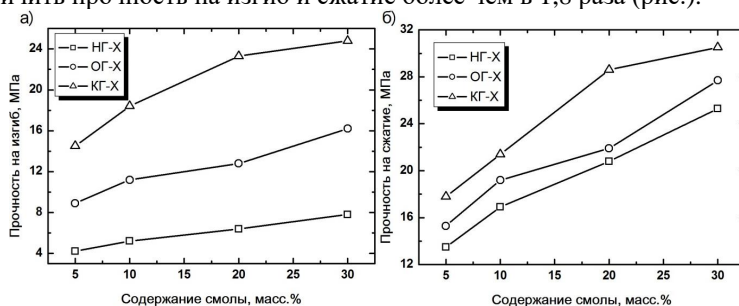
Ключевые слова: биполярные пластины, топливный элемент, проводящие полимерные композиты.

Твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) в последнее время привлекают к себе большое внимание, в связи с экологической обстановкой в мире и ограничением энергетических ресурсов [1]. Эффективность процесса преобразования химической энергии в электрическую энергию в ТПТЭ зависит от многих факторов, в том числе от электропроводности между ячейками, равномерности распределения топлива и окислителя, отвода тепла от ячейки. За выполнение всех указанных функций в ТПТЭ отвечает биполярная пластина (БП) [2]. Проводящие полимерные композиты (ППК) можно считать одними из лучших материалов для БП ТПТЭ, это связано с их электрическими и механическими свойствами, низкой стоимостью и простотой изготовления. ППК получают путем смешивания изолирующей полимерной матрицы с проводящими наполнителями, в производстве БП могут использоваться как термопластичные, так и терморезистивные смолы. Получение смол из возобновляемого сырья заслуживает особого внимания. Соединения платформы, такие как 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), могут стать надежным источником таких смол [3]. 5-ГМФ считается ключевым реагентом для производства практически важных веществ, включая полимеры. 5-ГМФ может быть получен из различных углеводов на биологической основе, включая сахарозу, глюкозу, фруктозу, целлюлозу и т.д. [4]. В процессе производства 5-ГМФ побочными продуктами являются твердые гумины и жидкие смолы, которые состоят из сложных олигомеров и полимеров. Жидкие побочные продукты производства 5-ГМФ (смолы) могут быть интересны в качестве полимерного компонента в ППК. Основными задачами исследования БП из ППК являются увеличения механических свойств и минимизация межфазного контактного сопротивления (МКС) БП.

В данной работе будет рассмотрена возможность использования жидких побочных продуктов синтеза 5-ГМФ (смолы) для получения композитных биполярных пластин для ТПТЭ.

5-ГМФ получали путем превращения гексозосодержащей биомассы в двухфазном водном растворе [5]. Нижний остаток экстрагировали, смола представляет собой нерастворимый осадок, остающийся после экстракции 5-ГМФ. Смолу растворяли в ацетоне, и полученный раствор смешивали с наполнителем. Композиты графит/смола были получены методом горячего прессования. Содержание смолы в композите варьировалось от 5 до 30 мас.%. В качестве электропроводящего наполнителя использовались природный окисленный и коллоидный графиты. Исследование механических свойств образцов проводилось на универсальной испытательной машине РЭМ 20 (Метротест, Россия). Испытание на сжатие проводили до разрушения образца. Прочность на изгиб композитных образцов определяли с помощью испытания на трехточечный изгиб.

Увеличение содержания смолы в композите с 5 до 30 мас.% позволило увеличить прочность на изгиб и сжатие более чем в 1,8 раза (рис.).



Изменение прочности на изгиб (а) и сжатия (б) композитов с увеличением содержания смолы. НГ – натуральный графит, ОГ – окисленный графит, КГ – коллоидный графит.

Следует отметить, что при одинаковом содержании наполнителя образцы показывают разные значения МКС. Это связано с природой самого наполнителя [6]. Фактически, проводимость композитов будет увеличиваться с увеличением загрузки наполнителя до тех пор, пока не будет достигнут порог перколяции [7]. Однако более высокая загрузка наполнителя в композитах часто приводит к слабым механическим свойствам и увеличению пористости.

Исходя из данных, полученных при исследовании механических свойств и межфазного контактного сопротивления, оптимальный состав композита составляет 10 мас. % смолы + 90 мас.% коллоидного графита. Композит с коллоидным графитом в качестве наполнителя показал самое низкое значение МКС и самое высокое значение прочности на изгиб и сжатие. Оптимальное содержание смолы составляет 10 мас. %. Увеличение содержания смолы выше 10 мас. % приводит к резкому увеличению МКС,

что отрицательно сказывается на проводимости композита. В то время как увеличение содержания смолы с 5 до 10 мас.% позволяет увеличить прочность на изгиб и сжатие на 25 % при минимальном увеличении МКС.

Таким образом, проводящий полимерный композит для биполярных пластин ТПТЭ был успешно получен из растительной биомассы. Композит основан на проводящем наполнителе (различных типах графита) и побочном продукте синтеза 5-ГМФ (смоле), состоящем из сложных фурановых олигомеров и полимеров. Наилучшие значения МКС и механических свойств показали композиты, заполненные коллоидным графитом. Оптимальное содержание смолы составило 10 масс.%. МКС, прочность на изгиб и сжатие композита с содержанием смолы 10% составляют 0,035 Ом·см², 18,4 МПа и 21,4 МПа, соответственно. Композит на основе побочного продукта синтеза 5-ГМФ (смолы) и проводящего наполнителя (коллоидный графит) демонстрирует большой потенциал применения в качестве биполярных пластин для ТПТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2019-1850, уникальный идентификационный номер договора RFMEFI60419X0248).

Список литературы

1. Li Y., Yang J., Song J. Structure models and nano energy system design for proton exchange membrane fuel cells in electric energy vehicles // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Т. 67. С. 160-172.
2. Wlodarczyk R. Carbon-based materials for bipolar plates for low-temperatures PEM fuel cells—A review // *Functional Materials Letters*. 2019. Т. 12. № 02. С. 1930001.
3. Mukherjee A., Dumont M. J., Raghavan V. Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities // *Biomass and Bioenergy*. 2015. Т. 72. С. 143-183.
4. Rout P. K. et al. Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock // *Chemical Engineering Science*. 2016. Т. 142. С. 318-346.
5. Klushin V. A. et al. Technological aspects of fructose conversion to high-purity 5-hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical // *Journal of Organic Chemistry*. 2016. Т. 52. № 6. С. 767-771.
6. Brandt N. B., Chudinov S. M., Ponomarev Y. G. (ed.). *Semimetals: 1. Graphite and its Compounds* // Elsevier. 2012.
7. Ardanuy M., Rodríguez-Perez M. A., Algaba I. Electrical conductivity and mechanical properties of vapor-grown carbon nanofibers/trifunctional epoxy composites prepared by direct mixing // *Composites Part B: Engineering*. 2011. Т. 42. № 4. С. 675-681.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКОЛ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПРОЗРАЧНОСТЬЮ

Чикава А.Р., Бурый Д.С., Левашов А.С.

Кубанский государственный университет, Краснодар,

e-mail: latypova9419@mail.ru, aslevashov@mail.ru

Ключевые слова: smart glass, умное стекло, жидкие кристаллы, тонкопленочные проводники, энергосбережение.

Смарт-стекла обладают рядом функций, позволяющих комфортно использовать их в повседневной жизни. Возможностями их использования как в качестве оконных стекол, включающих в себя функции штор или жалюзи, так и в качестве интерьерных перегородок, позволяющих в случае необходимости формировать изолированное пространство, обусловлен интерес к данной технологии. Кроме того, смарт-панели могут быть использованы в транспорте, витринах магазинов, офисах, бизнес-центрах, жилых помещениях [1].

В настоящее время известен ряд способов изготовления смарт-панелей. Наиболее удобной является технология формирования слоя PDLC (*Polymer dispersed liquid crystal*) между двумя прозрачными электропроводящими пленками, нанесенными на стеклянные подложки (рисунок 1).

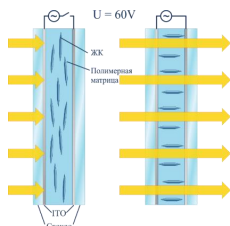


Рис. 1. Схема формирования смарт-стекла

При этом существенное влияние на свойства получаемых смарт-стекол оказывает как размер и однородность капель жидких кристаллов, так и сочетание свойств жидких кристаллов и полимерной матрицы. Помимо совпадения показателей преломления, обеспечивающих хорошую оптическую прозрачность образцов во включенном состоянии, должна быть обеспечена минимальная растворимость жидких кристаллов в образующемся полимере для формирования микродисперсии. Кроме того, межмолекулярные взаимодействия полимерной матрицы и жидких кристаллов влияют на скорость переключения, эффект памяти и другие оптические характеристики. При этом оптическим характеристикам уделяется наибольшее внимание с точки зрения прикладных аспектов [2].

Нами проведено исследование по созданию рецептов для формирования PDLC слоя в смарт-панелях. Оптические данные получаемых образцов определяли с использованием спектрофотометра UV/Vis Spectrophotometer LEKI SS2109UV. Запись спектра производили для образцов во включенном (прозрачном) и выключенном (матовом) состояниях.

Для сравнения характеристик получаемых смарт-стекол исследовались образцы промышленных аналогов: смарт-пленки и смарт-стекло, полученных с использованием коммерческой смеси для формирования PDLC (рисунок 2).

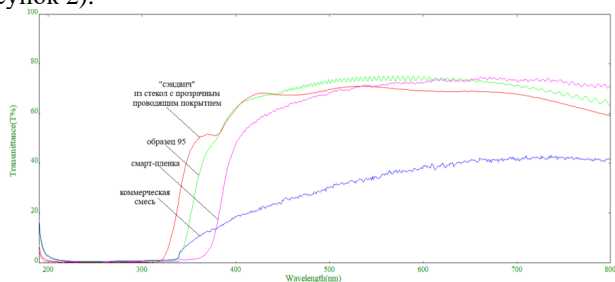


Рис.2. Сравнение оптических характеристик образцов смарт-стекол во включенном состоянии (при 60 В)

Таким образом, нам удалось разработать состав для формирования смарт-стекла, не уступающего по своим характеристикам коммерческим смесям. При этом формируемый образец смарт-стекла обладает хорошими оптическими характеристиками (рисунок 3).



Рис. 3. Образец смарт-стекла

Список литературы

1. Patel P. A smart window that powers itself // Chemical & Engineering News. 2016. Т. 94. № 49. С. 12-12.
2. Ghosh A., Mallick T. K. Evaluation of optical properties and protection factors of a PDLC switchable glazing for low energy building integration // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2018. Т. 176. С. 391-396.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СМАРТ-СТЕКЛОЛ К ДЕЙСТВИЮ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Чикава А.Р., Бурый Д.С., Левашов А.С.

Кубанский государственный университет, Краснодар,

e-mail: latypova9419@mail.ru, aslevashov@mail.ru

Ключевые слова: smart glass, смарт-стекло, тонкопленочные проводники, энергосбережение, устойчивость к УФ-излучению.

Функциональный спектр смарт-стекла включает возможность конструкции быть полностью прозрачной, при необходимости становиться матовой, служить экраном обратной проекции, обладать звукоизолирующими свойствами, более эффективно защищать от ультрафиолетового излучения, обогреваться (функция антиобледенения) [1].

Нами был разработан состав полимерной матрицы (ПМ) и подобрано оптимальное соотношение ПМ/ЖК (жидкие кристаллы), позволяющий формировать образцы смарт-стекла с хорошими оптическими характеристиками.

К готовому смарт-стеклу предъявляется ряд требований, выполнение которых обеспечит его долгое и стабильное функционирование [2]. Потому изучение эксплуатационных характеристик является важным этапом на пути к получению качественных образцов смарт-стекла [3-5].

Одним из основных факторов, способных приводить к изменению рабочих характеристик смарт-стекла, является ультрафиолетовое излучение. Оно может вызывать дополнительную сшивку полимерной матрицы, ее деградацию, а также деградацию жидких кристаллов. Все эти процессы будут, безусловно, негативно сказываться на работе смарт-стеклол. Поэтому нами проведено исследование устойчивости ранее разработанного состава для формирования PDLC пленки к действию УФ-излучения. В качестве модельной системы сравнения была выбрана «классическая» система NOA 65/E 7.

Образцы смарт-стеклол были выдержаны под ультрафиолетовыми лампами суммарной мощностью 45 W в течение 170 часов. Исходные и конечные оптические характеристики смарт-стеклол представлены на рисунках 1, 2. Запись спектра осуществлялась при 0 V и 60 V.

Из приведенных спектральных характеристик образцов до и после испытания видно, что у образца I.2 на основе ранее разработанного состава немного увеличилась оптическая прозрачность во включенном и выключенном состоянии, в то время, как образец сравнения на основе оптического клея NOA 65 потерял 10 % прозрачности во включенном состоянии, т.е. значительно деградировал в ходе испытаний.

Таким образом удалось разработать оптимальный состав, который можно использовать для формирования смарт-стекол хорошего качества. При этом испытания образцов смарт-стекол показали их высокие эксплуатационные свойства и устойчивость к старению.

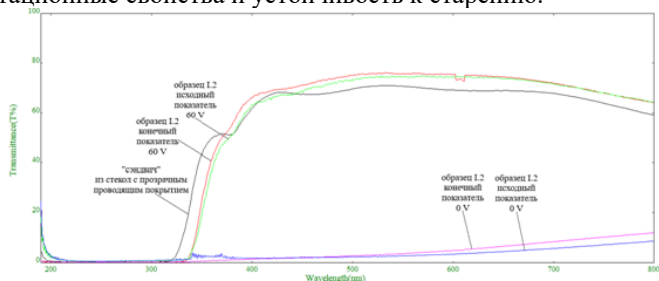


Рис. 1. Исходное и конечное состояние образца I.2 при 0 V и 60 V

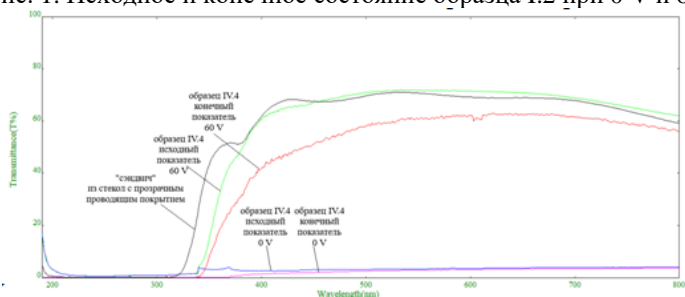


Рис. 2. Исходное и конечное состояние образца IV.4 (NOA 65/E 7) при 0 V и 60 V

Список литературы

1. Herod T.E., Duran R.S. Polymer-dispersed liquid crystal monolayers // *Langmuir*. 1998. V. 14. № 24. P. 6956-6968.
2. Ghosh A., Mallick T. K. Evaluation of optical properties and protection factors of a PDLC switchable glazing for low energy building integration // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018. V. 176.P. 391-396.
3. Lin P.T. et al. UV stability of high birefringence liquid crystals // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2004. V. 411. № 1. P. 243-253.
4. Gauza S. et al. UV stable high birefringence liquid crystals // *Japanese journal of applied physics*. 2004. V. 43. № 10R. P. 7176.
5. Wen C.H., Gauza S., Wu S. T. Ultraviolet stability of liquid crystals containing cyano and isothiocyanato terminal groups // *Liquid crystals*. 2004. V. 31. № 11. P. 1479-1485.

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГАНДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОЦЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Ширяева Я.С.¹, Распопова Е.А.¹, Ткачева Ю.О.¹,
Буланов А.О.¹, Левченков С.И.^{1,2}

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону,

e-mail: yana-olya@mail.ru

Ключевые слова: ферроцен, спиропираны, фотохимическая активность, спейсеры

В последнее время одной из актуальных научных проблем представляется получение материалов с заданными характеристиками, например, имеющих определенные свойства и размер.

В этой связи, интересным представляется использование металлоценовых структур, в частности ферроцена, которые обладают координационной и конформационной активностью и специфическими окислительно-восстановительными свойствами. В частности, введение металлоценового фрагмента в молекулу спиропирана обеспечивает возможность дальнейших модификаций его физико-химических свойств. Изменчивость валентных состояний атома железа в ферроцене позволяет изучать зависимость свойств спиропирана, прежде всего фотохимических, от степени окисления железа. Таким образом, использование производных спиропирана в качестве активных компонентов является перспективным для направленного проектирования супрамолекулярных систем, фотохимические и магнитные свойства которых могут быть предсказаны.

Для решения поставленных задач был синтезирован и исследован продукт конденсации гидразида ферроценкарбоновой кислоты и спиропирана оксаинданового ряда и продукт конденсации 2,6-диформил-4-метилфенола с гидразидом ферроценкарбоновой кислоты.

Данная лигандная система была изучена методами ИК-, ПМР- и электронной спектроскопии, на основании полученных данных соединению приписано строение (1).

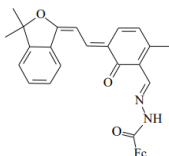


Рис. 1. Строение соединения (1).

Была предпринята попытка получения комплексных соединений данной лигандной системы в растворе. При этом была сделана обширная подборка солей металлов с широким спектром свойств. Полученные данные позволяют предполагать координацию в растворе в соответствии с рисунком 2.

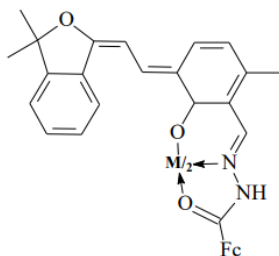


Рис. 2. Предполагаемое строение комплексных соединений.

Еще одним актуальным направлением в настоящее время является поиск замены литий-ионных аккумуляторов, для чего проводятся исследования по созданию суперконденсаторов на основе углеродных нанотрубок. Однако, существенным недостатком нанотрубок является их склонность к «слипанию». Для предотвращения слипания используются молекулы-спейсеры, которые должны обладать рядом свойств, в том числе иметь определенный размер, магнитные и электронные параметры.

В связи с этим интересным представляется синтез и исследование гидразонных лигандных систем, т.н. «лиганды Робсоновского типа» - бис-гидразоны 2,6-диформил-4-R-фенолов. Строение данных лигандов предполагает образование биядерных комплексов, в которых два иона металла связаны феноксидным мостиковым атомом кислорода и экзогенной мостиковой группой.

Бис-ферроценоилгидразон 2,6-диформил-4-метилфенола был изучен методами ИК, ЯМР и электронной спектроскопии, на основании полученных данных соединению приписано строение (2).

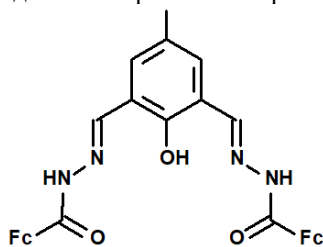


Рис. 3. Строение соединения (2).

Гидразон вступает в реакции комплексообразования с ацетатом, хлоридом, перхлоратом и нитратом меди(II), ацетатом цинка и никеля(II), хлоридом никеля(II).

Комплексы были изучены методами ИК-спектроскопии и магнетохимии. Данные ИК спектроскопии комплексов свидетельствуют о координации лиганда в комплексе в трижды депротонированной (для комплексов с ацетатами меди(II), никеля(II), цинка(II)), и в монодепротонированной форме (для комплексов с хлоридами меди(II) и никеля(II) и перхлоратом и нитратом меди(II)).

На основании спектральных данных и магнетохимии комплексам приписано следующее строение.

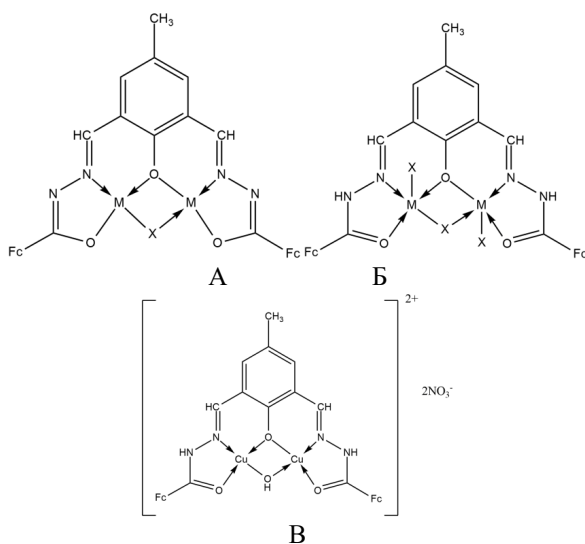


Рис. 4. Структура комплексного соединения продуктом конденсации Бис-ферроценоилгидразон 2,6-диформил-4-метилфенола с А) ацетатами металлов (Cu, Ni, Zn); Б) хлоридом (перхлоратом) меди(II) и хлоридом никеля(II); В) нитратом меди(II).

Эффективные магнитные моменты комплексов при комнатной укладываются в ряд стандартных значений.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ЦИСТЕИНА И ГЛУТАТИОНА МЕТОДАМИ КОЛОРИМЕТРИИ И ВЭЖХ

Щербатых А.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: asherbatyx@inbox.ru

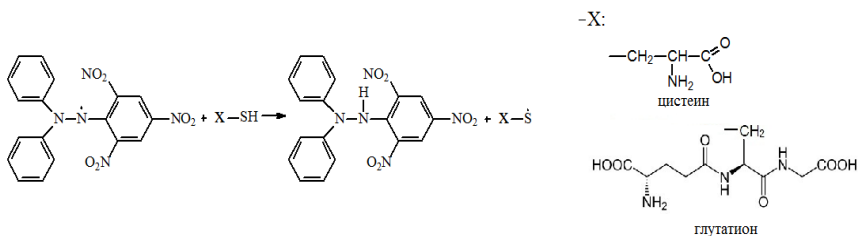
Ключевые слова: цистеин, глутатион, окислительный стресс.

Цистеин и глутатион – биологически активные аминокислоты, которые принимают участие в важных физиологических процессах, протекающих в организме. Например, за счет своих антиоксидантных свойств, цистеин и глутатион выполняют регуляторную и защитную функции, взаимодействуя с окислителями в клетках и тканях организма [1,2].

Взаимодействие аминокислот с окислителями, в частности со свободными радикалами, происходит при окислительном стрессе, который имеет место при нарушении гомеостаза под воздействием неблагоприятных факторов внешней среды или в результате протекания заболеваний [3]. Поэтому исследование антиоксидантной активности цистеина и глутатиона по отношению к свободным радикалам является важным при изучении механизмов защитных функций организма, анализе патологических процессов и разработке эффективных лекарственных форм.

Целью данной работы являлось изучение антиоксидантной активности L-цистеина и L-глутатиона с использованием колориметрического метода и ВЭЖХ.

В качестве окислителя при изучении восстановительных свойств анализов использовался стабильный хромоген-радикал 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ). ДФПГ обладает собственным поглощением при 517 нм ($\epsilon = 10238 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ в метаноле, $\epsilon = 9109 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ в этаноле). Это позволяет моделировать условия окислительного процесса в присутствии аминокислот и отслеживать концентрацию радикала (см. рисунок).



Взаимодействие цистеина и глутатиона с хромоген-радикалом.

Для оценки антиоксидантных свойств аминокислот определяли их антирадикальную активность RS (1) и рассчитывали количество

антиоксиданта, необходимого для уменьшения концентрации окислителя на 50% EC50 [4].

$$RS = \left[\frac{A_c - A_s}{A_c} \right] \cdot 100\% \quad (1),$$

где A_c – оптическая плотность ДФПГ в холостой пробе, A_s – оптическая плотность ДФПГ в реакционной смеси; $\lambda_{\max}=517$ нм.

Для оценки антирадикальной активности смешивали растворы аминотиола и хромоген-радикала с изомолярными концентрациями компонентов реакции ($8,0 \cdot 10^{-5}$ М) в метаноле и этаноле. Реакционную смесь оставляли на 45 мин в темноте при постоянной температуре (25°C). Холостая проба – раствор ДФПГ с концентрацией $8,0 \cdot 10^{-5}$ М в соответствующем спирте. Регистрировали электронный спектр поглощения холостой пробы и реакционной смеси при 517 нм.

Поскольку реальные биологические системы (например, физиологические жидкости) или лекарственные формы не являются однородными и прозрачными средами, то для анализа в условиях моделирования оксидативного стресса при исследовании сложных или окрашенных смесей может быть использован метод ВЭЖХ.

При ВЭЖХ анализе 20 мкл холостой пробы или реакционной смеси вводили в хроматографическую систему. Разделение проводили при следующих условиях: хроматографическая колонка, заполненная сорбентом С18, длиной 250 мм и диаметром 4,6 мм; спектрофотометрическое детектирование при 517 нм; элюент состава вода-метанол и вода-этанол (5:95), соответственно реакционной смеси; скорость потока элюента 1 мл/мин. Время выхода ДФПГ составляло 5,4 мин (метанол) и 6,5 мин (этанол).

По площади пика ДФПГ определяли антирадикальную активность RS (2).

$$RS = \left[\frac{PA_c - PA_s}{PA_c} \right] \cdot 100\% \quad (2),$$

где PA_c – площадь пика, соответствующего ДФПГ на хроматограмме холостой пробы, PA_s – площадь пика, соответствующего ДФПГ на хроматограмме реакционной смеси.

Для определения количества антиоксиданта, необходимого для уменьшения концентрации окислителя на 50% EC50, были установлены зависимости значений RS от концентрации антиоксиданта. Для этого в реакцию с ДФПГ ($8,0 \cdot 10^{-5}$ М) вводили цистеин и глутатион, взятые в диапазоне концентраций от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $4,0 \cdot 10^{-5}$ М и определяли значения RS методами колориметрии и ВЭЖХ. На основании полученных зависимостей были рассчитаны величины IC50 [5]. Результаты для ВЭЖХ и колориметрического анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1. Антиоксидантные свойства цистеина и глутатиона

Аналит	Растворитель	Антиоксидантная активность			
		ВЭЖХ		Колориметрический метод	
		RS, %	IC ₅₀ , М	RS, %	IC ₅₀ , М
Цистеин	CH ₃ OH	59	3,2·10 ⁻⁵	55	4,3·10 ⁻⁵
	C ₂ H ₅ OH	63	3,9·10 ⁻⁵	67	2,9·10 ⁻⁵
Глутатион	CH ₃ OH	26	1,6·10 ⁻⁴	27	1,4·10 ⁻⁴
	C ₂ H ₅ OH	32	4,3·10 ⁻⁵	31	4,6·10 ⁻⁵

Таким образом, расчет значений RS и IC₅₀, позволяет наглядно оценить антиоксидантные свойства цистеина и глутатиона по отношению к свободному хромоген-радикалу. Методы колориметрии и ВЭЖХ позволяют получить сходимые результаты и дополняют друг друга в зависимости от свойств анализируемого образца.

Список литературы

1. Halvey P.J., Watson W., Hansen J., Go Y., Samali A., Jones D.P. Compartmental oxidation of thiol–disulphide redox couples during epidermal growth factor signaling // *Biochem. J.* 2005. V. 386. P. 215-219.
2. Valencia E., Marin A., Hardy G. Glutathione: nutritional and pharmacological viewpoints: part VI. // *Nutrition.* 2002. V. 18. P. 291–292.
3. Yin F., Sancheti H, Cadenas E. Mitochondrial thiols in the regulation of cell death pathways // *Antioxid. Redox Signal.* 2012. V. 17. P. 1714-1727.
4. Chandrasekar D., Madhusudhana K., Ramakrishna S., Diwan P.V. Determination of DPPH free radical scavenging activity by reversed-phase HPLC: A sensitive screening method for polyherbal formulations // *j.jpba.* 2006. V. 40. P. 460-464.
5. Antolovich M., Prenzler P.D., Patsalides E., McDonald S., Robards K. Methods for testing antioxidant activity // *Analyst.* 2002. V. 127. P. 183-198.

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА, МАСЛА И ТВЕРДЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск,
e-mail: jakovenko39@gmail.com*

Ключевые слова: углеродсодержащее сырье, синтетические моторные топлива, масла, твердые углеводороды, синтез Фишера-Тропша.

В настоящее время основным источником моторных топлив и смазочных материалов является нефть, запасы которой ограничены. На примере крупнейшей нефтяной компании России – ПАО «НК «РОСНЕФТЬ», можно оценить срок, на который хватит разведанных запасов нефти. На 31.12.2018 г. разведанные запасы нефти компании составили 5597 млн. т.н.э., а их добыча за 2017 г. – 281,7 млн. тонн. Таким образом разведанных запасов нефти хватит приблизительно на 20 лет. Такая же ситуация и у других крупных нефтяных компаний РФ – ГазпромНефть, Лукойл и др. Поэтому поиск новых источников топлив и разработка технологий их получения в настоящее время для РФ является весьма актуальным. В ближайшей перспективе нефть, как источник моторных топлив и смазочных материалов, могут заменить природный газ и уголь. Так, крупные нефтяные и нефтегазовые компании (Shell, Sasol, Chevron) уже разработали технологии и построили заводы по переработке природного газа в синтетические топлива и масла. На рис. 1 показаны заводы компаний Shell и Sasol в Катаре мощностью 6 и 2 млн. тонн синтетических углеводородов в год соответственно.



Рис. 1. а



Рис. 1. б

Рис. 1. Заводы по производству синтетических углеводородов из природного газа: а) завод компании Shell Pearl GTL; б) – завод компании Sasol Oryx GTL.

В Китае компания Synfuels China построила три завода по переработки угля в синтетические углеводороды общей мощностью 750 тыс. тонн в год.

В России ведутся исследования по получению синтетических углеводородов из различного углеродсодержащего сырья (природный газ, уголь, биомасса), однако создания промышленных производств в настоящее время нет.

В ЮРГПУ(НПИ) для разработки таких технологий создана лаборатория «Катализаторы и технологии переработки углеродсодержащих материалов» (рис. 2).



Рис. 2. Лаборатория «Катализаторы и технологии переработки углеродсодержащих материалов» ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова

В настоящем докладе будет обобщены и представлены результаты исследований по получению высокооктанового бензина, арктического дизельного топлива, синтетических масел и длинноцепочечных углеводородов (церезины) из различного углеродсодержащего сырья (природный и попутный нефтяной газы, биомасса, уголь).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-00089).

Научное издание

**ХИМИЯ:
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Сборник научных статей
по материалам V Всероссийской
научно-практической конференции
студентов и молодых ученых

Компьютерная верстка:
Новомлинский И.Н., Ткачёва Ю.О., Волкова М.Г.

Подписано в печать 13.05.2020 г.
Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16. Тираж 100 экз.
Усл. печ. лист. 25,11. Уч. изд. л. 20,34 Заказ № 7592.

Отпечатано в отделе полиграфической, корпоративной и сувенирной продукции
Издательско-полиграфического комплекса КИБИ МЕДИА ЦЕНТРА ЮФУ.
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1, тел (863) 243-41-66.