

# ХХТ-2015

## МАТЕРИАЛЫ

XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва

Том I

25-29 мая 2015 г.

г. Томск



При поддержке:



РОССИЙСКИЙ  
ФОНД  
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

TOMSK  
POLYTECHNIC  
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РФ

---

# **ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ**

Материалы  
XVI Международной научно-практической конференции  
студентов и молодых ученых,  
посвященной 115-летию со дня рождения  
профессора Л.П. Кулёва

**25–29 мая 2015 г.**

**Том 1**

Томск 2015

УДК 54+66(063)

ББК 24+35л0

X46

**Химия и химическая технология в XXI веке** : материалы  
X46 XVI Международной научно-практической конференции студентов  
и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения  
профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 25–29 мая 2015 г.) / Томский  
политехнический университет. В 2 томах. Том 1. – Томск : Изд-во  
Томского политехнического университета, 2015. – 333 с.

ISBN 978-5-4387-0570-3 (т. 1)

ISBN 978-5-4387-0569-7

В сборнике представлены материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. В докладах обсуждаются проблемы химии и химической технологии органических и неорганических веществ и материалов. Значительное внимание уделено физико-химическим методам анализа и их применению в исследовании объектов окружающей среды, а также ресурсосберегающим и безотходным технологиям, технологиям редких элементов, обезвреживанию и утилизации токсичных веществ и материалов.

**УДК 54+66(063)**

**ББК 24+35.л0**

Оргкомитет  
конференции:

634050, Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, ауд. 135,

каф. ХТТиХК

Тел. +7 3822 606337

e-mail: [orgcomHHT@tpu.ru](mailto:orgcomHHT@tpu.ru)

[www.hht.tpu.ru](http://www.hht.tpu.ru)

ISBN 978-5-4387-0570-3 (т. 1)

ISBN 978-5-4387-0569-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2015

© Авторы, 2015

# Пленарные доклады

## Современные проблемы химической предыстории возникновения жизни. Астрокатализ

В.Н. Снытников

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630000, Россия, г. Новосибирск*

*Новосибирский государственный университет  
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

Ранее предполагалось, что абиогенный синтез пребиотического вещества происходил в условиях атмосферы Земли и на ее поверхности. Современные исследования показывают, что этап химической эволюции вещества с синтезом органических соединений из простых молекул вероятнее всего имел место в допланетном околосолнечном диске вместе с «миром РНК» и самим возникновением жизни.

В проблеме происхождения жизни необходимо установить и изучить последовательность этапов самоорганизации материи. Для каждого этапа эволюционирующая система должна рассматриваться как целое вместе с ее связями и возникающими структурными компонентами. В проблеме происхождения жизни к этим возникающим компонентам относятся, в частности, химические элементы, сложные химические соединения – биополимеры, в частности, нуклеиновые кислоты, прокариотные клетки, биоценозы.

К настоящему времени в естествознании получен широкий круг сведений об эволюции окружающего мира. Вселенная родилась в Большом взрыве 13,7 миллиарда лет назад вместе со своим временем, пространством и веществом. Она последовательно проходила этапы инфляции, отрыва вещества от излучения, темной эпохи, рождения галактик и звезд первого поколения, звездного нуклеосинтеза химических элементов, взрывов звезд и формирования в молекулярных облаках звезд следующих поколений вместе с планетными системами. Около Солнца, одной из таких звезд, которая появилась примерно 4,56 миллиарда лет

назад в галактике Млечный путь, природные процессы привели к биологической органической жизни.

Найденные этапы в эволюции материи позволяют, в общем, ответить на вопросы когда, где и как произошла жизнь во Вселенной и на Земле. Когда? – Не ранее появления первых звезд во Вселенной, так как кроме водорода и гелия не было химических элементов жизни – углерода, кислорода, азота. Где? – Для земной жизни – в Солнечной системе в первые, но самые загадочные 600 млн. лет от начала ее формирования. Как? – В непрерывном процессе самоорганизации материи от одного этапа к следующему, при ее эволюции.

Если для этапа синтеза необходимых для жизни химических элементов имеется общепринятая точка зрения, то этап химической эволюции является предметом изучения современной астрохимии, астрофизики, геохимии и планетологии. Известная на сегодня жизнь основана на органических полимерах. Сколько нужно взять простейшего сырья и материалов, чтобы получить в заводских условиях находящиеся на поверхности Земли  $2,5 \cdot 10^{18}$  г биополимеров состава биологического вещества  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$  [1]? Сколько стадий синтеза подобных биополимеров можно запланировать при существующей эффективности синтезов на этих стадиях? Если предположить в качестве оценки всего 10 стадий с высокими 10% выходами продукта на каждой, то необходимое количество исходных веществ для синтеза органического вещества составит  $10^{28}$  грамм – больше массы Земли  $6 \cdot 10^{27}$  грамм!

Следовательно, число стадий самоорганизации на химическом этапе эволюции от простых химических соединений к «миру РНК» не может превышать нескольких единиц. Тем самым, «трофическая» цепь от простых молекул типа  $\text{CH}_2\text{O}$  или  $\text{NH}_3$  к прокариотам должна быть короткой. В абиогенном синтезе первичных органических соединений для земной биосферы должны принимать участие на порядки большие массы простых соединений С, N, H, O, чем содержится этих элементов на поверхности Земли и в ее коре. А чтобы химические реакции синтеза имели заметные выходы, эволюция на первых химических этапах должна быть каталитической с включением твердой фазы с хорошо развитой поверхностью. Но на Земле в целом эти условия, по-видимому, не выполнялись. И поэтому вопрос об абиогенном синтезе первичного пребиотического вещества находит свое решение в астрофизике и астрохимии. Этот вывод совпадает с результатами биогеохимических исследований, заставивших поставить под сомнение гипотезу Опарина и принять предположение, что «происхождение жизни окончательно

вытеснено в космос» [1]. Однако идея «панспермии» вечного существования жизни и ее переноса от звезды к звезде, от планеты к планете, также противоречит результатам астрофизики.

Оперировала ли природа столь большими, как  $10^{28}$  граммов, масса-ми «сырья» для органических синтезов? На этот вопрос следует ответить утвердительно. В едином процессе формирования Солнца вместе с его планетной системой участвовало исходных веществ в количестве свыше  $10^{34}$  грамм, что оценивается по массе Солнца  $2 \cdot 10^{33}$  грамм. Около 2% этого вещества приходится на элементы тяжелее гелия, из которых наибольшая часть падает на С, N, O.

Формирование протозвезды начинается в холодном молекулярном облаке состава космической распространенности элементов. Элементы тяжелее гелия входят в состав пыли. Это формирование происходит при развитии гравитационной джинсовской неустойчивости с гравитационным коллапсом вещества в ядро будущей протозвезды. Вокруг ядра протозвезды при падении пыли на экваториальную плоскость вместе с увлекаемым газом формируется протопланетный аккреционный диск, который вращается вокруг ядра. Через этот относительно тонкий газопылевой диск на ядро поступает вещество, которое увеличивает его массу. По достижению протозвездой примерно 0,08 массы Солнца в ее глубине зажигаются термоядерные реакции. Лучистая энергия с поверхности протозвезды поступает в протопланетный диск и материнское молекулярное облако, поднимая температуру окружающего вещества и запуская в нем химические процессы.

На стадии, когда масса протозвезды становится сравнимой с массой Солнца, усиливающееся излучение и звездный ветер сбрасывает окружающее вещество. После этого звезду можно увидеть в оптическом диапазоне. Через протопланетный диск на протозвезду может проходить масса вещества, сопоставимая с массой звезды. Время формирования звезды солнечной массы – порядка одного миллиона лет. Для звезд типа Солнца диаметр протопланетного диска оценивается в 100–200 а.е. Температура газа на орбите Юпитера достигает 100–200 К, температура газа на орбите Земли – до 1000 К, а его давление – свыше  $10^{-4}$  атм.

Пылинки молекулярного облака имеют характерный диаметр 0,1 мкм и многослойное строение. Их внутреннее ядро размера порядка 10 нм состоит из тугоплавких неорганических соединений на основе соединений кремния, магния, железа, как следующих по распространенности элементов после азота, углерода, кислорода. Ядро покрыто сконденсированными органическими соединениями и гидридами азота,

углерода, кислорода, в частности, водой в порядке их летучести. Двигаясь с периферии протопланетного диска к центру по спиральным траекториям, при повышении температуры пылинки последовательно теряют свои летучие компоненты, освобождая неорганическое ядро. Кроме того, как было экспериментально показано на материалах земного и метеоритного происхождения с железом и кремнием, воспроизводящих распространенность элементов в космосе, наночастицы обладают хорошей каталитической активностью в реакции синтеза Фишера-Тропша. В этом синтезе железо на диоксиде кремния работает как классический промышленный катализатор. Но эти составы активны и для получения аммиака из водорода и азота, а в присутствии метана – цианводорода. В реакциях водорода и монооксида углерода, следующего по распространенности в космосе газа после водорода и гелия, синтезируются парафиновые углеводороды, в том числе и тяжелые с высокой температурой кипения, олефины, спирты, вода.

При появлении на поверхности частиц сложных углеводов пылинки начинают легко слипаться между собой как комки пластилина. Такое слипание с нарастанием «снежного кома» приводит к увеличению размеров и появлению тел с диаметром 1–10 метров. Начиная с этих размеров, тела переходят в режим движения вокруг протозвезды с редкими столкновениями между собой и космическими относительными скоростями, превышающих скорость звука в конденсированных телах. Столкновение тел в этих условиях приводит к их дроблению и разрушению.

Стадия «астрокатализа» для первичного абиогенного синтеза основной массы органических соединений соответствует этапу формирования крупных тел в Солнечной системе. Основная гипотеза наших исследований по астрокатализу состоит в том, что абиогенный синтез первичных органических соединений проходил непосредственно при формировании первичных тел и протопланет при развитии гравитационной коллективной неустойчивости с одновременным объединением множества малых тел. В сжатой форме можно сказать, что каталитические процессы формируют планеты. Около многих звезд экзопланеты обнаружены.

Математическое моделирование на суперкомпьютерах показало, что сгустки из твердых частиц в плотной атмосфере водорода и гелия околосолнечного диска представляют собой уединенные вихри. В этих сгустках значение давления газа на какие-то промежутки времени и в зависимости от расстояния до протозвезды превышает сотни атмосфер. Высокое давление водорода и гелия означает умеренные температуры

в волне, так как эти газы обладают высоким значением теплопроводности. Большое количество гелия, свыше 20%, и водорода поставляет энергию для эндотермических реакций и снимает тепло экзотермических реакций. Вихрь действует как великолепный химический реактор. Он устроен по типу промышленных реакторов с кипящим слоем катализатора. Это один из самых эффективных, но вместе с тем сложных в эксплуатации типов промышленных реакторов. Космический реактор по давлению и температуре реагентов был близок к условиям лабораторных каталитических реакторов высокого давления. Поэтому химические реакции первичного синтеза органического вещества из аммиака, цианистого водорода, углеводов, спиртов, формальдегида, воды на поверхности твердой фазы следует изучать при их параметрах. По другим параметрам, связанным с теплообменом, с воздействием излучения, в земных условиях нет устройств, близких к космическому реактору химической эволюции.

Таким образом, для абиогенного синтеза первичных органических соединений наиболее подходят условия в «космическом каталитическом реакторе» протопланетного диска со следующими характеристиками. Это реактор с псевдооживленной или кипящей твердой фазой. В нем восстановительная водород-гелиевая атмосфера с давлением газа до или свыше 100 атмосфер. Размеры «гранул» твердой фазы составляет порядка 1–10 метров. Твердая фаза представляет собой соединения, включающие в себя в качестве основных  $\text{SiO}_2$ – $\text{MgO}$ – $\text{Fe}$ . У твердой фазы имеется каталитически активная огромная поверхность, на которой на определенных расстояниях от протозвезды конденсируется вода и другие соединения. Размеры реактора на разных временных этапах – от  $10^7$  км (0,1 а.е.) до десятков диаметров Солнца (0,01 а.е.). Ввод энергии в зону реактора осуществлялся излучением протозвезды при нагреве поверхности протопланетного диска. Охлаждение зоны синтеза при экзотермических реакциях происходило посредством водорода и гелия. Время существования реактора синтеза химических соединений составляет порядка 10 лет. Конечное состояние по химическим соединениям – высокомолекулярные органические соединения,  $\text{H}_2\text{O}$  и другие гидриды элементов, возможно, «мир РНК». Конечное состояние по физическим условиям – многокилометровые тела в восстановительной атмосфере. Число таких структурных образований как реактор синтеза химических соединений определяется гравитационной неустойчивостью в двухфазной среде диска. На начальной стадии развития неустойчивости это число может составлять несколько десятков и более.

Таким образом, проблема происхождения жизни в Солнечной системе вместе с появлением первичного органического вещества на поверхности Земли может быть эффективно решена применением, в частности, комплекса подходов и методологии катализа для изучения нестационарных процессов в околозвездных дисках.

### **Список литературы**

1. Статьи Заварзина Г.А., Спирина А.С., Розанова А.Ю., Снытникова В.Н., Добрецова Н.Л. и других авторов в сборнике «Проблемы происхождения жизни» / ПИН РАН М., 2009.– 258 с.

## Секция 1

**Химия и химическая  
технология неорганических  
веществ и материалов****Влияние коллоидного кремнезема на процессы  
гелеобразования в жидкостекольной композиции**

Ю.Е. Алексеевская, Я.Е. Буймов  
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, lilek\_a@inbox.ru*

Композиции на основе жидкого стекла, представляющего собой раствор щелочных металлов, находят широкое применение в различных отраслях. Сфера применения жидкого стекла очень разнообразна: используют для связки строительных материалов и гидроизоляции, склеивания поверхностей, в составе огнезащитных и огнеупорных масс, в производстве моющих средств, клеев и покрытий различного назначения [1]. Практическое значение имеют составы с силикатным модулем от 2,0 до 4,0. Как правило, промышленное жидкое стекло имеет модуль около 2,5, в связи, с чем рассматриваются различные варианты модификации промышленного жидкого стекла.

В данной работе приводятся результаты эксперимента по получению высокомодульной жидкостекольной композиции пригодной для изготовления на ее основе жаростойкого стекла. Такое стекло способно противостоять открытому пламени, продуктам горения, тепловому потоку в течение определенного времени. Огнестойкость стеклянной конструкции обеспечивается за счет присутствия между листами стекла жидкостекольного геля, способного вспениваться при температуре 150–200 °С с образованием защитного слоя.

Цель – определить влияние коллоидного кремнезема различного вида на процессы гелеобразования при получении жидкостекольной композиции для жаростойкого стекла.

В качестве объекта исследования выбран коллоидный кремнезем различного происхождения с отличающимися свойствами, в частности по отношению к воде и размеру частиц. Опробован гидрофильный

кремнезем марки Аэросил (А-175) и гидрофобный марки Sipernat (S). Получение композиции осуществляли через модификацию промышленного жидкого стекла путем введения коллоидного кремнезема и дополнительных компонентов. Также опробован вариант получения через растворение аэросила в щелочи.

На готовых композициях оценивалась способность к гелеобразованию, прозрачность и вспенивающая способность. Ранее установлено, что при добавлении в жидкое стекло 10% глицерина и 7% аэросила получается композиция способная к гелеобразованию и образованию пены при температурном воздействии. Данный состав был принят за базовый [2].

**Таблица 1.** Компонентный состав жидкостекольной композиции

Номер композиции	Содержание компонентов в композиции, % мас.				
	Жидкое стекло	Глицерин	Коллоидный кремнезем	КОН	Вода
1	–	–	20 (А-175)	16	64
2	93	–	7 (А-175)	–	–
3	83	10	7 (А-175)	–	–
4	–	72	7,6 (А-175)	20,4	–
5	–	12,6	19,4 (S)	14,6	53,4
6	–	13,6	10,8 (S)	10,8	64,8
7	93	–	7 (S)	–	–
8	83	10	7 (S)	–	–

Жидкостекольная композиция, обладающая прозрачностью, способностью к гелеобразованию и вспениванию, получена модификацией готового жидкого стекла через введение в него гидрофильного коллоидного кремнезема в количестве 7% мас. Вариант получения композиции через растворение кремнезема в щелочном растворе не подходит, т.к. система не способна к гелеобразованию. При использовании гидрофобного коллоидного кремнезема требуется дополнительное смачивание Sipernat тетрахлорметаном. При добавлении Sipernat в жидкое стекло не наблюдается гелеобразование и при этом композиция непрозрачна, что указывает на нецелесообразность применения данного вида кремнезема. Вариант получения жидкого стекла через растворение Sipernat

в щелочи также не дал положительных результатов. Таким образом, для дальнейших исследований выбрана композиция, полученная путем модификации жидкого стекла Аэросилом, что позволяет увеличить силикатный модуль до 3.

### Список литературы

1. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб, 1996. 216 с.
2. Мартынова А.В., Буймов Я.Е., Казьмина О.В. Прозрачный терморазбухающий гель для противопожарного остекления. Материалы Международной научной конференции молодых ученых. 2014. С. 279–286.

---

## Получение сульфидов германия, олова и свинца в н-декане

Л.В. Анисимова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.П. Харнутова

*Алтайский государственный университет  
656049, Россия, Барнаул, пр. Ленина, 61, [harnutova@chem.asu.ru](mailto:harnutova@chem.asu.ru)*

В последние годы все более возрастает интерес к сульфидам металлов, смешанным сульфидам и твердым растворам на их основе. Сульфиды р-элементов находят применение в многочисленных направлениях новой техники, в частности, в качестве полупроводников, радиотехнических и электрооптических материалов, люминофоров, катализаторов, смазочных и др. Перспективны они также и как ВТСП-материалы [1].

Известно много способов получения сульфидов металлов. Некоторые из них эффективны и производительны, но получение чистых продуктов известными методами является достаточно трудной задачей. «Мокрые» методы в основном позволяют получить аморфные или мелкокристаллические сульфиды, а для некоторых элементов осаждение из водных растворов соответствующих солей практически невозможно из-за полного гидролиза образуемых сульфидов. При высокотемпературных способах получения (например, СВС), есть возможность получения оксисульфидов, т.к. большинство металлов покрыто оксидной пленкой и во время синтеза при высокой температуре освободиться от кислорода трудно [2]. При гидротермальных методах синтеза сульфидов возможно окисление серы до сульфат-ионов и нужны специальные меры для предотвращения этого процесса.

Широко используемый метод осаждения сероводородом также имеет свои недостатки и ограничения. Вследствие растворимости в

кислотах некоторые сульфиды не могут осаждаться сероводородом из подкисленных растворов соответствующих солей. В нейтральных растворах сероводород либо вовсе не осаждает этих сульфидов, либо их осаждение оказывается неполным.

Используемый в работе метод был разработан на кафедре неорганической химии Алтайского государственного университета. Он позволяет обеспечить безопасные и менее вредные условия проведения процесса с минимальными энергозатратами [3, 4]. Метод основан на совмещении реакции получения сероводорода при взаимодействии серы в неводной среде с реакцией осаждения сульфида в одном и том же реакционном аппарате. В качестве неводной среды используются жидкие предельные углеводороды предельного ряда  $C_n H_{2n+1}$ , где  $n \leq 10$ . В качестве металлосодержащего реагента используются ацетаты соответствующих металлов, растворимые в жидких предельных углеводородах [5].

Технологическая схема получения сульфидов металлов состоит из двух стадий. Первая стадия – подготовка исходных реагентов, вторая (основная) стадия – синтез сульфида металла, состоящая из собственно синтеза, промывки и сушки продукта.

Синтез ведут в течение 8 часов, в среде кипящего углеводорода при температуре  $174^\circ C$ . Это температура кипения *n*-декана. Так как синтез ведут при температуре кипения неводного растворителя, достигается постоянство температурного режима и хорошее перемешивание.

В практической части работы были синтезированы сульфиды германия (IV), олова (II), свинца (II) в среде *n*-декана из соответствующих ацетатов металлов и элементарной серы. Выход сульфидов составил 96, 77 и 83 % соответственно для сульфидов германия (IV), олова (II) и свинца (II).

Идентификацию полученных соединений проводили методами рентгенофазового и химического анализов.

Рентгенограммы образцов свидетельствуют об образовании кристаллических модификаций сульфидов германия (IV), свинца (II) и аморфной модификации сульфида олова (II). Соотнесение экспериментальных и литературных данных подтверждает, что продукты синтеза не содержат примесей исходных веществ.

Данные химического анализа синтезированных сульфидов указывают на то, что полученные образцы практически соответствуют составу  $MeS$  для сульфидов олова (II) и свинца (II), и составу  $MeS_2$  для сульфида германия (IV).

### Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. // ЖВХО им. Б.И. Менделеева. 1989. Т.34. №4. С. 338.
2. Коваль И.В. // Успехи химии. 1994. Т.63. №4. С. 338.
3. Перов Э.И., Ирхина (Харнутова) Е.П., Ильина Е.Г., Гончарова И.В., Федоров И.С., Головачев А.Н. // Патент РФ №2112743.1998. Бюл. №16.
4. Ирхина (Харнутова) Е.П. Автореф. дис... канд. хим. наук.– Барнаул: Алтайский госуниверситет, 2000. 18 с.
5. Перов Э.И., Ирхина (Харнутова) Е.П. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т.66. № 4. 2000. С.245.

---

### Использования сульфатсодержащих отходов химической промышленности в производстве минеральных вяжущих веществ

А.Н. Афаньков, Т.В. Рослякова, Е.В. Божок,  
Е.В. Шкрабко, В.В. Коньшин

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.К. Козлова

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова  
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, vadandral@mail.ru*

В отвалах многих работающих химических предприятий накапливается большое количество сульфатсодержащих отходов, незначительная часть которых реализуется, в основном, в производстве гипсовых вяжущих и строительных материалов на их основе [1–4]. При производстве плавиковой кислоты и фторидов в качестве побочного продукта образуется фторангидрит, составляющий около 10% всех сульфатсодержащих отходов. Проблема промышленной переработки указанных отходов остается до настоящего времени не решенной в связи с тем, что они помимо сульфата кальция содержат остатки кислот и перед употреблением в производстве строительных материалов нуждаются в нейтрализации. С точки зрения снижения экономических затрат и успешного решения экологических проблем наибольшая эффективность может быть достигнута при использовании в качестве нейтрализующих добавок таких отходов энергетики как высококальциевые золы, получаемые на ТЭЦ при сжигании бурых углей Канско-Ачинского бассейна.

Эффективность использования этих зол в производстве строительных материалов обусловлена их способностью проявлять ярко выраженные вяжущие свойства.

В то же время применение этих зол затрудняется в связи с тем, что они обладают неравномерным изменением объема при твердении, что в значительной степени связано с наличием в их составе, медленно реаги-

рующих с водой, обожженных при высокой температуре оксидов кальция и магния в свободном состоянии.

К настоящему времени не найдено эффективных способов предупреждения деструктивных явлений как при гидратации и твердении самих зол, так и при использовании их в качестве добавок в цементы и бетоны.

При совместном помоле не нейтрализованных сульфатсодержащих отходов с высококальциевой золой происходит взаимодействие оксидов кальция и магния в составе золы с остатками кислот в составе фосфогипса и фторангидрита. Уравновешивая недостатки друг друга, эти отходы при совместном использовании могут обеспечить получение качественных зольноангидритовых бесклинкерных вяжущих веществ.

В выполненных исследованиях для изготовления зольноангидритовых вяжущих веществ использовались золы ТЭЦ-3 г. Барнаула, ТЭЦ-3 г. Новосибирска и ТЭЦ г. Абакан. (Перечисленные ТЭЦ сжигают угли Канско-Ачинского угольного бассейна) Суммарное содержание  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  и  $\text{MgO}_{\text{своб.}}$  в золах составляло от 7 до 12%. Ангидритовая составляющая была представлена не нейтрализованным фторангидритом Сибирского химического комбината и фосфогипсом из отвалов Уральского химического комбината.

Смесь высококальциевой золы и фторангидрита в соотношении 1:1 подвергалась совместному помолу в шаровой мельнице до остатка 10–15% на сите 008. Продукт помола не имел запаха, нормальная плотность полученного смешанного вяжущего составляла 26%. Из теста нормальной плотности формовались образцы размером 2×2×2 см., твердевшие в камере нормального твердения. В процессе твердения в течение 28 суток не наблюдалось деструктивных явлений, отсутствовали усадочные деформации, конечная прочность составила 32,5 МПа, коэффициент размягчения 0,78. Зольноангидритовое вяжущее, полученное с использованием золы и отвального фосфогипса при соотношении 7:3 отличалось более высокой водопотребностью (нормальная плотность 33%), при твердении в нормальных условиях предел прочности при сжатии составил 21,5 МПа.

Производство зольноангидритовых вяжущих веществ может быть организовано на химических предприятиях, имеющих ангидритосодержащие отходы. Получаемое зольноангидритовое вяжущее может быть использовано в производстве сухих строительных смесей, теплоизоляционных стеновых материалов, ячеистых бетонов, арболита, закладочных смесей и других строительных материалов.

### Список литературы

1. Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В. Промышленная переработка фосфогипса. СПб.: Стройиздат СПб, 2007. 103 с.
2. Федорчук Ю.М. Техногенный ангидрит. Томск: ТПУ. 2005. 11с.
3. Бондаренко С.А., Черных Т.Н., Крамар Л.Я. // Строительные материалы. 2008. № 4. С. 7–12.
4. Кудяков А.И., Аниланова Л.А., Редлих В.В., Саркисов Ю.С. // Строительные материалы. 2012. № 10. С. 50–53.

### Определение параметров поляронов в азиде серебра

Д.В. Балыков, П.Г. Журавлев, В.Г. Кригер  
 Научный руководитель – д.ф.м.н., профессор В.Г. Кригер

*Кемеровский государственный университет  
 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, kriger@kemsu.ru*

Азиды тяжелых металлов (АТМ) соединения со значительной долей ионной связи, поэтому при исследовании в них явлений электронно-дырочного переноса (ЭДП) следует учитывать поляронные эффекты. Анализ данных ЭДП и внешней фотоэмиссии электронов показал, что носителями заряда в азиде тяжелых металлов являются поляроны большого радиуса [1]. Ранее экспериментально определены три величины  $\epsilon_0=9,4$ ;  $\epsilon_\infty=4,1$ ;  $w_0=4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  из четырех ( $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $w_0$ ,  $m_p$ ), определяющих энергетические и динамические характеристики полярона [2, 3]. Известны выражения для констант электрон-фононного взаимодействия  $\alpha$ , собственной энергии  $H_0$ , радиуса  $R_p$  и эффективной массы полярона  $M$ , как функции эффективной массы зонной дырки  $m_p$  [1]:

$$\alpha = 3,164 \left( \frac{m_p}{m_0} \right)^{\frac{1}{2}} ; \quad \frac{M}{m_0} = 2,18 \left( \frac{m_p}{m_0} \right)^3 \quad (1a, б)$$

$$H_0 = 0,0278 \left( \frac{m_p}{m_0} \right) ; \quad R_p = 42,45 \left( \frac{m_p}{m_0} \right)^{-1} \quad (2a, б)$$

Для определения единственного неизвестного параметра, эффективной массы зонной дырки рассмотрен вопрос о локализации полярона в анионной подрешетке на дефекте с эффективным зарядом  $Z$  ( $Z > 0$  для притягивающего центра) [4]. Энергия тепловой диссоциации такого центра равна разности энергий свободного и локализованного поляронов:

$$W = \frac{A}{\varepsilon_0^2} \left( Z^2 + \frac{2Z\varepsilon_0 c}{3} \right) \cdot \frac{m_p}{m_0} - \frac{3}{2} \hbar w_0, \quad (3)$$

$$\text{где } A = \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} = 13,62 \text{ эВ}, \quad c = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}.$$

В кристаллах, для которых, как для азидов серебра:  $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty \geq 3/2$ , выгодна локализация двух поляронов в поле одного дефекта. Энергия тепловой диссоциации таких центров:

$$W' = \frac{A}{\varepsilon_0} \left[ \frac{1}{\varepsilon_\infty} \left( \frac{2Z}{3} - \frac{4}{9} \right) + \frac{1}{\varepsilon_0} \left( \frac{2}{3} + Z^2 - 2Z \right) \right] \cdot \frac{m_p}{m_0} - \frac{3}{2} \hbar w_0; \quad (4)$$

Подставив в (3, 4) экспериментальные значения  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_\infty$ ,  $w_0$  для  $\text{AgN}_3$ , получены энергии локализации одного и двух поляронов на дефектах с различным зарядом в зависимости от эффективной массы носителя заряда.

$$\begin{aligned} -e \quad W_p &= 0,287 \frac{m_p}{m_0} (\text{эВ}); & W'_p &= 0,027 \frac{m_p}{m_0} (\text{эВ}); \\ 0 \quad W &< 0; & W' &\leq 0; \\ e \quad W_n &= 0,287 \frac{m_n}{m_0} (\text{эВ}); & W'_n &\leq 0; \end{aligned} \quad (5)$$

Полученные выражения для энергий локализации подтверждают, что в азиде серебра энергетически выгодной является локализация как одного, так и двух дырочных поляронов на дефектах с отрицательным зарядом ( $V_k^0$ ,  $V_k^+$  – центры). Также возможна локализация электронных поляронов на дефектах с положительным зарядом (серебряные центры  $\text{Ag}^0$ ). Используя полученные данные для энергии локализации, можно оценить эффективную массу зонной дырки.

### Список литературы

1. Кригер В.Г. Кинетика и механизмы реакций твердофазного разложения азидов тяжелых металлов. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2002.
2. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: ИЛ, 1962. 243 с.
3. Кригер В.Г., Каленский А.В., Захаров Ю.А. Явления самоорганизации при твердофазном разложении азидов тяжелых металлов. В книге: Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделиро-

- вание VII Международная школа-семинар. Барнаул, 2003. С.108–109.
4. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. М.: Гостехиздат, 1951. 256 с.

## Обнаружение NO в биосовместимых оксинитридных покрытиях титана осажденных методом реактивного магнетронного распыления

Е.Л. Бойцова, Л.А. Леонова  
Научные руководители – д.т.н., профессор А.Н. Дьяченко

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, boi5@list.ru*

Исследования биологических покрытий на титане, осажденных методом реактивного распыления, представляются весьма актуальными. Оксинитридные покрытия на стентах и имплантатах подвергаются воздействию веществ, содержащихся в организме человека. Поэтому эксперименты по растворению оксинитридного покрытия в физиологических условиях [1] проводились в модельных физиологических растворах. Целью данной работы является обнаружение оксидов азота в растворителе.

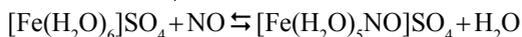
Оксид азота вовлечен в многочисленные физиологические реакции начиная от регуляции сердечно-сосудистой системы, кровяного давления и до биорегуляции механизмов нервной системы.

Образцы биопокровов [2] были получены на стали марки 316L методом реактивного магнетронного распыления  $TiO_2$ ,  $TiON$  в различных весовых соотношениях.

Экспериментальные образцы подвергались растворению в физиологическом растворе  $NaCl$  (0,9%). Условия выбора объема раствора  $NaCl$  в зависимости от площади образца определялись согласно ГОСТ [3]. Растворы с образцами выдерживались в течение различных временных интервалов. При максимальной выдержке (21 суток), pH растворов не менялся (pH=6).

Изучено обнаружение нитратов, нитритов в растворах с покрытиями. Проведены качественные и количественные реакции на обнаружение нитрит- и нитратов-ионов [4]:

1. С нитропруссидом  $Na_2[Fe(NO)(CN)_5]$  – важным аналитическим реагентом. Образование комплексного соединения бурого цвета при взаимодействии  $NO$  с  $FeSO_4$  в растворе – качественная реакция на  $NO$ :



К исследуемому раствору прибавляли несколько капель раствора нитропрусида натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  (раствор готовится по стандартной методике). Раствор приобретал розово-красное окрашивание.

2. Кислоты разлагают все нитриты с образованием газообразного  $\text{NO}_2$ , окрашенного в бурый цвет. Сульфаниловая кислота и нафтиламин (реактив Грисса-Илосвая, который также готовится заранее) в уксуснокислой среде образуют с нитрит-ионами ярко окрашенный азокраситель. При выполнении этой реакции к капле уксусно-кислого раствора на капельной пластинке (или на часовом стекле) прибавляют по одной капле реактива Грисса-Илосвая и по 3–4 капли исследуемого раствора (раствор выдерживался 14 дней). В присутствии  $\text{NO}_2^-$  тотчас или спустя некоторое время (в зависимости от количества нитрит-иона) появляется характерная красная окраска.

3. Для достижения поставленных целей нами был использован, один из методов количественного определения  $\text{NO}$ , спектрофотометрический метод определения нитрит-иона, основанный на реакции нитритов с реактивов Грисса. Максимум полосы поглощения образующегося соединения лежит при  $\lambda = 540$  нм. Одновременно в реакционной среде протекает реакция diazotирования сульфаниламида образовавшимся нитритом с последующим развитием розовой окраски, интенсивность которой определяется спектрофотометрически [5].

Таким образом, проводилось экспериментальное обнаружение оксидов азота после растворения покрытий оксинитрида титана в растворе  $\text{NaCl}$ .

### Список литературы

1. Пичугин В.Ф., Хлусов И.А. и другие. Биоконпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместитность и биодеградация.– Томск.: Издательский дом ТГУ, 2014.– 596 с.
2. Сурменова М.А., Сурменев Р.А., Хлусов И.А., Пичугин В.Ф. // Журн. Известия Томского политехнического университета, 2010.– №317.– С.101–106.
3. ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Приготовление проб и контрольные образцы. Стандартиформ.– М., 2010.– Ч.2.– 16 с.
4. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Книга.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа.– М.: Высшая школа, 2001.– 559 с.
5. Уильямс У.Дж. Определение анионов.– М.: Химия, 1982.– 142 с.

## Повышение прочности алюмооксидной керамики для медицины

Ю.С. Ботальцева

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Верещагин

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, botaltseva.ju@yandex.ru*

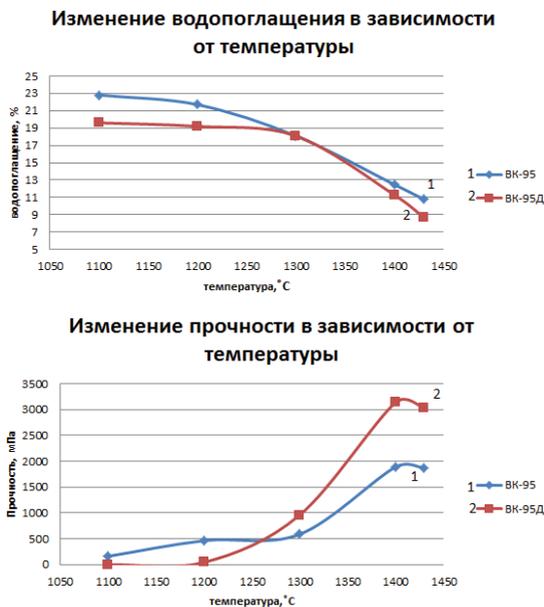
В настоящее время алюмооксидная керамика нашла свое применение практически во всех областях науки и техники. Она отличается своей твердостью, износостойкостью, способна длительно работать в условиях механических и термических напряжений, воздействовать агрессивным средам [1]. Объектом исследования является алюмооксидная керамика ВК-95-1 и ВК-95Д [2]. Спек керамики получается обжигом смеси глинозема с стеклообразующей композицией, содержащая  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ .

Целью настоящей работы явилось повышение прочности алюмооксидной керамики, после обжига при температуре 1100 °С, 1200 °С, 1300 °С, 1400 °С, 1430 °С.

В данной работе использовали два состава шихты керамики, ВК-95 и ВК-95Д. Керамика ВК-95 разработана на основе чистых оксидов. В качестве основного минерализатора используется отдельно синтезируемая при температуре 1380 °С стеклообразующая композиция, содержащая  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ . Керамика ВК-95Д исключает подготовку стеклообразующей композиции, но так же как и ВК-95 содержит  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , и дополнительно  $CaO$ .

Образцы прессовались из пресспорошка (0,5 мм) на гидравлическом прессе под давлением  $P=20$  кг/см. Полученные цилиндрические образцы размером 1×1 см с массой  $m=1,9$  г обжигались при разной температуре: 1100 °С, 1200 °С, 1300 °С, 1400 °С, 1430 °С. После обжига образцы исследовали на усадку, водопоглощение и прочность. До 1300 °С усадка образцов не наблюдалась. Усадка керамических образцов началась с 1300 °С и с возрастанием температуры она увеличивается. Далее образцы исследовали на водопоглощение, что показало их обратную зависимость от температуры обжига: при температуре 1200 °С у образца из керамики ВК-95 она составила 21,7%, а образца из керамики ВК-95Д – 19,2%. При температуре 1400 °С: керамика ВК-95 – 12,5%, керамика ВК-95Д – 11,3%. Прочностные характеристики исследуемых образцов находились в прямой зависимости от температуры обжига. Так при температуре 1400 °С у образца керамики ВК-95 прочность при сжатии 188,87 МПа, а у образца ВК-95Д – 313,51 МПа.

В результате полученных экспериментальных данных видно, что



**Рис. 1.** Изменение свойств керамики в зависимости от температуры

при обжиге образцов в интервале температур 1300–1430 °С уменьшаются водопоглощение, повышается прочность образцов. Прочность керамики ВК-95Д (313,51 МПа), что превышает прочность керамики ВК-95 (188,87 МПа) в 1,7 раз.

### Список литературы

1. Повышение прочности пористой алюмооксидной керамики ВК 95-1 добавки нанопорошка оксида алюминия / Верещагин В.И., Проскурдина О.А., Старосветский С.И. Д.В. Проскурдин // Материалы IV междунар. науч.-практ. конф. «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение. (КерамСиб 2012)».– Новосибирск, 2012.– С.40–41.
2. Возная М.С. вакуумноплотная алюмооксидная керамика с повышенными диэлектрическими свойствами: автореф. Дис. Канд. Техн. Наук.– Томск, 2003.– 18 с.

## Влияние давления реакционной среды на морфологию углеродных нанотрубок, получаемых пиролизом углеводородов

Е.С. Вавилов

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент И.Н. Ковалев

*Челябинский государственный университет*

*454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, prozerber@mail.ru*

Методом пиролиза толуола в атмосфере аргона получены углеродные нанотрубки. Качество полученного материала контролировали методом электронной микроскопии. Выявлена зависимость качества получаемого материала от давления аргона в реакционной зоне.

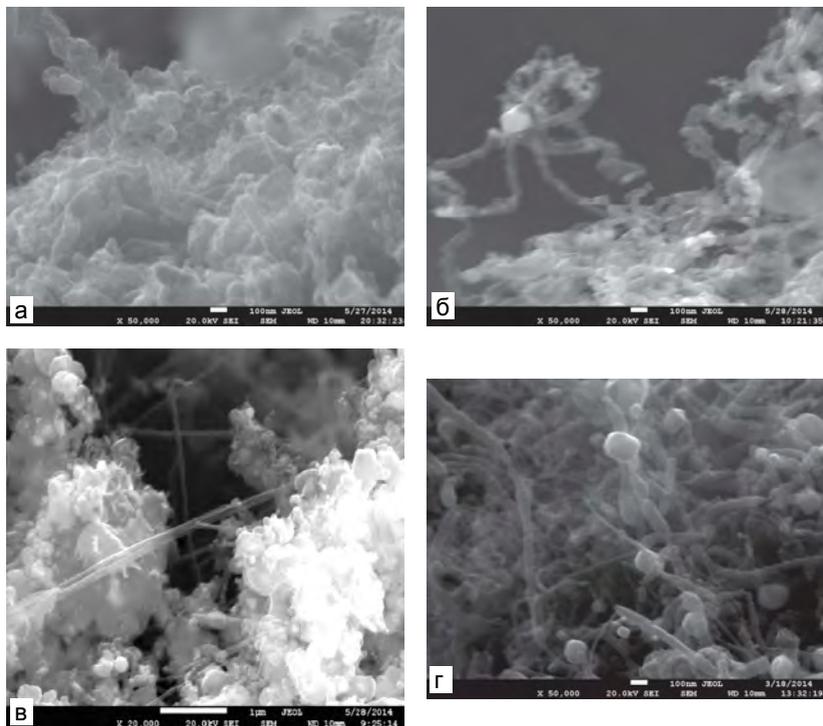
Углеродные нанотрубки – новый класс углеродных наноматериалов, со свойствами, которые значительно отличаются от других форм углерода. Благодаря своим уникальным свойствам углеродные нанотрубки могут найти применение в различных областях.

Из существующих методов получения выделяют научно и практически значимые: испарение графита в дуговом разряде, метод лазерного испарения, пиролиз углеводородов [1]. Самым доступным и практичным методом считается пиролиз углеводородов в токе инертного газа. Данный метод реализован при помощи установки, описанной в [2]. Установка представляет собой керамическую трубку с зоной предварительного нагрева и реакционной зоной. В зону предварительного нагрева помещали лодочку с толуолом, в реакционную зону – катализатор. Температура синтеза составляла 750 °С, время синтеза 60 минут.

Съемку электронномикроскопических изображений полученных УНТ, производили на сканирующем электронным микроскопе "JEOL" JSM-6460 LV.

На рисунке 1 приведены снимки углеродного материала, полученного при различных давлениях аргона 0,1 атм (а); 0,25 атм (б); 0,4 атм (в); 0,5 атм (г). Очевидно, что качество углеродного материала зависит от давления аргона в реакционной зоне. Материал, полученный при 0,1 атм (рис. 1(а)) отличается малой длиной трубок ~300 нм и большим диаметром (до 150 нм). На рисунке 1 (б) наблюдаются более тонкие трубки, средним диаметром около 100 нм, и длиной около 1500 нм. УНТ, полученные при давлении 0,4 атм имеют средний диаметр трубки около 120 нм и длину около 5000 нм. На последнем изображении рисунок 1 (г) хорошо видны вытянутые наноструктуры, с длиной до 2 мкм диаметром около 70 нм.

Прослеживается зависимость качества нанотрубок от давления



**Рис. 1.** Электронномикроскопическое изображение ( $\times 50000$ ) УНТ, полученных при давлении аргона 0,1 атм (а); 0,25 атм (б); 0,4 атм (в); 0,5 атм (г)

инертного газа в реакторе. Повышение давления аргона от 0,1 до 0,5 атм. приводит к увеличению соотношения длина/диаметр получаемых УНТ.

### Список литературы

1. Витязь П.А, Свидуневич Н.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов. Минск, 2010.– 301 с.
2. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур: Монография.– Тамбов: Издательство ТГТУ, 2007.– 170 с.

## Исследование поверхностных свойств таблетированного сорбента

Н.В. Вахрамеева

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vahrameeva.natalja@yandex.ru*

Производство любого сорбента, даже из отходов, – это особый технологический процесс. Объектом исследования для производства таблетированных сорбентов является тонкодисперсный осадок, образующийся на станции обезжелезивания Томского водозабора.

Целью работы является изучение поверхностных свойств осадка, которые оценивали по удельным седиментационным объемам в жидкостях различной полярности (вода и октан). В две мерные пробирки емкостью 10 см<sup>3</sup> помещалась навеска порошка массой 1 г, затем в одну из пробирок наливалась вода, в другую – октан. Пробирки встряхивались, после чего их оставляли в покое при комнатной температуре. По истечении суток замерялся объем седимента. Для определения удельного седиментационного объема величина седимента делится на массу навески.

Величина объема, занимаемого одной и той же навеской в жидкостях разной полярности, позволяет оценить их смачиваемость, которая определяется коэффициентом смачиваемости –  $K$ :

$$K = V_n / V_{ан}$$

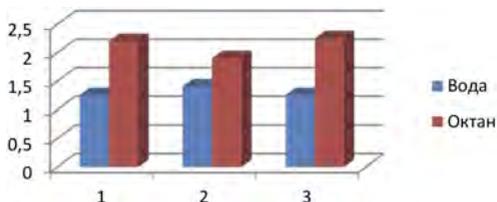
где  $V_n$  – удельный седиментационный объем в воде, см<sup>3</sup>/г;

$V_{ан}$  – удельный седиментационный объем в октане, см<sup>3</sup>/г;

При значениях  $K > 1$  – поверхность исследуемого материала гидрофобная, при  $K < 1$  – поверхность гидрофильная.

Для исследований удельного седиментационного объема использовали три пробы порошка с различной влажностью. Проба №1 – порошок в естественном состоянии с влажностью 6,6%; проба №2 – абсолютно сухой порошок, высушенный при 105 °С; проба №3 – порошок с влажностью 9,8%, предварительно увлажненный в эксикаторе.

По опытным данным построена гистограмма удельных седиментационных объемов осадка (рис. 1), из которой видно, что порошок с естественной и максимальной влажностью в водной среде занимает минимальный объем, а высушенный образец порошка в воде увеличивается в объеме. Удельный седиментационный объем увлажненного порошка в октане значительно больше, чем у сухого осадка, при этом, чем больше влажность материала, тем больший объем занимает осадок. Это говорит



**Рис. 1.** Гистограмма удельных седиментационных объемов порошка в жидкостях различной полярности: 1 – порошок с влажностью 6,6 %, 2 – абсолютно сухой порошок, 3 – порошок с влажностью 9,8 %

о проявлении гидрофобных взаимодействий на поверхности твердых частиц в жидкостях различной полярности.

На основании данных удельного седиментационного объема осадка рассчитан коэффициент смачивания  $K$  (табл. 1).

**Таблица 1.** Значения коэффициента смачивания

Материал	Коэффициент смачивания $K$
Порошок с влажностью 6,6 %	0,57
Абсолютно сухой порошок	0,74
Порошок с влажностью 9,8 %	0,50

Определен краевой угол смачивания порошка жидкостями различной полярности (табл. 2). Полученная таблетка помещается на горизонтальный столик и с помощью микро шприца на ее поверхность подается жидкость до полного насыщения таблетки и образования капли [1]. Краевой угол смачивания измеряется на экране с помощью транспортира.

Полученные результаты показали, что краевой угол смачивания порошка аполярыными жидкостями составляет менее  $20^\circ$ , а полярными жидкостями от  $25$  до  $40^\circ$ . Т.к. коэффициент смачивания менее единицы и краевой угол смачивания менее  $90^\circ$ , это свидетельствует о том, что поверхность порошка обладает полярными свойствами.

### Список литературы

1. Бабенко С.А., Семакина О.К. Поверхностные явления и процессы на их основе в гетерогенных системах с твердой фазой: Учебное пособие. Томск: Изд. ТПУ, 2002 г. 110 с.

## Плазмодинамический синтез ультрадисперсного монокристаллического порошка оксида цинка

Е.М. Водопьянов

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

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, tpi@tpi.ru*

В последние десятилетия наблюдается большой интерес в исследовании оксида цинка (ZnO). Это уникальный функциональный материал с высокой подвижностью электронов, высокотемпературной проводимостью, большой шириной запрещенной зоны (3,37 эВ) и энергией связи экситонов (60 мэВ), обладающий полупроводниковыми, пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и ферромагнитными свойствами, которые позволяют использовать его для широкого спектра устройств. Оксид цинка находит применение в таких устройствах как солнечные батареи, фотодетекторы, лазерные диоды, тонкопленочные транзисторы, в текстильной и полимерной промышленности, парфюмерии, косметике, медицине [1–4].

С другой стороны, оксид цинка привлекает внимание своей способностью принимать различные формы наноструктур: нанопроволоки, наноленты, нанокольца, нанорешетки, наносферы, нановолокна, нано-тетраподы и гетероструктуры, которые представляют интерес для широкого круга применений [5].

Ультрадисперсный порошок оксида цинка был получен универсальным плазмодинамическим методом в сверхзвуковой струе электро-разрядной плазмы. Струя генерируется импульсным (до  $10^{-4}$  с), высокоточным ( $10^5$  А), коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) [6].

Ствол ускорителя представляет собой внешний титановый электрод-ствол с цинковыми дисками внутри, диаметр ускорительного канала составляет 9 мм, а длина 190 мм. Плазменный выстрел осуществляется в герметичную камеру-реактор заполненную кислородом (0,5 атм.) и воздухом (0,5 атм.).

Электрическое питание ускорителя осуществлялось с помощью ёмкостного накопителя энергии ( $C=3,6$  мФ,  $U=3,8$  кВ). В течении всего рабочего цикла происходит электроэрозионная наработка цинка с поверхности ускорительного канала. Материал поступает в плазму разряда и вылетает сверхзвуковой струей в камеру, где взаимодействует с кислородом и образует ультрадисперсный порошок оксида цинка.

Сбор порошка происходит спустя некоторое время после окончательного осаждения частиц на стенки реактора. Массовый выход мате-

риала составил 9,5 г.

Для исследования фазового состава продукта он был подвергнут исследованию на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000S. Анализ был проведен с помощью программного пакета PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+. В соответствии с полученными данными, порошок более чем на 99,9% состоит из фазы оксида цинка, что свидетельствует о правильности выбора энергетических параметров опыта и подтверждает изначальное предположение о возможности синтеза данной фазы.

Также был произведен анализ просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) с помощью микроскопа Phillips CM-12. Который показал, что оксид цинка имеет монокристаллическую гексагональную структуру, большую часть продукта составили объекты размерами около 200 нм.

Основываясь на результатах проведенной работы можно сделать вывод о возможности применения метода плазмодинамического синтеза для получения монокристаллического ультрадисперсного порошкового оксида цинка с кристаллической структурой – гексагональная сингония.

### Список литературы

1. Ozgur U., Hofstetter D., Morkoc H. // Proceedings of the IEEE, 2010.– Т.98.– №7.– С.1255–1268.
2. Kuo C. L. // Ceramics International, 2010.– Т.36.– №2.– С.693–698.
3. Renganathan B. // Optics & laser technology, 2011.– Т.43.– №8.– С.1398–1404.
4. Beek W.J.E., Wienk M.M., Janssen R.A.J. // Advanced Materials, 2004.– Т.16.– №12.– С.1009–1013.
5. Djurišić A.B. // Journal of Materials Chemistry, 2012.– Т.22.– №14.– С.6526–6535.
6. А. Патент РФ №2431947 Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. Приоритет от 30.04.2010.

---

## Исследование кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия

А.А. Воробьева, С.И. Ивлев

*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [anechka\\_vorobyova@mail.ru](mailto:anechka_vorobyova@mail.ru)

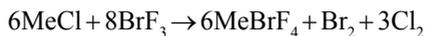
Важное место в технологии редких элементов и материалов, применяющихся в атомной промышленности, занимают процессы получения фтористых соединений элементов. Многие из фторирующих агентов,

например, трифторид брома  $\text{BrF}_3$ , нашли применение в промышленности, они могут эффективно применяться для вскрытия различных руд и концентратов. Но высокая реакционная способность фторокислителей сильно осложняет их использование в промышленности [1].

В настоящее время заменой традиционным фторокислителям является применение тетрафтороброматов щелочных металлов, которые способны также одновременно окислять весь ряд радиоактивных и редкоземельных элементов. Многие из физико-химических свойств тетрафтороброматов не могут быть определены прямыми методами вследствие их высокой активности и коррозии материалов аппаратуры. Для определения их свойств могут быть использованы расчётные методы современной квантовой химии твёрдого тела, поэтому одним из важных вопросов является изучение кристаллических структур тетрафтороброматов, что является исходными данными для таких расчётов [2].

Литературный поиск показал, что на сегодняшний день кристаллические структуры, необходимые для проведения таких расчётов, установлены не для всего ряда тетрафтороброматов. Целью данной работы являлось устранение этого пробела, а именно, определение кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия.

Синтез тетрафтороброматов натрия и рубидия в настоящем исследовании проводился по методике, основанной на следующем взаимодействии:



Смесь реагентов в начальный момент времени представляла собой систему, состоящую из твердого хлорида щелочного металла и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и инертного хладона. При этом плотность трифторида брома больше плотности хладона, поэтому  $\text{BrF}_3$  находился на дне реактора. Полученные в ходе синтеза тетрафтороброматы после измельчения помещались в стеклянные капилляры Линдемманна, которые далее герметично запаивались и использовались в дифракционных экспериментах.

Съёмка дифрактограмм тетрафтороброматов натрия и рубидия проводилась на дифрактометре Stoe Stadi-P с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения. Шаг сканирования составил  $0,015^\circ$ , время сбора данных при каждом значении угла – 10 секунд.

Затем проводилось индексирование дифрактограмм в штатном программном обеспечении дифрактометра – WinXPow. В обоих случаях были получены решения в центрированных тетрагональных типах решётки с достаточно достоверными показателями. В обоих случаях

найденное решение представляло собой тетрагональную центрированную решётку. Дальнейшая обработка дифрактограмм проводилась в программном комплексе Jana2006. Определение кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия проводилось исходя из предположения, что соединения  $\text{NaBrF}_4$  и  $\text{RbBrF}_4$  изоструктурны соединению  $\text{KBrF}_4$ .

Опубликованные в настоящей работе кристаллические структуры тетрафтороброматов натрия и рубидия экспериментально установлены впервые и в настоящее время подготавливаются для внесения в международную кристаллографическую базу данных ICSD.

### Список литературы

1. Опаловский А.А. Фторгалогены щелочных металлов // Успехи химии, 1967.– Т.36.– №10.– С.1674–1700.
2. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // ЖАХ, 2001.– Т.56.– №2.– С.118–142.

---

## Твердые растворы в системе перхлорат аммония-тетрафторборат калия

Е.В. Галкина

Научный руководитель – к.х.н, доцент Р.Ш. Халиуллин

*Кемеровский государственный университет  
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, rrafik@mail.ru*

Твердые растворы перхлората калия с различными катионными и анионными примесями являются перспективным материалом для экспериментов по дальнейшему изучению механизма радиационно-химического разложения кристаллических перхлоратов. Для корректного обсуждения результатов радиолитического разложения необходимо определить реальные кристаллохимические особенности полученных твердых растворов. В настоящей работе приводятся основные результаты получения и исследования структуры твердых растворов  $(\text{NH}_4\text{ClO}_4)_{(1-x)}(\text{KBF}_4)_x$  в интервале  $0 \leq x \leq 1$ .

Ранее было показано, что в системах  $\text{M}_{(1-x)}(\text{NH}_4)_x\text{ClO}_4$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) в интервале  $0 \leq x \leq 1$  образуются неограниченные твердые растворы замещения в катионной подсистеме. При этом наблюдается симбатная неаддитивность изменения параметров кристаллической решетки твердых растворов и основных характеристик колебаний сложных тетраэдрических ионов  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NH}_4^+$  в зависимости от состава образцов. Аналогичная неаддитивность проявляется и в изменениях эффективности

разложения образцов под действием гамма-излучения и УФ-света. Все наблюдаемые эффекты полностью объясняются на основе учета наличия или отсутствия водородных связей между катионами аммония и перхлорат-иона при изменении катионного состава образцов [1, 2].

Для системы  $K(ClO_4)_{(1-x)}(BF_4)_x$  показано, что в интервале  $0 \leq x \leq 1$  образуются неограниченные твердые растворы замещения в анионной подсистеме. При этом наблюдается практически аддитивная зависимость всех изученных параметров от состава образцов.

Нами были получены и изучены методом ИК спектроскопии твердые растворы в системе перхлорат аммония-тетрафторборат калия. Данная система интересна тем, что ожидается переменный состав как по анионной, так и по катионной подрешетке. Это позволит в перспективе получить дополнительные подтверждения влияния водородных связей в образцах на их радиационно-химическое разложение.

Образцы  $(NH_4ClO_4)_{(1-x)}(KBF_4)_x$  получали сокристаллизацией из водных растворов методом охлаждения в термосе растворов, содержащих перхлорат аммония и тетрафторборат калия в различных соотношениях. Начальная температура растворов 96–90 °С, средняя скорость охлаждения  $\sim 1,5$  °С/час.

Рентгенофазовый анализ полученных кристаллов показал, что они являются гомогенными. Для контроля реального состояния ионов  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$  и  $NH_4^+$  регистрировали ИК-спектры диффузного отражения поликристаллических образцов при комнатной температуре в диапазоне 450–4000  $cm^{-1}$  с разрешением 2  $cm^{-1}$  на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием "Tenzor 27" фирмы Bruker.

В ИК-спектрах образцов твердых растворов представлены линии, характерные для тетраэдрических ионов  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$  и  $NH_4^+$ . Отнесение частот колебаний в чистых веществах (а на их основе и в твердых растворах) приведено в таблице 1.

Для всех образцов наблюдаются полосы всех основных колебаний анионов перхлората и тетрафторбората: асимметричное валентное  $\nu_1(A_1)$ , деформационное  $\nu_2(E)$ , симметричное валентное  $\nu_3(T_2)$  и деформационное  $\nu_4(T_2)$ . Интенсивность всех полос, ответственных за основ-

**Таблица 1.** Основные частоты колебаний ионов в исходных веществах ( $cm^{-1}$ )

Ион	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
$ClO_4^-$	941,3	464; 469	$\sim 1030$	618; 638; 648
$BF_4^-$	771,9	361 <sup>a</sup>	990	520; 526; 532
$NH_4^+$	3081	1471	3336	1391

<sup>a</sup> – расчетная величина из ( $\nu_2 + \nu_4$ ) составных полос (881  $cm^{-1}$  и 892  $cm^{-1}$ )

ные колебания  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{BF}_4^-$  ( $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ ) возрастает пропорционально содержанию соответствующего компонента.

Для колебаний иона  $\text{NH}_4^+$  картина иная. При малом содержании наблюдаются только  $\nu_2$  и  $\nu_1$  колебания. В чистом  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  и в образцах с  $x$  более 0,5 присутствуют все четыре характеристические колебания.

Изменение характеристических частот всех трех ионов с составом раствора имеет сложный неаддитивный характер, что подтверждает особую роль водородных связей катиона аммония в формировании локальной структуры твердых растворов.

### Список литературы

1. Леонтьева Е.В., Халиуллин Р.Ш., Невоструев В.А. //Материаловедение, 2005.– №10.– С.6–10.
2. Леонтьева Е.В., Халиуллин Р.Ш., Пугачев В.М. // Журн. неорг. химии, 2007.– Т.52.– №2.– С.158–162.

---

## Разрушение агломератов наноллистов $\text{AlOOH}$ при ударно-волновом воздействии

И.А. Горбиков

Научный руководитель – д.т.н., заведующий ЛФХВМ М.И. Лернер

*Институт физики прочности и материаловедения  
Сибирского отделения Российской академии наук*

634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, ertain77@mail.ru

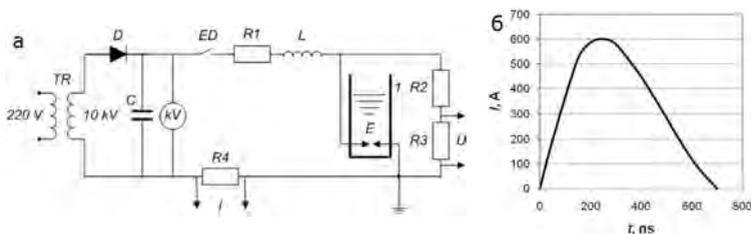
Наноразмерные частицы обладают высоким значением удельной поверхностной энергии, что определяет их высокую способность образовывать агломераты и агрегаты. Одним из перспективных направлений использования наноразмерных оксидов металлов является модифицирование полимеров, поскольку они не вызывают деструкцию полимерных цепей. При этом, определяющим фактором качественного объединения модификатора с матрицей является низкая агломерированность низкоразмерных структур.

Для разрушения агломератов применяются различные виды воздействия, обеспечивающие большие значения сдвиговых нагрузок на агломераты, такие как ультразвук, высокоскоростная гомогенизация, обработка в мельницах и др. Эффективным методом является высокоэнергетическое (ударно-волновое) воздействие на агломераты наночастиц при электрогидравлическом разряде [1]. При электрическом разряде в жидкости, благодаря ее малой сжимаемости, происходит резкое повышение давления плазмы, что является источником распространения

сильных возмущений (ударных волн) в окружающей среде [2].

Целью настоящей работы является исследование эффективности ударно-волнового воздействия для разрушения агломератов наночастиц бемита.

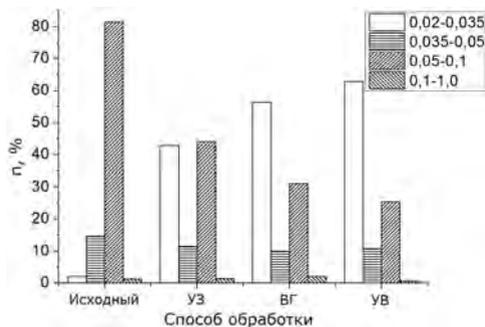
Агломераты наночастиц бемита (порошок  $AlOOH$ ), получали окислением наночастиц алюминитридной композиции в воде. Деагломерацию суспензий (1 % мас.) нанопорошка проводили ультразвуком (УЗ), высокоскоростной механической гомогенизацией (ВГ) и ударно-волновым воздействием (УВ). Во всех случаях удельная энергия, передаваемая системе, составляла  $56 \text{ Дж/см}^3$ , время обработки – 10 минут. Ударно-волновое диспергирование агломератов наночастиц бемита проводили на установке, принципиальная схема которой и осциллограмма тока через разрядный промежуток представлены на рис. 1. Напряжение подавалось на конденсаторы  $C$ , которые разряжались на разрядный промежуток  $E$ , находящийся в стакане 1. Регистрация разрядного тока и напряжения проводилась при помощи токового шунта  $R4$  и делителя напряжения  $R2, R3$ .



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки ударно-волновым воздействием (а) и осциллограмма тока (б)

При высокоэнергетическом воздействии доля частиц размером менее  $0,035 \text{ мкм}$  увеличивается за счет разрушения агломератов размером  $0,05\text{--}1,0 \text{ мкм}$  и более (рис. 2). При ударно-волновом воздействии доля агломератов размером  $0,02\text{--}0,035 \text{ мкм}$  возрастает с 2 до 63 % по сравнению с исходным образцом. Для образцов обработанных ультразвуком и высокоскоростным гомогенизатором это значение составило 43 и 56 %, соответственно. Одновременно, доля крупных агломератов снижается более чем в два раза.

Таким образом, при низких значениях энергии обработки, эффект кавитации наиболее интенсивно реализуется при ударно-волновом воздействии.



**Рис. 2.** Гистограмма распределения агломератов по размерам в зависимости от способа обработки суспензии

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №14-23-00096).

### Список литературы

1. Sasa Wang, Hongling Liu, Liangying Zhang, Xi Yao // *Ferroelectric Letters*, 1995.– Vol.19.– P.95–100.
2. Нагдалян А.А., Оботурова Н.П., Барыбина Н.П. Лукьянченко П.П. // *Научный журнал КубГАУ*, 2013.– №86(02).

## Совместное осаждение смеси сукцинатов для получения шихты

А.О. Гусар<sup>1</sup>, В.Н. Фомин<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>*Томский политехнический университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30,

<sup>2</sup>*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова*  
100000, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28, anngsa@mail.ru

Керамика – материал далекого прошлого, настоящего и будущего. В XXI веке слово «керамика» стало, наиболее широко применимым: кроме традиционных композитов, изготавливаемых из глин, к ней стали относить материалы, получаемые спеканием чистых, простых и сложных оксидов, карбидов, нитридов и многих других.

В данный момент, одной из важнейших проблем науки и техники стоит задача получения новых, высокоэффективных материалов. Значительное внимание уделяют материалам из чистых оксидов ( $Al_2O_3$ , MgO, CaO, BeO, CuO, ZnO, BaO и другие), имеющим температуру плавления

выше 2000–2500 °С.

Наиболее распространенным методом является твердофазный синтез или твердофазная технология, которую зачастую называют керамической. Начальным процессом твердофазного метода приготовления керамики является создание порошка однородной смеси тонкодисперсных сырьевых компонентов, в качестве которых обычно используют оксиды, карбонаты, нитраты, оксалаты и некоторые другие, легко разлагающиеся соли различных металлов

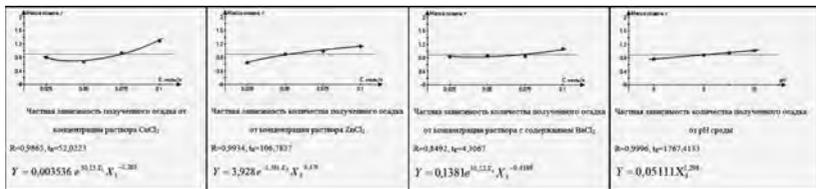
Целью данной работы является изучение совместного осаждения сукцинатов меди, цинка и бария. Данный способ заключается во взаимодействии щелочных реактивов с водными растворами солей, содержащие катионы разнообразных металлов в заданном количестве. Объектами исследования являлись: хлориды меди, цинка, бария и янтарная кислота. Полученные результаты эксперимента могут быть использованы на производстве керамики, в частности оксидной керамики.

Материалы для проведения исследований были предоставлены химическим факультетом Карагандинского Государственного Университета имени Е.А. Букетова.

Объектами исследований были выбраны растворы солей металлов заданной концентрацией. Растворы с концентрацией 1 М, содержащие ионы элементов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  смешивали и приливали янтарную кислоту объемом 20 см<sup>3</sup>. Доводили до 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, добавляли раствор аммиака до заданной рН-среды, общий объем реакционной смеси составлял 80 см<sup>3</sup>. Приготовленные растворы выдерживали в течение суток до выпадения осадка. Осадок отделяли фильтрованием, два раза промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы на воздухе.

Удобным методическим подходом к изучению процессов соосаждения представляется математическое планирование эксперимента в варианте вероятностно-детерминированного планирования. В его возможности входят: исследование процесса при одновременном действии значительного числа факторов с получением многофакторных уравнений при относительной простоте обработки результатов наблюдений, достаточная высокая точность математических моделей, пригодность этих моделей для прогнозирования показателей работы промышленных агрегатов, а также для проектирования последних.

Математическая модель, описывающая процесс совместного соосаждения, была получена в виде уравнения Протодьяконова. Итоговое уравнение свелось к зависимости влияния выбранных факторов на переход всех элементов в осадок. В частности концентрации хлоридов



**Рис. 1.** Частные зависимости полученных осадков от концентрации растворов

меди, цинка и бария, а так же изменение pH среды реакционной смеси (рис. 1):

$$Y = \frac{0,003536e^{30,13X_1} X_1^{-1,263} \cdot 3,9228e^{-1,561X_2} X_2^{0,476} \cdot 0,1381e^{10,52X_3} X_3^{-0,4198} \cdot 0,05111X_4^{1,298}}{0,7246}$$

где  $X_1$  – концентрация  $\text{CuCl}_2$ ;  $X_2$  – концентрация  $\text{ZnCl}_2$ ;  $X_3$  – концентрация  $\text{BaCl}_2$ ;  $X_4$  – pH среды. Коэффициент нелинейной множественной корреляции равен  $R=0,94$ , а соответствующий ему коэффициент значимости равен  $t_R=24,97$

Таким образом, подобраны оптимальные условия процесса совместного соосаждения. Максимальный выход смеси сукцинатов 73,4% может быть получен при следующих концентрациях и pH среде:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  равны 0,1 М, а pH = 10. При уменьшении концентраций солей и pH среды выход осадка уменьшается.

## Моделирование составов песков пригодных для синтеза стеклогранулята

М.А. Душкина

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dushkinama@tpu.ru

Анализ научных исследований в области разработки пеностекольных материалов показывает актуальность вопроса расширения сырьевой базы для получения стекла, пригодного для вспенивания [1–3]. Наиболее доступным видом нерудного сырья является песок. Предварительные исследования показали пригодность стекольного кварцевого песка для получения низкотемпературного стеклогранулята – исходного материала для получения пеностекольного материала [3]. Природные пески в отличие от стекольных, являющихся продуктом обогащения, характеризуются повышенным содержанием примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и

пониженным содержанием  $\text{SiO}_2$ , поэтому практический интерес представляет применение в технологии пеностекла небогатых песков.

Цель работы – определение граничных составов песков с повышенным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , пригодных для синтеза стеклогранулята.

Допустимые концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в песке определяли в два этапа. На первом – находили область оптимальных составов стеклогранулята с повышенным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для этого на основе граничных составов стеклогранулята (табл. 1), рассчитывали методом уравнений компонентный состав модельных шихт (на основе песка Туганского месторождения, кальцинированной соды и доломита Заиграевского месторождения и оксидов алюминия и железа) и оксидный состав стеклогранулята с повышенным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При определении составов пересчет проводили с учетом частичного замещения  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 1.** Граничные составы стеклогранулята на основе стекольных песков

Состав	Содержание оксида, % мас.						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
Низкощелочной	73,29	0,69	0,12	6,24	3,5	16,12	0,04
Высокощелочной	74,71	0,59	0,09	2,59	1,44	20,53	0,05

Рассчитанные составы стеклогранулята ограничиваются следующими пределами:  $\text{SiO}_2$  58–75 % мас.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не более 15 % мас. и  $\text{Na}_2\text{O}$  13–22 % мас. [3]. Полученные составы проверяли на соответствие критериям оптимальности, в качестве которых были выбраны: модуль вязкости (оптимальное значение 1,6–1,8), коэффициент структуры аниона (оптимальное значение 2,2–3,0) и фактор связности (оптимальное значение 3,30–3,36). Анализ рассчитанных значений показал, что допустимые содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при их совместном присутствии в стеклогрануляте, соответствующем критериям оптимальности составляют: 0,5–6 % мас.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 0,7–8,6 % мас.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для низкощелочного стеклогранулята ( $\text{Na}_2\text{O}$  13–16 % мас.); 0,5–10 % мас.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 2,15–11,8 % мас.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для высокощелочного стеклогранулята ( $\text{Na}_2\text{O}$  14,5–20 % мас.).

На втором этапе, исходя из данных об оптимальных составах стеклогранулята, определяли допустимые содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе песка. При расчетах принимали допущение, что химический состав соды и доломита постоянны, а состав песка переменен, причем уве-

личение содержаний  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  эквивалентно уменьшению содержания  $SiO_2$ . Полученные данные показывают возможность использования песков с содержанием  $Fe_2O_3$  до 7,7% и  $Al_2O_3$  10,6% (содержание  $SiO_2$  не менее 81,5%) и  $Fe_2O_3$  до 10,6% и  $Al_2O_3$  до 14% (содержание  $SiO_2$  не менее 74%) для низкощелочного и высокощелочного стеклогранулята соответственно.

Таким образом, моделирование составов песков показало возможность использования в технологии пеностекла песков, содержащих примесные оксиды железа и алюминия до 10,6 и 14 % мас. соответственно. Это позволяет расширить сырьевую базу пеностекольных материалов за счет использования необогащенных природных песков.

### Список литературы

1. Патент 2 424 999 РФ МПК C03C 11/00 Стекло для получения пеностекла (варианты) / Бурученко А.Е., Середкин А.А. Заявлено: 26.01.2010; Опубликовано: 27.07.2011 Бюл. №21.
2. Патент 2 515 520 РФ МПК C03C 11/00 Гранулированное пеношлакостекло / Смолий В.А., Яценко Е.А., Косарев А.С., Гольцман Б.М. Заявлено: 10.09.2012; Опубликовано: 10.05.2014 Бюл. №20.
3. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н. Пеностеклокристаллические материалы на основе природного и техногенного сырья. Изд-во Томского политехнического университета, 2014.– 246 с.

---

## Влияние концентрации олеиновой кислоты на флотированность пирита

А.М. Ежов

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.Б. Швалёв

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, erwachen74@mail.ru*

Проведение флотационного процесса основывается на применении специальных реагентов, делающих возможным разделение полезных минералов и пустой породы. Основными флотореагентами являются собиратели, чья задача заключается в гидрофобизации поверхности минерала. Сорбируясь на его частицах, собиратели многократно повышают возможность закрепления минерала на пузырьках воздуха. Прочность закрепления собирателя на поверхности определяется энергией связи его функциональной группы с минералом [1]. Одним из наиболее распространенных и универсальных собирателей является олеиновая кислота.

Объектом исследования стала модельная смесь кварцевый песок-пирит с массовым содержанием пирита 16,7%, что соответствует усредненному содержанию минерала в природных рудах. Класс крупности для пирита был принят  $-0,5+0,315$  мм.

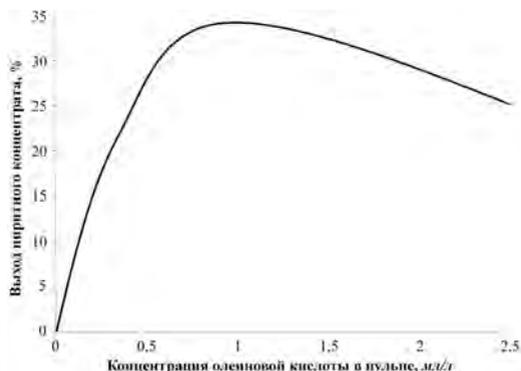
Для проведения флотационного процесса была применена механическая флотационная машина «189 ФЛ» с рабочим объемом камеры 0,3 л. Перед началом экспериментов были приготовлены четыре идентичные модельные смеси массой 30 г каждая. Прочие параметры флотации указаны в табл. 1.

**Таблица 1.** Параметры процесса флотации

Показатель	Обозначение, размерность	Значение
Объем собирателя (олеиновая к-та)	$V_{сб}$ , мл	0,1; 0,25; 0,5; 0,75
Объем пенообразователя (керосин)	$V_{п}$ , мл	5
Время действия собирателя	$t_{сб}$ , мин	2
Время действия пенообразователя	$t_{п}$ , мин	2
Продолжительность флотации	$t_{флот}$ , мин	4
Скорость подачи воздуха в пульпу	$A_p$ , л/мин	1,2

Навеска модельной смеси загружалась в камеру машины и заливалась водопроводной водой, после чего подвергалась минутной аэрации и интенсивному перемешиванию для создания взвеси и насыщения пульпы кислородом. Затем в рабочую камеру добавлялись флотореагенты: сначала олеиновая кислота, через две минуты – керосин. После реагентной обработки пульпы производился съём минерализованной пены продолжительностью 4 мин с последующим выпариванием жидкой фазы и сушкой пиритного концентрата до постоянной массы. Далее концентрат взвешивался, и по его массе определялся выход пирита. Опыт производился четыре раза при соблюдении равных условий, переменной величиной являлась только концентрация олеиновой кислоты в пульпе. Таким образом, была установлена зависимость выхода пирита при флотации от концентрации олеиновой кислоты в пульпе (рис. 1).

Как видно из рисунка, флотиримость пирита практически линейно возрастает при увеличении содержания олеиновой кислоты в пульпе, но по достижении ее концентрации 1 мл/л начинается плавное падение выхода концентрата. Такое явление объясняется слиянием капель кислоты на поверхности частиц пирита, что приводит к уменьшению гидрофоб-



**Рис. 1.** Зависимость выхода пирита от концентрации олеиновой кислоты

ности минерала и, как следствие, к понижению показателя флотуемости. Кроме того, негативное влияние на процесс оказывает повышение поверхностного натяжения пульпы из-за скапливающейся на ее поверхности олеиновой кислоты, что вынуждает точно контролировать расход собирателя при флотации.

### Список литературы

1. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения.— М.: Изд-во Московского государственного горного университета, 2008.— 710 с.

### Синтез низкоразмерных структур оксида алюминия

С.О. Казанцев

Научный руководитель – д.ф.-м.н., чл.-к. РАН, директор ИФПМ СО РАН,  
С.Г. Псахье

*Институт физики прочности и материаловедения  
Сибирского отделения Российской академии наук  
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, kzso@ispms.tsc.ru*

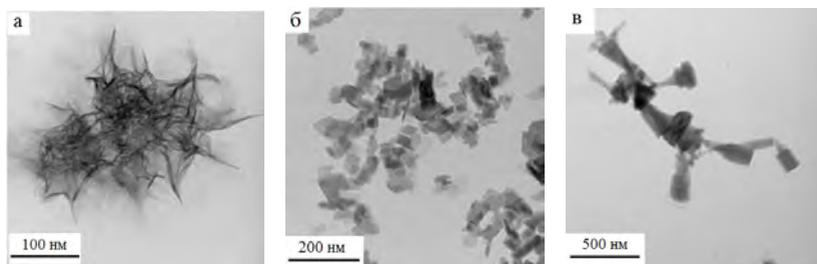
По мере расширения сферы применения нанотехнологий и наноматериалов в различных отраслях промышленности постоянно возникает потребность в синтезе новых функциональных материалов. Низкоразмерные оксиды и гидроксиды алюминия находят широкое применение в катализе, технологиях очистки воды и медицине и др. [1]. Одним из перспективных методов получения низкоразмерных оксидов алюминия является окисление электровзрывных порошков алюминия [2].

В работе изучены закономерности окисления нанопорошка алюми-

ния в воде и влажном воздухе. Условия окисления выбирали следующие: а) при нагревании водной суспензии нанопорошка алюминия до 60 °С; б) во влажном воздухе при 60 °С и относительной влажности воздуха 80%; в) при нагревании водной суспензии нанопорошка алюминия до 60 °С с последующей гидротермальной обработкой (ГТО) при температуре 200 °С. В результате окисления нанопорошка алюминия образуются оксигидроксиды алюминия, различающиеся морфологией и физико-химическими характеристиками (см. рисунок и таблицу).

При окислении нанопорошка алюминия в воде (рис. а) образуются пористые агломераты наноллистов оксида алюминия размером 0,5–2 мкм. Размер отдельных складчатых листов может достигать 300 нм, толщина 5–8 нм. Основным продуктом реакции является псевдобемит. Последующее старение в гидротермальных условиях при температуре 200 °С в течение 3 часов приводит к образованию ограниченных нанопластинок бемита размером 40–100 нм и толщиной 4–15 нм (рис. б).

Во влажном воздухе формируются агломераты непористых цилиндрических и клиновидных частиц (рис. в) размером от 20–70 нм до 100–300 нм. Размер агломератов достигает 1 мкм. При относительной влажности воздуха 80% образуется байерит.



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения частиц, полученных в разных условиях окисления: а – в воде; б – в воде +ГТО; в – во влажном воздухе

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики продуктов окисления

№	Условия окисления	Фазовый состав	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Структурная формула	ξ-потенц., мВ
I	вода, 60 °С	псевдобемит	265	$Al_2O_3 \times 1,9H_2O$	+30,3
II	вода, 60 °С +ГТО, 200 °С	бемит	198	$Al_2O_3 \times 1,5H_2O$	+33,1
III	отн. влажность 80 %, 60 °С	байерит	12	$Al_2O_3 \times 3H_2O$	+33,0

Процесс превращения наночастиц алюминия в воде можно рассматривать как совокупность трех взаимозависимых стадий: индукционного периода, окисления и старения продуктов реакции. Во время индукционного периода происходит диффузия молекул воды через оксидную пленку, ее гидратация и образование аморфного гидроксида алюминия на поверхности частиц. Вторая стадия – окисление алюминия – начинается с роста зародышей, а затем формирования наночастиц псевдобемита в виде пористых сферических агломератов (I). Дальнейшее старение в гидротермальных условиях приводит к образованию пластинок кристаллического бемита (II). При окислении наночастиц алюминия во влажном воздухе длительность индукционного периода увеличивается, следующие за ним стадии окисления алюминия и старения продуктов реакции идут одновременно с образованием термодинамически устойчивого байерита (III).

Таким образом, изменяя условия окисления электровзрывного порошка алюминия можно получать оксиды и гидроксиды алюминия различной морфологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №14-23-00096)

### Список литературы

1. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / Витязь П.А., Ильюшенко А.Ф., Судник Л.В. – Минск: Беларус. наука, 2010. – 183 с.
2. Сваровская Н.В., Бакина О.В., Глазкова Е.А., Лернер М.И., Псахье С.Г. // Журнал физической химии, 2010. – Т.84. – №9. – С.1–4.

---

## Изучение влияния механической активации на синтез материалов на основе диборида титана в режиме СВС

Д.Д. Касаткин, С.С. Чурсин

Научный руководитель – старший преподаватель М.С. Кузнецов

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ddk5@tpu.ru*

Для синтеза неорганических веществ существуют общепринятые технологии металлургии. Одной из альтернативных технологий является технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

СВС – это метод синтеза веществ, сущность которого состоит в процессе движения волны химической реакции по смеси исходных ком-

понентов с образованием твердых конечных продуктов.

Актуальность работы заключается в отсутствии до настоящего времени комплексных исследований процессов синтеза материалов на основе диборида титана с добавкой никеля и алюминия из компонентов, предварительно подверженных механической активации. Разработка физико-химических основ технологии получения таких материалов позволит целенаправленно создавать изделия со стабильными эксплуатационными характеристиками [1].

Одной из ключевых проблем СВ-синтеза в сложных системах является многостадийность процесса синтеза, вследствие чего в структуре конечного продукта могут образовываться дополнительные фазы, т.е. образуется многофазный конечный продукт.

В связи с этим возникает необходимость рассмотрения способов управления реакцией синтеза на различных его стадиях (подготовка шихты, синтез, догорание). Одним из наиболее перспективных методов управления реакцией синтеза является механическая активация реагентов.

Механическая активация реагентов – процесс передачи образцу механической энергии с целью деформации и разрушения твердого тела путем накопления точечных дефектов и дислокаций, позволяющий не только получать объекты с линейными размерами в интервале от десятков микрометров до единиц нанометров, но и ускорять химические реакции при синтезе твердофазных соединений [2].

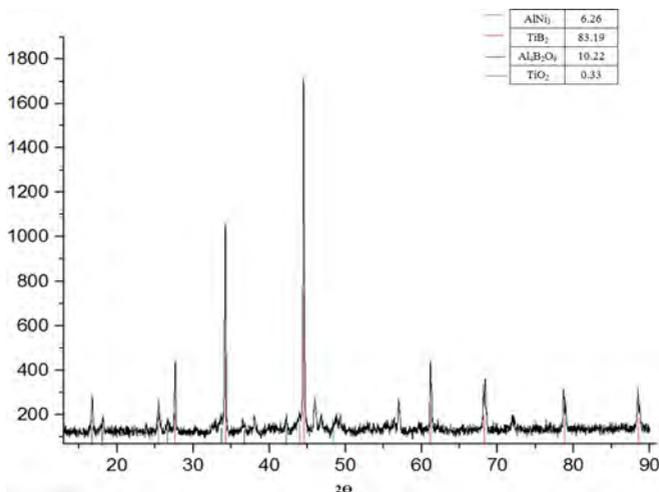
Для получения материалов исходная шихта готовилась на основе титана, бора, никеля и алюминия. Механоактивация осуществлялась в планетарной шаровой мельнице АГО-2М. Смесь никеля и алюминия добавляется для увеличения энергетического выхода во время синтеза и создания интерметаллидной матрицы.

Было установлено, что оптимальная частота вращения мельницы – 30 Гц, т.к. при данной частоте вращения происходит практически полное превращение исходных компонентов в целевой продукт.

Механическая активация позволяет увеличить удельную площадь поверхности компонентов, что положительно сказывается на фазообразование целевого продукта. Однако при избытке механической активации наблюдается рекомбинация частиц в крупные агломераты.

На рисунке 1 отображена рентгенограмма полученного образца при наиболее оптимальном режиме предварительной механической активации исходных компонентов (при частоте вращения мельницы 30 Гц в течение 10 минут).

Таким образом, получаем, что шихта с предварительной механи-



**Рис. 1.** Рентгенограмма полученного материала

ческой активацией при частоте вращения мельницы 30 Гц в течение 10 минут имеет в результате процесса СВС наиболее полное фазовое превращение в целевой продукт.

### Список литературы

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды.– М.: Атомиздат, 1975.– 376 с.
2. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений.– Томск: ТГУ, 1989.

## Влияние количества ковалентно закрепленных меркаптопропильных групп силикагеля на спектроскопические характеристики поверхностных комплексов палладия (II), серебра (I), золота (I) и меди (I)

А.И. Кашкевич

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Лосев

НИИЦ «Кристалл» Сибирского федерального университета  
660041, Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79, a-n-p07@mail.ru

В настоящее время существует большое количество сорбентов, среди них заслуживают особого внимания, химически модифицированные кремнеземы, благодаря своим свойствам и характеристикам. Поверх-

ностное расположение химически функциональных групп обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных компонентов.

Отсутствие у большинства ХМК собственной окраски и люминесценции позволяет использовать люминесценцию, а также спектроскопию диффузного отражения для исследования процессов взаимодействия иона металла, и функциональных групп поверхности кремнезема [1].

Для концентрирования благородных и цветных металлов наиболее целесообразно использование ХМК с серосодержащими группами. Серосодержащие функциональные группы сорбентов при взаимодействии с ионами металлов восстанавливают их до низших степеней окисления, поэтому особое значение приобретает исследование закономерностей сорбционного концентрирования элементов в различных степенях окисления серосодержащими кремнеземами.

Цель работы – исследование влияния поверхностной концентрации привитых меркаптопропильных групп на интенсивность люминесценции поверхностных комплексов золота (I) и меди (I) и образование разнولیгандных комплексов палладия (II) и серебра (I) с дитизином.

В процессе взаимодействия с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, золото (III), и медь (II) восстанавливается до золота (I) и меди (I). При облучении УФ-светом в фазе сорбентов при 77К, возникает интенсивная оранжево-красная люминесценция, характерная для комплексов золота (I) и меди (I) с меркаптопропильными группами. Спектры люминесценции представляют собой широкие полосы в области 500–600 нм.

Интенсивность люминесценции поверхностных комплексов остается постоянной в диапазоне pH 2–5 и возрастает с увеличением содержания металлов в фазе сорбента. Интенсивность люминесценции поверхностных комплексов золота (I) и меди (I) возрастает с увеличением поверхностной концентрации меркаптопропильных групп. Соответственно, при увеличении поверхностной концентрации меркаптопропильных групп снижаются пределы сорбционно-люминесцентного обнаружения золота и меди.

Короткая пропильная «ножка», связывающая функциональную группу с поверхностью кремнезема, приводит к образованию координационно-ненасыщенных (по привитому лиганду) комплексов металлов. Степень образования координационно-ненасыщенных комплексов зависит от количества закрепленных функциональных групп и координационного числа иона металла. Наличие свободных координационных

мест позволяет, осуществить координацию дополнительных лигандов из растворов. В качестве внешнего лиганда использован дитизон. Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов подобны спектрам поглощения дитизонатных комплексов металлов в водных растворах.

На примере образования поверхностных смешаннолигандных комплексов Pd(II) и Ag(I) с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема, и дитизоном показано, что увеличение количества поверхностных функциональных групп приводит к снижению степени образования смешаннолигандных комплексов. Наибольшее влияние количества привитых групп оказывает на степень образования смешаннолигандных комплексов Ag(I). При высокой поверхностной концентрации меркаптопропильных групп образования смешаннолигандных комплексов Pd(II) и Ag(I) не наблюдается, поскольку образуются координационно-насыщенные (по привитому лиганду) комплексы металлов.

Определены условия использования кремнезёмов, химически модифицированными меркаптопропильными группами для сорбционно-фотометрического определения золота, серебра, палладия и меди.

Разработанные методики сорбционно-фотометрического определения палладия и серебра и сорбционно-люминесцентного определения золота и меди использованы при их определении в объектах различного вещественно состава и агрегатного состояния.

### Список литературы

1. Лосев В.Н. Автореф. дисс...д-ра хим. наук. Томск, 2007.– 42 с.

---

## Использование отходов стекла для синтеза сорбента

А.А. Кобякова

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

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, alinka\_kobyakova@mail.ru*

Научная идея работы заключается в получении эффективного сорбента в форме тоберморита на основе отходов стекла различного состава. Принципиальная возможность синтеза сорбента с использованием стеклобоя была установлена в работе [1]. Особенность структуры тоберморита, позволяющая использовать его в качестве ионообменного материала, заключается в слоистом строении и наличии пространства

между слоями. Благодаря этому он способен извлекать ионы тяжелых металлов из сточных вод [2].

Цель работы – синтез тоберморита на основе отходов лампового стекла, пригодного для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- разработать компонентный состав исходной шихты для синтеза тоберморита на основе стеклобоя;
- изучить физико-химические характеристики синтезированных сорбентов;
- оценить сорбционную способность полученного минерала для очистки воды от тяжелых металлов;

Состав исходной смеси для получения тоберморита рассчитывался по уравнению, с учетом химического состава основных реагентов (табл. 1). Исходными компонентами смеси в работе выбраны отходы лампового стекла, относящие к силикатным стеклам (марка СЛ-96), гашеная известь – источник оксида кальция (ГОСТ 9179–77), входящего в состав тоберморита и щелочь (ГОСТ 2263–79). Действие последнего компонента основана на разрушении кремнекислородной сетки силикатного стекла. В составы некоторых образцов был введен железосодержащий шлам, ускоряющий процесс образования цементирующего вещества и обладающий высокой сорбционной эффективностью.

**Таблица 1.** Химический состав тоберморита и компонентов смеси

Оксидный состав тоберморита			Компонент смеси	Массовое содержание, %		
оксид	число молей	% мас.		SiO <sub>2</sub>	CaO	NaOH
SiO <sub>2</sub>	6	49	стеклобой	72	7	–
CaO	5	38	известь	–	95	–
H <sub>2</sub> O	5,5	13	едкий натр	–	–	98,5

Смеси выбранных составов подвергались измельчению в шаровой мельнице с последующим прессованием на гидравлическом прессе и автоклавной обработкой. Для исследования сорбционных и физико-химических характеристик полученных образцов применялись следующие методы исследования: рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы, инверсионная вольтамперометрия и спектроскопия.

Данные рентгенофазового анализа показали, что в образце, имеющем в составе 58,1 % стеклобоя, 38,5 % гашеной извести и 3,4 % гидрок-

сида натрия, было синтезировано наибольшее количество минералов тоберморитовой группы. Результаты дифференциально-термического анализа также указали на наиболее полное протекание процесса синтеза тоберморита. По результатам исследования сорбционных свойств сорбентов установлено, что степень очистки воды от ионов тяжелых металлов (Cu, Zn, Ni) составила 71,8–99,9%. Лучшие сорбционные свойства показал образец. Определение водопоглощения показало, что образец имеет наибольшую пористость, что указывает на лучшие сорбционные свойства [3].

По результатам работы сделаны следующие выводы:

- установлена принципиальная возможность получения из отходов лампового стекла тоберморитовых сорбентов пригодных для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.
- установлено, что наилучшую сорбционную способность (до 99,9%) имеют образцы следующего состава: 58,1% стеклобоя, 38,5% гашеной извести и 3,4% гидроксида натрия. При автоклавной обработке образцов данного состава наблюдается наибольшее количество гидросиликатов кальция тоберморитовой группы.

### Список литературы

1. Nichola J. Coleman. International Journal of Environment and Waste Management. 2011. – Vol.8. – №3–4. – P.366–382.
2. Либану Ф. Структурная химия силикатов. – М.: Мир, 1988. – 412 с.
3. Лебедева Е.Ю., Кобякова А.А., Усова Н.Т., Казьмина О.В. // Известия Томского политехнического университета, 2014. – Т.324. – №3. – С.137–141.

---

## Моделирование составов композиционных материалов на основе нефелинового шлама

А.Е. Ковязина

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Лотов

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, alyonakovyazina@gmail.com*

Разработка и развитие ресурсоэффективных технологий являются главным приоритетом науки и техники XXI века. Использование возобновляемых, экологически чистых сырьевых ресурсов играет важную роль в решении данной задачи. Такими ресурсами являются сырьевые ресурсы искусственного происхождения, а именно техногенные отходы.

К примеру, доменные шлаки, нефелиновые шламы, золы ГРЭС. Благодаря своему химическому составу данные материалы имеют большую перспективу использования в технологии строительных материалов.

Основным отходом Ачинского глиноземного комбината является нефелиновый шлам. Нефелиновый шлам – продукт сложного и в тоже время хорошо регулируемого технологического процесса, достаточно стабилен [1]. По химическому составу он занимает промежуточное положение между портландцементным клинкером и доменным шлаком, а его химический состав находится в зависимости от технологических условий в пределах: 31,0%  $\text{SiO}_2$ ; 5,0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 5,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 58,0%  $\text{CaO}$ ; 2,2%  $\text{MgO}$ ; 3,0%  $\text{R}_2\text{O}$ ; п.п.п. 5,5% [2].

Кальциево-кремнеземистый состав шлама предопределяет возможность его использования в ряде отраслей силикатной промышленности в составе цементно-сырьевых смесей, как в качестве основного компонента, так и в качестве «кислого» компонента [3].

Несмотря на многообразие вариантов применения нефелинового шлама в керамической, вяжущей и стекольной областях промышленности, вопрос о способах эффективного использования нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината все еще остается открытым.

Целью данного исследования является создание вяжущего на основе нефелинового шлама для производства конструкционных и теплоизоляционных материалов.

При проведении лабораторных исследований использовался нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината с  $S_{\text{уд.сп.}} = 3470 \text{ см}^2/\text{г}$ ; жидкое стекло с модулем 2,65, этилсиликат 40, вода и различные заполнители.

Формование смеси нефелиновый шлам-жидкое стекло затруднительно из-за быстрого ее схватывания и твердения. Для улучшения формовочных характеристик смеси в ее состав вводился модификатор – этилсиликат 40, который препятствует быстрому выходу ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и, тем самым, увеличивает сроки схватывания.

Были приготовлены образцы с различными заполнителями, такими как зола ГРЭС, опилки, микросфера. Образцы формовали способом литья в силиконовые формы. Для удаления воздуха из сырьевой смеси, формы подвергались вибрации. После распалубки, твердение образцов проходило в ванне с гидравлическим затвором в течение 3 суток. Затем образцы были подвержены сушке при температуре 150 °С в течение 1 часа. Затем проводились испытания образцов на прочность при сжатии согласно ГОСТ 10180-78. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Вид заполнителя	Зола ГРЭС	Опилки	Микросфера
Предел прочности при сжатии, МПа	25	10	3
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	1500	680	650

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что нефелиновый шлам может быть использован как основной компонент в составе вяжущего. Согласно результатам дифференциально-термического анализа, в процессе протекания обменных реакций и твердения происходит образование геля кремниевой кислоты и низкоосновных натрий-кальциевых гидросиликатов, что обуславливает прочность полученных образцов. Таким образом, варьируя вид заполнителя, возможно производство как конструкционных, так и теплоизоляционных материалов на основе шламощелочного вяжущего.

### Список литературы:

1. Корнеев В.И. Нестроительные вяжущие вещества.– Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973.– 278 с.
2. Катлер И.Н. Нефелины – комплексное сырье алюминиевой промышленности.– М.: Металлургия, 1962.– 237 с.
3. Абрамов В.Я., Алексеев А.И., Бадальянц Х.А. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья.– М.: Металлургия, 1990.– 392 с.

## Прогнозирование влагопоглощающей способности полидисперсных материалов по данным рН-метрии

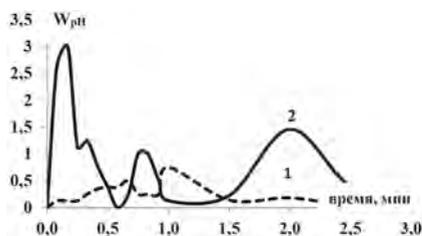
К.В. Иконникова, Е.А. Колтунова, Л.Ф. Иконникова  
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.Ф. Иконникова

*Томский политехнический университет*  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ikonna@yandex.ru

Благодаря богатой цветовой гамме оксиды железа находят широкое применение в качестве пигментов для приготовления различных окрашивающих смесей [1]. Однако качество произведенных продуктов зависит от совместимости оксидов с растворителем. Так, при использовании органического растворителя качественный продукт получается с добавкой гидрофобного оксида. А при использовании водной среды – гидрофильного оксида [2–4]. Высокий объем производства железосодержащих пигментов делает актуальным поиск экспрессного контроля их влагопоглощающей способности.

Настоящее сообщение посвящено исследованию влагопоглощающей способности оксидных соединений железа методом рН-метрии. Теоретической предпосылкой для диагностики гидрофилизации поверхности твердого тела по результатам рН-метрии является различие в наборе и спаде скорости массопереноса в системе «твердое тело-вода», которое изначально предопределено особенностями внутренней структуры оксидов и кислотно-основной природой функциональных групп естественно сформированного гидратно-гидроксильного покрова твердого тела [5]. В качестве аналитического сигнала массопереноса впервые используется значение рН суспензии, а изменение скорости массопереноса определяется как  $W_{pH^*} = \Delta p H_i / \Delta t$ , мин. Преимущества метода рН-метрии: доступность для производственных лабораторий, простота в инструментальном оформлении и экспрессность в исполнении [6–7].

В сообщении предложен механизм торможения реакции ионного обмена, объясняющий причины гидрофильности или гидрофобности поверхности твердого тела. Показано, что для пигмента  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  набор скорости ионного обмена длительный и дискретный, а спад резкий, что обусловлено процессами внешнедиффузионного торможения и характеризует гидрофобность поверхности. Для пигмента  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  набор скорости массопереноса резкий, а спад медленный и дискретный, что обусловлено процессами внутридиффузионного торможения и свидетельствует о гидрофильности поверхности.



**Рис. 1.** Изменение скорости массопереноса во времени для образцов: 1)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

### Список литературы

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов.– Л.: Химия, 1974.– 656 с.
2. Иконникова К.В., Петров А.Г., Петров Г.Г., Иконникова Л.Ф. Влияние способа подготовки воды на характер гидратации цемента // Прочность и разрушение материалов и конструкций: материалы VI Международной научной конференции.– Оренбург: ОГУ, 2010.– С.389–395.
3. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Диагностика фазовых превращений по кислотно-основным параметрам гидроксоаквакомплексов // Материаловедение, 2005.– №5.– С.16–19.
4. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Алгоритм расчета кон-

- стант кислотно-основного равновесия водных растворов слабых электролитов // Техника и технология силикатов, 2005.– Т.12.– №1–2.– С.11–16.
- Иконникова К.В. Влияние структурных параметров оксида алюминия: различной модификации на кислотно-основные свойства его поверхности: дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2007.– 125 с.
  - Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С., Минакова Т.С. Методические материалы к практическим работам по определению кислотно-основных свойств поверхности.– Томск: Изд-во ТГАСУ, 2003.– 28 с.
  - Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф. Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел [Электронный ресурс]: учебное пособие / Томск: Изд-во ТПУ, 2011. Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/m/2011/m22.pdf> (дата обращения 03.03.15)

---

## **Влияние добавки оксида неодима на выход нитрида алюминия при сгорании смеси в воздухе**

Д.Р. Соболева, С.В. Корнилов

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vyatkina17@mail.ru*

Ещё в конце XX века люди активно изучали физику и химию горения нанопорошков металлов для дальнейшего использования полученных результатов в современных технологиях [1]. С тех пор было проведено немало исследований в данной области [2]. Особенностью горения нанопорошков в воздухе является нитридообразование [1, 2]. Среди большого количества экспериментов по сгоранию нанопорошка алюминия проводились исследования по влиянию различных добавок на процесс горения [3–5]. Влияние добавки оксида неодима (III) на процесс горения нанопорошка алюминия в воздухе не изучено.

Целью работы являлось определение выхода нитрида алюминия и фазового состава конечных продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе с добавками оксида неодима (III).

Нанопорошок алюминия получали с помощью электрического взрыва проводника в атмосфере аргона [6]. Порошок оксида неодима (III) получали путем термического разложения нитрата неодима в муфельной печи при 800 °С. Смеси нанопорошка алюминия и оксида неодима приготавливали путём механического смешения в сухом виде. Было приготовлено 3 смеси с различными мольными соотношениями Al/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: в первом образце 3,2 : 1, во втором – 8 : 1, в третьем – 11,2 : 1.

Каждый образец высыпали в виде конуса на металлическую плиту. После инициирования горения образцов наблюдалось аномально яркое свечение. Не было зафиксировано ни у одного из образцов первой стадии горения (тления) [1]. После сжигания полученные продукты измельчались в ступе и были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-3,0) и дифференциального термического анализа (термоанализатор Q600STD (Научно-аналитический центр ТПУ)). Согласно термоанализу полученные смеси нанопорошка алюминия и оксида неодима(III) не пирофорны. Оценка содержания фазы нитрида алюминия (AlN) показало (по данным РФА), что во всех трёх образцах фаза AlN характеризуется максимальными рефлексами на рентгенограммах. Также было установлено, что наряду с фазой нитрида алюминия продуктами сгорания являются: оксид алюминия, интерметаллиды:  $\text{NdAlO}_3$ ,  $\text{AlNdO}_3$ ,  $\text{AlNd}$ ,  $\text{Al}_3\text{NdN}$ ,  $\text{AlNd}_3$ , нитрид неодима (2 и 3 образцы). Анализ соотношения интенсивности рефлексов нитрида и оксидов алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) дал следующие результаты: в первом образце нитрид алюминия относится к оксиду как 2,1 : 1; во втором – 4,2 : 1; в третьем – 2,3 : 1. Наиболее оптимальным для получения нитрида алюминия является смесь нанопорошка алюминия с оксидом неодима, равная 8 : 1 (мольн.). Следовательно, в зависимости от содержания оксида неодима в смеси с нанопорошком алюминия содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания по отношению к содержанию оксидов алюминия проходит через максимум 4,2 : 1. В то же время в продуктах сгорания (образцы 2, 3) обнаружен нитрид неодима NdN с практически одинаковым содержанием в этих образцах.

### Список литературы

1. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии.– Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002.
2. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов / Под ред. А.А. Громова.– Томск: Дельтаплан, 2008.– 382 с.
3. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва, 1996.– Т.32.– №2.– С.108–110.
4. Амелькович Ю.А. Синтез керамических прекурсоров сжиганием в воздухе смесей порошков, активированных нанопорошками алюминия, железа и меди: Дисс. ... канд. техн. наук.– Томск, 2008.
5. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридосодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошками Cr: Дисс. ... канд. техн. наук.– Томск, 2007.
6. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Особенности получения нано-

порошков в условиях электрического взрыва проводников.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013.– 223 с.

## Радиопоглощающее пеностекло

К.С. Лаврова

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

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ksl2@tpu.ru*

В настоящее время в связи с возрастающим фоном электромагнитного излучения вопросы разработки радиопоглощающих материалов различного назначения становятся особенно актуальными. Данные материалы применяются для решения проблем защиты биологических объектов от электро-магнитного излучения, для снижения радиолокационной заметности объектов военного и гражданского назначения и многих других.

Цель данного исследования разработка новых пеностекольных материалов, обладающих радиопоглощающими свойствами, с использованием титанового концентрата.

Для получения пеностекла использованы три вида компонентов: порошок готового стекла (марка СЛ-96), газообразователь (сажа) и в качестве модифицированной добавки выбран ильменитовый концентрат.

Порошок  $TiO_2$  предварительно измельчался в планетарной мельнице «Пульверизетте 6» в течение 15 и 45 мин. Количество вводимого концентрата изменялось от 0,5 до 1,5 % мас., влияние добавки оценивалось по изменению макроструктуры образцов, плотности, механической прочности и электрофизическим показателям. Определение гранулометрического состава активированного титанового концентрата осуществлялось на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-7101 фирмы Shimadzu. Анализ гранулометрического состава концентрата показал, что средний размер частиц концентрата составляет 3 и 50 мкм при активации 15 и 45 минут соответственно. Свойства образцов полученного пеностекла с добавлением титанового концентрата приведены в табл. 1.

Для исследования электромагнитного отклика использовались плоские образцы размером  $30 \times 30$  мм<sup>2</sup>, толщиной 2,2–2,4 см. Измерения показали, что коэффициенты отражения для всех исследуемых образцов с учетом погрешности составляли величину, близкую к нулю, что определяется как поглощающими свойствами материала, так и трудно

**Таблица 1.** Свойства модифицированного пеностекла

Количество концентрата, % мас.	Время активации концентрата мин.	Плотность средняя, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа
0	–	180	0,9
0,5	15	133	1,1
	45	115	0,8
1,0	15	138	1,3
	45	123	0,9
1,5	15	196	2,0
	45	137	1,5

учитываемой рассеивающей способностью диффузной поверхности пеностекла. Значения коэффициента прохождения электромагнитных волн в интервале частот 26–260 Гц, через исследуемые образцы представлен в табл. 2.

**Таблица 2.** Коэффициент прохождения пеностекла

Количество концентрата, % мас.	Время активации концентрата мин.	Коэффициент прохождения ЭМВ дБ/см на частоте	
		26 ГГц	260 ГГц
0	–	–8,9	–11,2
0,5	15	–10,5	–15,2
	45	–7,7	–8,5
1,0	15	–8,6	–9,95
	45	–9,3	–10,9
1,5	15	–5,9	–7,3
	45	–7,2	–9,2

С увеличением количества вводимого в пенообразующую смесь ильменитового концентрата коэффициент прохождения уменьшается. Минимальные значения коэффициента прохождения имеют образцы с 1,5% добавки как на частоте 26 ГГц, так и на частоте 260 ГГц по сравнению с коэффициентом прохождения не модифицированного образца –8,9 и –11,2 дБ/см соответственно на 26 и 260 ГГц.

Неоднозначно проявляется влияние размера частиц концентрата

на поглощающую способность пеностекла. На малых концентрациях (0,5%) добавки с размером частиц 50 мкм наблюдается значительное снижение (в 1,5 раза) коэффициента прохождения во всем исследуемом диапазоне частот. В то время как с уменьшением размера частиц с 50 до 3 мкм коэффициент прохождения увеличивается в среднем в 1,2 раза.

Оптимальными свойствами с позиции поглощающей способности материала обладают образцы пеностекла, модифицированные добавкой в количестве 1,5% титанового концентрата с размером частиц 50 мкм. Значение коэффициента прохождения в этом случае уменьшается в 1,5 раза на частоте 26 ГГц и в 1,32 раза на частоте 260 ГГц по сравнению с эталонным образцом.

### Список литературы

1. В.Н. Гульбин // Технологии ЭМС, 2013.– №2(45).– С.18–25.
2. Б.А.Голдин // Известия Коми научного центра УРО РАН, 2010.– №2(45).– С.66–68.

---

## Влияние условий твердения на прочность смешанных вяжущих

А.В. Лосевская

Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель Е.А.Сударев

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, alina\_mitusova@mail.ru*

Одной из главных задач в современной промышленности является использование эффективных и экологичных материалов отечественного производства. Как показывает отечественная и зарубежная практика, гипс и изделия на его основе имеют право относиться к числу эффективных строительных материалов [1]. Но в силу своих недостатков: низкие водостойкость, морозостойкость и прочность, имеют ограниченную область применения.

В тоже время смешение с портландцементом и активными минеральными добавками способствует превращению воздушного гипсового вяжущего в гидравлическое, которое в свою очередь приводит к возможности твердеть как во влажных, так и в водных средах.

Достижением в этой области является смешанное вяжущее, которое было предложено проф. А.В. Волженским с сотрудниками в 40-х годах XX века [2], и получило название как гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ).

Целью данной работы являлось получение и исследование условий твердения гипсоцементно-пуццолановых вяжущих, в которых в качестве активных минеральных добавок (пуццоланов) использовались сырьевые материалы природного и техногенного происхождения.

Главными сырьевыми компонентами в данной работе являются гипс Нукутского гипсового карьера (пос. Новонукутск, Иркутская область), портландцемент ЦЕМ I 42,5(Б) ООО «Топкинский цемент» (г. Топки, Кемеровская область), микрокремнезем ОАО «Кузнецкие ферросплавы» (г. Новокузнецк, Кемеровская область), маршаллит Елбашинского месторождения (Новосибирская область).

На основании исследованных сырьевых материалов были получены ГЦПВ определенного состава (табл. 1) путем тщательного перемешивания в лабораторной шаровой мельнице полуводного гипса, портландцемента и активной минеральной добавки (микрокремнезем и маршаллит) до удельной поверхности 337,0–347,7 м<sup>2</sup>/кг. Время перемешивания составляло 20 минут.

Далее полученные смеси затворяли водой (В/Т=0,42–0,5) и из них формовали образцы размером 2×2×2 см, которые затем твердели на воздухе, в воде и ванне с гидравлическим затвором. Через определенные сроки твердения у образцов определяли предел прочности при сжатии (табл. 1).

**Таблица 1.** Прочность при сжатии ГЦПВ в зависимости от среды твердения

	Состав (Г : ПЦ : ПД <sub>х</sub> ), % мас.	Прочность при сжатии (МПа) после твердения в течение, сут										
		Ванна				Воздух				Вода		
		1	3	14	28	1	3	14	28	3	14	28
1	60:20:20	4,6	10,7	14,3	19,6	3,1	10,1	8,6	9,7	5,2	9,1	10,2
2	60:20:20	2,7	6,6	10,2	11,4	3,8	10,7	9,3	10,6	4,8	11,4	11,8

Г – гипс; ПЦ – портландцемент; ПД<sub>х</sub> – пуццолановая добавка (где х: 1 – микрокремнезем; 2 – маршаллит).

Из анализа табл. 1 видно, что при твердении образцов в ванне с гидравлическим затвором образцы, содержащие микрокремнезем, увеличивают свою прочность в 4,3 раза, а образцы с маршаллитом – в 4,2 раза. У образцов, твердеющих на воздухе, на 14 сутки наблюдается резкий спад прочности на 15% и 13,1%. Образцы с маршаллитом при твердении в воде увеличивают прочность в 2,5 раза, а у образцов с микрокремнеземом на 28 сутки наблюдается рост прочности в 2 раза.

Рост прочности при твердении в гидравлической ванне и в воде

обусловлен переходом этtringита в односульфатную форму, которая в свою очередь сопровождается образованием избыточного количества воды, расходуемой в дальнейшем на образование гидросиликатов кальция. Вследствие чего повышается плотность цементного камня. Твердение на воздухе дает снижение прочности за счет испарения воды на воздухе, которой недостаточно для протекания процессов гидратации в цементном камне, что приводит к разрушению структуры камня.

### Список литературы

1. Бурьянов А.Ф. // Строительные материалы, 2008.– №8.– С.30–33.
2. Волженский А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия.– М.: Издательство литературы по строительству, 1971.– 318 с.

---

## Особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза шпинелей в системе $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$

О.В. Львов, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская

*Отдел структурной макрокинетики ТНЦ  
Сибирского отделения Российской академии наук  
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 10/3, Lvov@vtomske.ru*

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанного на использовании тепла экзотермических реакций, получены керамические пигменты шпинельного типа. Технология СВС является альтернативой традиционным технологиям получения материалов, использующих внешние источники тепла (например, печной синтез) и обладает рядом преимуществ: высокой скоростью процесса синтеза, простотой оборудования, экологичностью.

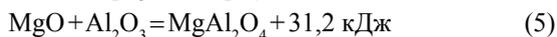
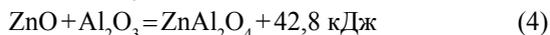
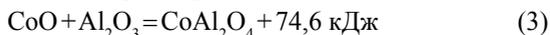
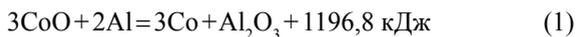
Целью работы является изучение режимов горения, фазового состава и структуры продуктов, образующихся в результате химических превращений во фронте волны, что позволяет оптимизировать условия синтеза пигментов с заданными свойствами.

Пигменты на основе алюмокобальтовых шпинелей, с использованием шихт насыпной плотности, были получены в системах  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ . В качестве исходных компонентов применялись порошки оксидов алюминия, кобальта, цинка, магния, соль азотнокислого магния квалификации «ч» и «х.ч.», а также порошок алюминия марки АСД-4. СВ-синтез проводился в режиме послыйного горения с предварительным подогревом шихты

до температуры  $\sim 500^\circ\text{C}$  в печи сопротивления, помещенной в СВС-реактор, при атмосферном давлении на воздухе. Зажигание образцов осуществлялось от электроспиральи с торцевой поверхности. Скорость нагрева и температуры синтеза фиксировались вольфрам-рениевыми термопарами, помещенными сбоку и в центре образцов.

Идентификацию полученных пигментов проводили при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре – ДРОН-УМ1 (фильтрованное  $\text{Co K}\alpha$ -излучение) и инфракрасной спектроскопии в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 на приставке диффузного отражения в КВт. Методом динамического светорассеяния на приборе ZETASIZER NANO ZS (Malvern «Mastersizer-2000») исследовался гранулометрический состав пигментов.

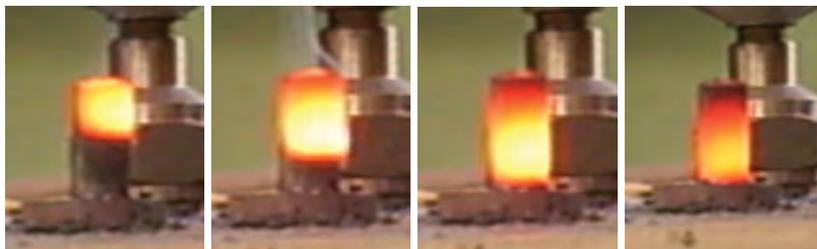
Важной особенностью СВС тугоплавких пигментов является протекание параллельно двух реакций окисления алюминия, вызывающих разогрев шихты до температур синтеза самих шпинелей ( $> 1000^\circ\text{C}$ ), образующихся также с выделением тепла [1]:



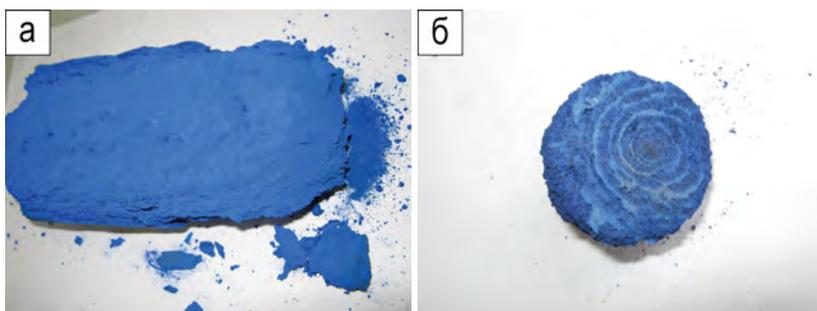
Во избежание спекания продукта и получения его в мелкодисперсном состоянии в шихту добавлялся оксид алюминия, играющий двойную роль. При низких температурах он выступал в качестве инерта, а при высоких – являлся реагентом при синтезе алюмошпинелей.

Синтез шпинельсодержащих пигментов осуществлялся в режиме послойного горения с достижением за короткое время максимальной температуры  $1600^\circ\text{C}$ . На малых образцах ( $\varnothing 10\text{ мм}$ ,  $15\text{ мм}$  и  $20\text{ мм}$ ) наблюдался плоский стационарный фронт горения, который нарушался с использованием образцов средних ( $\varnothing 40\text{ мм}$ ,  $60\text{ мм}$ ) и больших ( $\varnothing 80\text{ мм}$ ,  $90\text{ мм}$ ) диаметров. На рис. 1. представлены фотографии послойного горения образца диаметром  $20\text{ мм}$  пигмента системы  $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ .

Искривление фронта горения фиксировалось вольфрам-рениевыми термопарами, помещенными в центр образца и с его поверхности. Разница в температурах составляла  $\sim 70^\circ\text{C}$  на образцах среднего диаметра и возрастала с увеличением диаметра. В результате недостаточного прогрева исходной шихты возможна реализация неустойчивых режимов



**Рис. 1.** Послойное горение образца пигмента системы  $MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3$  (диаметр 20 мм)



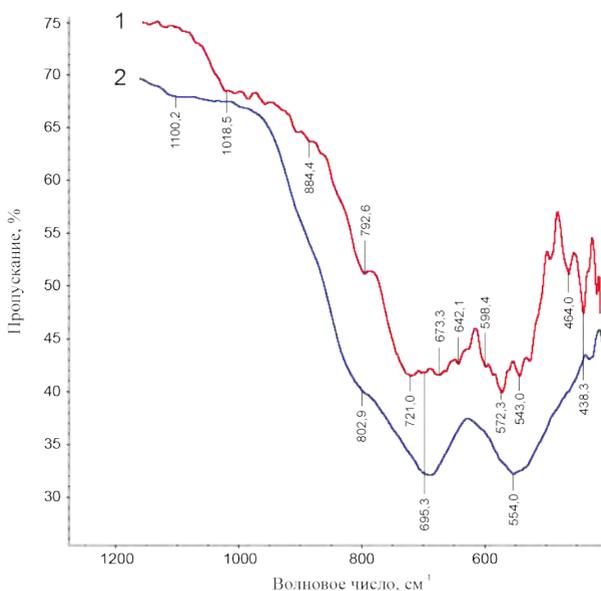
**Рис. 2.** Образцы пигмента системы  $MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3$ , полученные при различных режимах горения: (а) – послойное горение ( $\varnothing$  80 мм, продольный разрез), (б) – винтообразная спиновая волна ( $\varnothing$  60 мм, поперечный разрез)

горения. На рис. 2 представлены образцы пигмента системы  $MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3$ , полученные в режиме послойного горения с искривленным фронтом ( $\varnothing$  80 мм) и винтообразная спиновая волна, полученная на диаметре 60 мм.

При недостаточном предварительном прогреве шихты протекающие реакции окисления алюминия вынуждены прогревать слои, расположенные в поперечном сечении, поэтому их протекание в продольном направлении образца происходит с торможением. В результате этого последующая высокотемпературная реакция образования шпинелей движется в тангенциальном направлении вокруг образца по винтовой траектории, по мере прогревания слоев, реализуя неустойчивый режим горения. Темный цвет пигмента указывает на область высоких температур ( $\sim 1650^\circ C$ ).

ИК-спектроскопические исследования светлой части образца пигмента системы  $MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3$ , синтезированного в результате не-

устойчивого спинового режима горения, показали, что она представляет собой твердый раствор шпинелей состава  $Zn_xMg_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$  (рис. 3) При  $695,3\text{ см}^{-1}$  и  $554,0\text{ см}^{-1}$  наблюдаются колебания связей тетраэдрически координированного кобальта  $[CoO_4]$  и октаэдрически координированного алюминия  $[AlO_6]$  соответственно. При  $802,9\text{ см}^{-1}$  и  $1100,2\text{ см}^{-1}$  проявляются колебания связей оксида алюминия. При повышенной температуре синтеза (темные части образца) происходит частичный распад твердого раствора  $Zn_xMg_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$ . Появляются колебания связей при  $884,4\text{ см}^{-1}$ ,  $842,1\text{ см}^{-1}$ ,  $792,6\text{ см}^{-1}$ ,  $598,4\text{ см}^{-1}$ ,  $464,0\text{ см}^{-1}$  относящиеся к  $\alpha-Al_2O_3$ . Полоса поглощения при  $1018,5\text{ см}^{-1}$  относится к обращенной шпинели [2, 3]. Рентгенофазовый анализ подтверждает наличие этих фаз.



**Рис. 3.** ИК-спектры пигмента системы  $MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3$ , полученного в результате неустойчивого спинового режима горения, где (1) – темная, а (2) – светлая часть образца

В результате синтеза пигмента системы  $MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3$  на больших образцах в режиме послойного горения фиксировалось длительное свечение после прохождения фронта, что свидетельствовало о протекании постпроцессов, в частности окислении кобальта, выделе-

шегося в результате алюмотермической реакции, взаимодействии его с оксидом алюминия с образованием алюмокобальтовой шпинели. Вкрапления металлического кобальта в шлифах не обнаруживались.

Несмотря на все особенности горения, алюмокобальтовая шпинели в свободно насыпных системах, обладающих в основном открытой пористостью, образуется в мелкодисперсном состоянии, процесс завершается полным взаимодействием реакционной смеси, что обеспечивается тщательно подобранным составом.

Процесс получения керамических пигментов шпинельного типа методом СВС в мелкодисперсном состоянии представляет собой сложный стадийный процесс, протекающий с алюмотермической стадией и одновременно естественной фильтрацией воздуха, обеспечивающей доступ газового реагента извне за счет перепада давления в зоне реакции. Пигменты имеют дисперсность с диапазоном распределения частиц по диаметру 0,5÷28 мкм и среднечисловым максимумом 6 мкм после измельчения готового продукта в шаровой мельнице в течение 30 минут, что соответствует требованиям, предъявляемым к керамическим пигментам.

На малых образцах в результате обеспечения их равномерного прогрева за короткое время, неустойчивые режимы горения не наблюдаются.

Недостаточный прогрев шихты на средних и больших образцах приводит к потере устойчивости стационарного режима, переходящего в спиновый.

### Список литературы

1. Чапская А.Ю., Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Лепаква О.К., Найборденко Ю.С., Верещагин В.В. Влияние состава и условий синтеза на структуру кобальтосодержащих пигментов шпинельного типа // Стекло и керамика. – 2005. – №12. – С.27–29.
2. Зинюк Р.Ю., Бальков А.Г., Гавриленко И.Б., Шевяков А.М. ИК-спектроскопия в неорганической технологии. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.
3. Барабанов В.Ф. Современные физические методы в геохимии. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. – 391 с.

## Синтез и характеристика комплексов меди (II) с производными пиридина

Н.В. Маколкин

Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник Е.В. Лидер

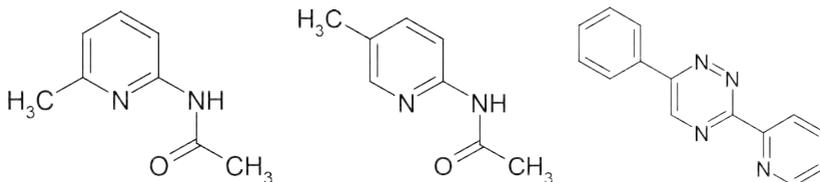
<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет  
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, [nikita\\_makolkin@mail.ru](mailto:nikita_makolkin@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

Производные пиридина находят широкое практическое применение. Многие его производные физиологически активные соединения, как синтетические, так и природные, среди которых наибольшее практическое значение имеют алкалоиды никотин, анабазин и препарат кордиамин. Большое количество пестицидов и гербицидов также являются производными пиридина. Особое место в химии пиридина занимают 2-ациламинопиридины, поскольку проведенные исследования доказали эффективность их действия на рост и деление клеток [1]. Следует подчеркнуть, что именно простейший 2-(N-ацетиламино)пиридин оказался наиболее активным противоопухолевым агентом. Введение алкильных заместителей в гетероциклическое ядро может, с одной стороны, изменять электронную плотность цикла и, как следствие, его донорные свойства. С другой стороны, заместители в  $\alpha(\beta)$ -положениях пиридинового цикла могут приводить к возникновению пространственных затруднений при координации к металлу. Поэтому, 2-ациламино-пиридины и их 6(5)-замещенные производные оказались удобными моделями для изучения структурных особенностей получаемых комплексных соединений.

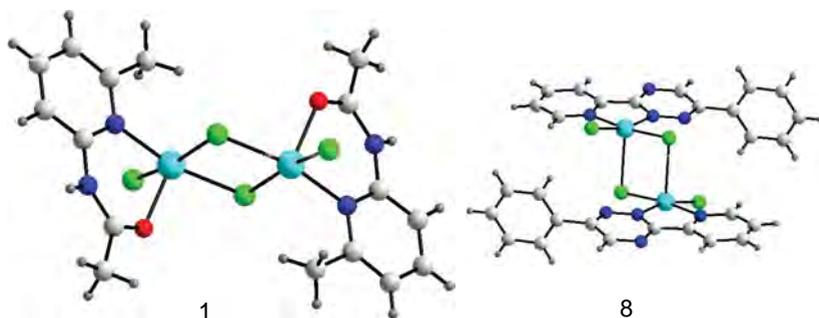
Данная работа посвящена синтезу и изучению комплексов меди (II) с тремя лигандами – 2-(N-ацетиламино)-6-метил-пиридином ( $L^1$ ) [2], 2-(N-ацетиламино)-5-метилпиридином ( $L^2$ ) и 6-фенил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазином ( $L^3$ ).

Получены комплексные соединения состава:  $[Cu_2(L^1)_2Cl_4]$  (1) [2],  $[Cu(L^1)_2(H_2O)](NO_3)_2$  (2),  $[Cu(L^1)_2Br]Br$  (3),  $[Cu(L^1)_2(H_2O)](ClO_4)_2$  (4),



[Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>2</sub> (5), [Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Br<sub>2</sub> (6), [Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7), [Cu<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (8) и [Cu<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (9). Все соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа изучены молекулярные и кристаллические структуры ряда комплексов.

Показано, что в случае комплексов с L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> лиганды координируются к меди(II) по бидентатно-циклическому типу атомом азота пиридинового цикла и атомом кислорода заместителя с образованием шестичленного металлоцикла. Лиганд L<sup>3</sup> координируется по бидентатно-циклическому типу атомами N(2) триазинового цикла и атомом азота пиридинового цикла с образованием пятичленного металлоцикла. За счет мостиковой функции одного из двух хлорид-ионов атомы меди в 1 и 8 связываются в димеры.



Установлено, что в случае комплекса хлорида меди(II) с L<sup>1</sup> не достигается соотношения Cu:L=1:2, которое наиболее характерно для соединений такого типа. Этот факт связан, по-видимому, со стерическими затруднениями при координации L<sup>1</sup> к меди(II). Напротив, в случае комплекса хлорида меди(II) с L<sup>2</sup> достигается типичное соотношение Cu:L=1:2. Комплексы именно такого состава обладают противоопухолевой активностью [3], что позволяет предположить наличие таковой и для полученных в данной работе соединений.

### Список литературы

1. Li C., Rittmann L.S., Tsiftoglou A.S., et al. // J. Med. Chem., 1978.– V.21.– I.9.– P.874.
2. Smolentsev A.I., Lider E.V., Lavrenova L.G., et al. // Polyhedron., 2014.– V.77.– P.81.
3. G.A.van Albada, I. Dominicus, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk // Polyhedron., 2007.– V.26.– P.3731.

## Исследование физических свойств лежалых золошлаковых материалов Северской ТЭЦ

А.А. Малахова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Д.А. Горлушко

*Томский политехнический университет*

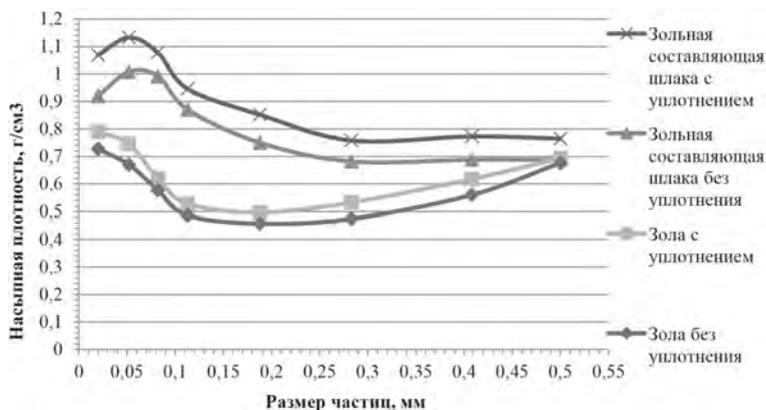
*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, LeksaFenics@mail.ru*

Золошлаковые материалы различаются химическим и минералогическим составом, физическими свойствами и радиоактивностью ввиду большого разнообразия твердого топлива, способов их улавливания и удаления [1]. Одними из важнейших физических свойств данных материалов являются насыпная и истинная плотности.

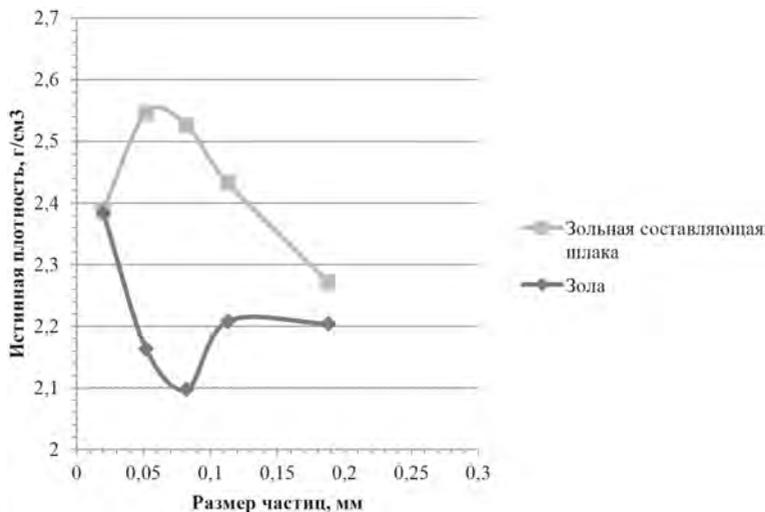
Объектами исследования являются пробы золошлаковой смеси, взятые в разных частях золоотвала Северской ТЭЦ. Проба первого объекта была взята у самого края золоотвала – далеко от трубы гидроудаления. Проба второго объекта, наоборот – у самой трубы. Обе пробы для анализа были высушены и предварительно проведён ситовой анализ по ГОСТ 2093-82.

По данным ситового анализа первый объект исследований преимущественно содержит фракцию  $-0,04+0$ , что позволяет отнести его к золам-уноса. Второй объект исследования содержит достаточное количество фракций шлакового песка, что позволяет назвать его зольной составляющей золошлаковой смеси.

Для уточнения области дальнейшего применения исследуемых материалов по ГОСТу 9758-86 были проведены измерения насыпной и ис-



**Рис. 1.** График зависимости насыпной плотности золошлаковых материалов Северской ТЭЦ от размера частиц



**Рис. 2.** График зависимости истинной плотности золошлаковых материалов Северной ТЭЦ от размера частиц

тинной плотности. Результаты представлены на рисунках 1 и 2.

На применение золы и золошлаковых материалов в производстве строительных материалов и изделий существует целый ряд нормативных документов [2, 3].

При применении золошлаковых материалов в качестве пористых заполнителей для легких бетонов и штукатурных растворов их насыпная плотность должна быть не более  $1,3 \text{ г/см}^3$ , а истинная не более  $2,6 \text{ г/см}^3$ . Этому требованию соответствуют оба объекта исследования и следовательно могут быть использованы в строительной индустрии.

Золы и золошлаковые материалы, применяющиеся в качестве минеральных порошков в составе асфальтобетона различных марок должны иметь насыпную плотность не более  $1,1\text{--}1,3 \text{ г/см}^3$ , а истинную  $2,4 \text{ г/см}^3$ , что соответствует результатам исследования первого объекта.

### Список литературы

1. РД 34.9.603-88. Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями. Введ. 01.01.1989.– М.: ВТИ, 1988.
2. Капустин Ф.Л., Уфимцев В.М.. Российские стандарты по использованию золошлаков теплоэнергетики в производстве строительных материалов. Материалы II научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 23–24 апреля 2009 г.– М.:

Издательский дом МЭИ, 2009.– С.57–64.

4. ГОСТ 9128-97. Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Введ. 01.01.1999.– М.: ГУП ЦПП, 1998.

## **Исследование влияния концентрации связующего на прочность гранул, полученных из золы углей**

В.М. Мосина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, valentina.m92@yandex.ru*

В настоящее время проблемой переработки и утилизации золошлаковых отходов озадачены около 172 теплоэлектростанций, работающих на угольном топливе. Накопленная масса золоотвалов огромна, скопилось около 1,5 млрд.т. отходов. И общая площадь таких отвалов составляет 28 тыс.га. А ее утилизация по России составляет около 8% [1]. Несмотря на принимаемые меры, золоотвалы пылят, оказывают негативное влияние на окружающую среду и близлежащие населенные пункты. Использование золошлаковых отходов в промышленности связано с техническими трудностями [2]. Получение из золы углей гранулированный продукт позволит решить проблемы ее хранения и транспортировки. Возможности применения зольных гранул различны, например, в производстве искусственных пористых заполнителей, заменителей щебня, в качестве сырья для производств обжигового и безобжигового зольного гравия и т.д.

В данной работе исследовалось влияние концентрации таких связующих как поливиниловый спирт и глиоксаль на статическую прочность получаемых гранул.

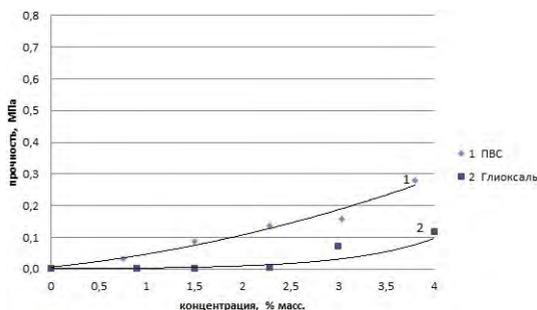
В качестве объекта исследования рассматривались зольные гранулы, полученные методом вибробрикетирования, из золы Северской ТЭЦ. Рассматриваемые зольные гранулы получены в несколько стадий: сбор золы, её увлажнение, добавление связующих (поливинилового спирта и глиоксаля), грануляция золы методом вибробрикетирования, высушивание гранул при температуре 110 °С в сушильном шкафу.

В таблице 1 представлены полученные данные по влиянию концентрации поливинилового спирта и глиоксаля на статическую прочность гранул.

По данным таблицы 1 была построена графическая зависимость, результат которой приведен на рисунке 1.

**Таблица 1.** Влияние концентрации связующего на статическую прочность гранул

Концентрация, % мас.	Прочность гранул (связующее ПВС), МПа	Прочность гранул (связующее глиоксаль), МПа
0	0,0018	0,0018
0,9	0,0341	0,0034
1,5	0,0892	0,0036
2,28	0,1376	0,0041
3	0,1568	0,0737
4	0,2806	0,1196

**Рис. 1.** Влияние концентрации связующего поливинилового спирта (1) и глиоксали (2) на статическую прочность гранул

По данной зависимости можно наблюдать, что с увеличением концентрации связующих статическая прочность гранул увеличивается. Как видно из рис. 1 с добавлением разных связующих таких как поливинилового спирта и глиоксали прочностные характеристики остаются невысокими около 0,2 МПа ( $\approx 2$  кг на гранулу).

В работе показана возможность получения гранул из золы методом вибробрикетирования. Для поливинилового спирта максимальная прочность в 0,280 МПа была достигнута при концентрации 3,8 % мас. Для глиоксали максимальная прочность в 0,119 МПа была достигнута при концентрации 4 % мас.

### Список литературы

1. Кожуховский И.С., Цельковский Ю.К. Угольные ТЭС без золошлакоотвала: реальность и перспективы // Энергетик, 2011.– №6.– С.20–23.
2. Кизильштейн Л. «Следы угольной энергетики» // Наука и жизнь, 2008.– №5.– С.42–45.

## Синтез ковалентно-сшитых композитных материалов с использованием поверхностно-модифицированных наночастиц железа

А.А. Ольштрем, О.А. Гусельникова, Г.С. Боженкова  
Научный руководитель – к.х.н., инженер-исследователь П.С. Постников

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

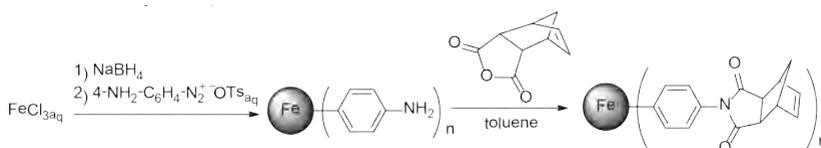
В настоящее время синтез наполненных композитных материалов на основе полимерных матриц является актуальной задачей для современной науки и технологии. Использование различных наполнителей определяет свойства композитных материалов [1].

Тем не менее, основной проблемой в создании высокоупорядоченных полимерных композиций остается совместимость наполнителя и полимерных цепей [2].

В данной работе предложен синтез поверхностно-модифицированных наночастиц железа на основе полимеров для получения сверхсшитых композитных материалов.

Наночастицы ноль-валентного железа с ковалентно-модифицированной поверхностью были получены в ходе восстановления  $\text{FeCl}_3$  боргидридом натрия с последующей модификацией поверхности 4-аминобензолдиазоний тозилатом. Аренддиазоний тозилаты (АДТ) обладают высокой растворимостью в воде, что позволяет проводить процесс синтеза в исключительно мягких условиях [3].

Далее синтезированные наночастицы вводились в реакцию ацилирования с ангидридом эндо-5-норборен-2,3-дикарбоновой кислоты в толуоле (схема 1).



**Схема 1.** Схема синтеза ковалентно-модифицированных наночастиц железа

Модифицированные наночастицы исследовали методами ИК-спектроскопии, ТГА и элементного анализа.

ИК анализ показал присутствие соответствующих функциональных групп на поверхности.

Количество органических функциональных групп было определено в ходе элементного анализа и составило 1,12 ммоль/г. Элементный состав (20,3% С, 2,73% N, 1,58% H) соответствует структуре функциональных групп на поверхности наночастиц. Более того, данные элементного анализа хорошо соотносятся с данными термического анализа. Потеря массы в диапазоне 250–450 °С составила 12%. Прирост массы в диапазоне температур 150–200 °С мы связываем с окислением С=С связей в структуре привитых органических групп. На основании полученных данных нами была оценена степень конверсии аминогрупп на поверхности исходных наночастиц (70%).

Далее на основе полученных наночастиц нами были синтезированы композитные материалы в ходе ROMP-процесса с диметилловым эфиром эндо-5-норборен-2,3-дикарбоновой кислоты в качестве основного мономера. Эксперимент проводили с разным %-ным содержанием наночастиц: от 1 до 7 % мас. Образцы показаны на рис. 3. (1%, 3%, 7% справа налево).



**Рис. 3.** Композитные материалы на основе полученных наночастиц

Таким образом, нами предложен метод получения полимерных материалов, наполненных поверхностно-модифицированными наночастицами железа.

### Список литературы

1. Guo N., Leu M.C. // *Frontiers of Mechanical Engineering*, 2013.– Vol.8.– №3.– P.215–243.
2. Stefanescu E.A., Daranga C., Stefanescu K. // *Materials*, 2009.– Vol.2.– P.2095–2153.
3. Filimonov V.D.; Trusova M.E.; Postnikov P.S.; Krasnokutskaya E.A. // *Organic Letters*, 2008.– Vol.18.– P.3961–3964.

## Композиционные керамические материалы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ с низкой диэлектрической проницаемостью

Д.А. Пашков

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

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

В современном производстве высокочастотных электронных и микроэлектронных изделий находят широкое применение разнообразные материалы с низкой диэлектрической проницаемостью. Однако керамические материалы, изготавливаемые по LTCC (*LTCC – low temperature co-fired ceramic*) технологии, можно выделить как одни из самых перспективных, которые обладают очень малыми значениями диэлектрических потерь, температурным коэффициентом термического расширения близким к кремнию и механическими свойствами, значительно превышающими аналоги из органических материалов [1]. Температура спекания этих материалов лежит на уровне 850–900 °С, что позволяет использовать металлические проводники с низкими потерями. Однако достаточно сложный технологический процесс и отсутствие достоверных данных о составляющих LTCC материалах являются причинами отсутствия их производителей в России.

Целью данной работы являлось исследование композиции из стекла и корунда на спекание в диапазоне 850–950 °С и возможность её использования в LTCC технологии.

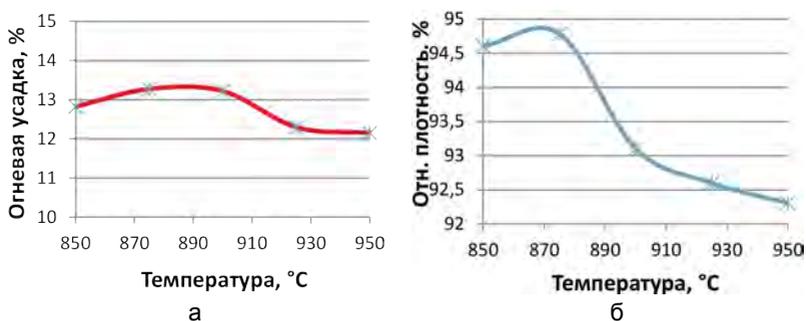
Для исследования было выбрано боросиликатное стекло из системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ , состав которого указан в таблице 1. Выбор состава стекла был проведен на основании предварительных расчетов необходимых свойств с использованием компьютерной программы «SciGlass» [2].

Материалы композиции: глинозем (марки Nabalox с более 98 %  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и синтезированное стекло были предварительно измельчены для совместного мокрого помола ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в фарфоровом барабане с корундовыми мелющими телами и взяты в соотношении 50 на 50%. В результате был получен порошок композиционного материала со средним размером фракции менее 2 мкм, который был высушен до нулевой влажности в сушильном агрегате.

Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались при температурах 850, 875, 900, 925, 950 °С со скоростью нагрева 6 °С/мин и выдержкой 30 минут. Полученные резуль-

**Таблица 1.** Массовое содержание компонентов в исследуемом стекле

№	Стеклообразующие оксиды	Содержание оксидов, % мас.	Компоненты стекольной шихты
1	SiO <sub>2</sub>	60,00	SiO <sub>2</sub>
2	BO <sub>3</sub>	20,00	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00	Al(OH) <sub>3</sub>
4	ZnO	5,00	ZnO
5	BaO	10,00	BaCO <sub>3</sub>
6	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	3,00	NaCO <sub>3</sub> + KCO <sub>3</sub>
Итого		100,00	



**Рис. 1.** Изменения свойств композиционного материала в зависимости от температуры обжига а) огневой усадки, % б) относительной плотности, %

таты зависимости огневой усадки и относительной плотности получены методом гидростатического взвешивания и отражены на рисунке 1.

В ходе проведенных работ был получен стеклокерамический композиционный материал, спекающийся при 875 °C до 95% относительной плотности в скоростном режиме обжига, соответствующем LTCC технологии. Расчётная диэлектрическая проницаемость материала составляет 6,68 и коэффициент температурного расширения  $5,85 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , что тоже являются высокими показателями для диэлектрического материала. По результатам, полученным в ходе работ можно заключить о улучшении спекания материала в случае увеличения количества стеклофазы и увеличения удельной поверхности исходного порошка.

### Список литературы

1. Тареев В.М. Физика диэлектрических материалов.– М.: Энергия, 1973.– 328 с.
2. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов.– М.: Стройиздат, 1983.– 432 с.

## Программа расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде

Е.Д. Попова, Е.С. Журавкова

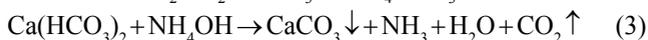
Научный руководитель – инженер-исследователь Н.В. Маланова

*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, malanova.nat@yandex.ru

Многие регионы России располагают значительными запасами вод, которые характеризуются высоким значением жесткости. В Западно-Сибирском регионе для водоснабжения, в основном, используются подземные воды, которые также обладают высокой жесткостью, обусловленной наличием в составе минеральных примесей до 70–80% гидрокарбоната кальция. Ионы кальция образуют малорастворимые соединения, откладывающиеся на стенках теплообменных аппаратов, теплоэнергетических установок, трубопроводов, что приводит к резкому снижению эффективности их работы, перерасходу топлива, частым остановкам для чистки. Для использования таких подземных вод в питьевых и технических целях необходимо применение водоподготовки с обязательной стадией умягчения воды. Одним из способов умягчения является аммиачный способ удаления солей временной жесткости воды [1, 2]. Для проектирования аппаратов, реализующих данный способ в технологическом процессе, необходимо определить его конечные размеры – высоту, диаметр, поверхность контакта фаз, величина которой входит в основное уравнение массопередачи, для чего требуется рассчитать равновесные концентрации всех веществ, участвующих в химических реакциях.

Процесс удаления гидрокарбоната кальция из водных растворов с использованием гидроксида аммония описывается следующими линейно независимыми химическими реакциями:



Тогда константы равновесия для перечисленных реакций можно представить в следующем виде:

$$K_{C1} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{NH}_3^+]^2}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{CO}_2]};$$

$$K_{C2} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{NH}_3^+]^2}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{CO}_2]};$$

$$K_{C3} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+]};$$

Для расчета полученной системы уравнений использовали программу расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде («П2С2Р3КА»). На программу получено Свидетельство государственной регистрации программы для ЭВМ [3]. Программа разработана как консольное приложение и реализована на языке Fortran.

В таблице 1 приведены рассчитанные равновесные концентрации ионов кальция при введении в водный раствор от 0,003 до 0,025 % мас. гидроксида аммония.

**Таблица 1.** Зависимость равновесных концентраций ионов кальция от содержания гидроксида аммония в воде

Содержание $\text{NH}_4\text{OH}$ в воде, % мас.	Равновесная концентрация ионов кальция, мг/дм <sup>3</sup>
0	84,2
0,003	47,3
0,006	29,3
0,012	3,2
0,019	1,6
0,025	1,0

Резкое уменьшение равновесной концентрации ионов кальция в воде при незначительном содержании  $\text{NH}_4\text{OH}$  в растворе указывает на высокую скорость протекания процесса.

Таким образом, программа «П2С2Р3КА» позволяет автоматизировать расчет технологических параметров процесса удаления гидрокар-

боната кальция в аммиачной среде в зависимости от времени, температуры и исходной концентрации компонентов.

Работа выполнена по рамкам ГЗ «Наука» 7.1326.2014.

### Список литературы

1. Маланова Н.В., Косинцев В.И., Коробочкин В.В. // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2014.– Т.57.– №1.– С.39–42.
2. Маланова Н.В., Косинцев В.И., Сечин А.И. // Современные проблемы науки и образования, 2012.– №6.– С.1–7.
3. Катаев М.Ю., Журавков С.П., Маланова Н.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2009611006. Программная система расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде («П2С2РЗКА»)

---

## Оценка возможности использования золошлаковых материалов для производства магнезиального цемента

А.Н. Постникова, А.В. Томшина

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.В. Эрдман

*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [postni.anna.kova@gmail.com](mailto:postni.anna.kova@gmail.com)

При современном уровне строительства существует острая необходимость в новых материалах, сочетающих в себе преимущества природных стройматериалов с современными запросами к качеству. В связи с развитием жилищного строительства, повышением требований к архитектурно-художественному виду зданий увеличивается спрос на декоративные отделочные материалы.

С другой стороны стоит проблема использования огромного количества золы, ежегодно производящего ТЭС, загрязняющей почву и воду регионов. Поэтому использование золы в качестве компонента стройматериалов дает возможность не только удешевить строительную продукцию, но и улучшить экологическую ситуацию.

По результатам, представленным в таблице видно, что каустический магнезит, обожженный при температуре 800 °С, содержит наибольшее количество активного оксида магния (77,62%). Следовательно, прочность изделий на основе каустического магнезита, прокаленного при 800 °С, будет максимальной. По результатам определения удельной поверхности видно, что каустический магнезит, обожженный при температуре 800 °С, обладает наибольшей удельной поверхностью. То есть,

**Таблица 1.** Активность каустического магнезита обжига и изменение удельной поверхности от температуры

Температура обжига, °С	Активность, %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
400	32,66	1,458
500	35,48	2,293
600	38,51	5,424
700	41,33	19,534
800	77,62	24,106
900	67,94	
1000	65,72	2,278

данный результат подтверждает, что каустический магнезит, обожженный при 800 °С обладает наилучшими активными свойствами.

Подбор состава смешанного магнезимального вещества выполняется с целью установления соотношения между вяжущим веществом и золой, которое гарантировало бы наилучшие строительно-технические свойства затвердевших образцов. Результаты экспериментальных данных приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Определение прочности магнезимального цемента с разным соотношением магнезита и золы

Соотношение (магнезит : зола)	5 : 5	6 : 4	7 : 3	10 (чистый магнезит)
Прочность, МПа (воздушная среда)	33,367	45,602	41,709	44,489
Прочность, МПа (воздушно-водная среда)	77,857	38,928	55,612	50,051

Анализ экспериментальных данных показал, что прочность магнезимального цемента в воздушно-водной среде имеет большие показатели, то есть лучше затвердевает.

Необходимо отметить, что природные отделочные материалы дефицитны и дорого стоят. Поэтому ведется поиск новых видов искусственных отделочных материалов, подходящим по своим прочностным, декоративным к первосортным видам природных отделочных материалов.

### Список литературы

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов, «Высшая школа», 1980 г.– 472 с.
2. Георги А.А., Бабачев А.А. Магнезиальные вяжущие для ксилолитовых полов, Ж., Строительные материалы, 1961.– №4.– 18–19 с.
3. Легостаева Н.В. Магнезиальные вяжущие и изделия на их основе из магнетитов Савинского месторождения: Автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук, 2006.– 152 с.
4. Пашенко А.А. и др. Вяжущие материалы.– Киев, 1975.– 408 с.
5. Шелягин В.В. Магнезиальный цемент.– М.: Госстройиздат, 1933.– 107 с.

---

### Сорбция золота из цианидных растворов углеродсодержащими сорбентами

О.А. Проценко, Н.Д. Долгова

Научный руководитель – к.х.н. Н.Д. Долгова

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
050040, Казахстан, Алматы, пр. аль-Фараби, 71, natalya\_dolgova\_@mail.ru*

На сегодняшний день золотодобывающие предприятия широко используют сорбционную технологию извлечения золота. Данная технология обеспечивает селективное извлечение золота из руды, сокращает количество применяемых реагентов и упрощает технологическую схему регенерации сорбента. Сорбционная технология основана на поглощении растворенного металла различными сорбентами. Сорбенты могут быть получены из отходов сельского хозяйства, а также органического сырья. Это существенно повышает интерес к разработке и изучению свойств новых эффективных видов сорбентов, которые могут использоваться как в анализе, так и в технологии извлечения золота.

Целью данной работы является изучение сорбции золота из промышленных цианидных растворов углеродсодержащими сорбентами, полученными из растительного и минерального сырья.

Кокосовый, абрикосовый, фурфурольный, саксаульный и шунгитовый сорбенты были получены и активированы в Центре физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби в результате предварительной карбонизации измельченного сырья и дальнейшей активации. Карбонизация была проведена в инертной среде аргона при температуре 700 °С. В результате данного процесса увеличивается механическая прочность сорбентов. Активация была проведена острым водяным паром при температуре 800–850 °С. В результате активации происходит увеличение удельной поверхности за счет выгорания

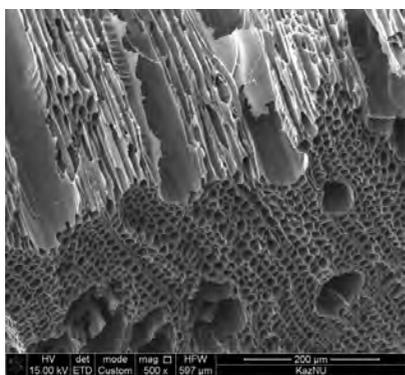
неструктурированного углерода.

Фурфурол получали при кипячении с серной кислотой растительных сельскохозяйственных отходов (стебли подсолнечника, соломы, отрубей), а также древесины. При этом происходит гидролиз гемицеллюлозы, полисахарида клеточных стенок растения, и образующиеся пентозы под действием серной кислоты подвергаются дегидратации, ведущей к образованию фурфурола, из полученного фугата фурфурол отгоняется вместе с парами воды. Сферические углеродные адсорбенты получали смешиванием раствора полиэфирной смолы в фурфуроле с серной кислотой и диспергированием смеси в слой моторного масла при комнатной температуре с обеспечением желатинизации смеси выдержкой полученных сферических гранул под слоем масла в течение 10 часов, их карбонизации при 850 °С и последующей активации водяным паром.

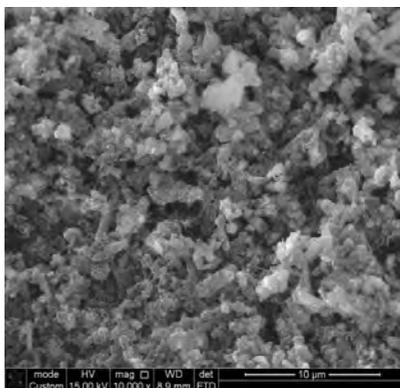
В качестве сорбента использовали также товарный березовый активированный уголь.

Были исследованы физико-химические характеристики сорбентов: удельная поверхность, структурные характеристики, адсорбционная активность по метиленовому голубому и йоду, элементный состав. Результаты электронно-микроскопического исследования березового и фурфурольного сорбентов представлены на рисунке 1.

В результате проведенных экспериментов было выяснено, что структура сорбентов представляет собой углеродную матрицу с хлопьевидными включениями и большим количеством пор. В сорбентах наблюдается наличие как микро-, мезо-, так и макропор.



*Березовый сорбент*



*Фурфурольный сорбент*

**Рис. 1.** Микроснимки сорбентов

Сорбцию золота проводили из промышленных цианистых растворов с концентрацией золота 10,2 мкг/мл и 1,3 мкг/мл при периодическом перемешивании и комнатной температуре. Сорбция проводилась при  $pH=10$ . Время эксперимента варьировалось от 1 до 5 часов. Соотношение сорбент: цианистый раствор изменяли от 1:125 до 1:500.

Изменение соотношения фаз Т:Ж от 1:125 до 1:500 не влияет на сорбцию золота, полученных из растительного сырья (кокосовый, березовый сорбентов), в то время как увеличение соотношения Т:Ж для шунгитового и фурфурольного сорбентов приводит к уменьшению степени извлечения золота из растворов.

Из промышленных растворов углеродсодержащие сорбенты наиболее хорошо извлекают комплекс золота по сравнению с комплексами сопутствующих металлов (Fe, Cu, Zn).

Десорбцию золота с углеродсодержащих сорбентов проводили методом элюации. В качестве элюентов использовали NaOH (4 г/л), а также раствор тиомочевины (90 г/л) в серной и соляной кислотах с концентрациями 20–25 г/л. При использовании в качестве элюента раствора NaOH эксперимент проводили при комнатной температуре, а также при нагревании до 100 °С, 140 °С и 170 °С. Оптимальными условиями десорбции золота являются: продолжительность процесса – 1 час, температура – 140 °С, элюент – NaOH.

Установлено, что сорбент, полученный на основе сополимеров фурфурола обладает лучшей сорбционной и десорбционной способностью по отношению к золоту.

---

## **Дисперсность и пористая структура продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе**

А.С. Долинина, А.В. Скобелкина, С.Е. Пугачева  
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

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

Оксиды кадмия и меди находят широкое применение в производстве катализаторов, химических источников тока и пигментов. Основной характеристикой порошков оксидов является дисперсность. Усредненным показателем дисперсности является удельная площадь поверхности ( $S_{уд}$ ). Пористость полученного продукта также влияет на значение удельной площади поверхности. При электрохимическом окислении

кадмия и меди образуются продукты с макро- и микропорами и каналами. Причинами этого служат неравновесные условия проведения процесса, наличие на поверхности металлов не проводящих тока участков, внутренние напряжения образующихся частиц и др [1].

Для определения удельной площади поверхности полученных образцов использовался метод Браунаэра-Эммета-Теллера. Адсорбционные измерения проводились на комбинированном приборе ASAP 2400 Micromeritics (Институт Катализа, г. Новосибирск). Результаты исследований приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Параметры пористой структуры продуктов электролиза кадмия и меди с использованием переменного тока, высушенных при 110 °С

Номер образца	Концентрация раствора хлорида натрия, % мас.	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	$S_{уд}$ (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	$V_{\mu}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{пор}$ , нм
1	3	1	8,228	0,02895	3,319
2	25	3	19,40	0,07800	4,353

При увеличении плотности переменного тока происходит рост удельной площади поверхности. Это объясняется тем, что при повышении плотности тока создаются более неравновесные условия протекания процесса, и структура продуктов обладает большей дефектностью и более высокими значениями поверхностной энергии [2].

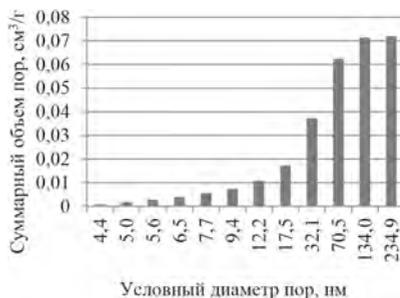
На рисунке 1 приведена гистограмма распределения суммарного объема пор от их условного диаметра образца 1, полученного путем электрохимического окисления кадмия и меди в растворе хлорида натрия концентрацией 3% и плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>. Из гистограммы видно, что в образце наибольшим объемом обладают частицы с условным диаметром пор 61,8 нм.

На рисунке 2 приведена гистограмма пористой структуры образца 2, который был получен путем электрохимического окисления кадмия и меди в растворе хлорида натрия концентрацией 3% и плотности тока 3 А/см<sup>2</sup>. В этом образце наибольшим суммарным объемом пор обладают частицы с условными диаметрами пор 134,0 и 235,0 нм, что превосходит условный диаметр пор образца 1 в 2 – 4 раза.

На основе полученных данных анализов образцов можно сделать вывод о том, что при большей плотности тока частицы обладают большим диаметром пор. Следовательно, целесообразно проведение процес-



**Рис. 1.** Распределение пор по размерам образца 1



**Рис. 2.** Распределение пор по размерам образца 2

са электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе в области небольших концентраций и повышенных плотностей тока.

### Список литературы

1. Бельский М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник.– М.: Металлургия, 1985.– 288 с.
2. Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва проволоки // Физика и химия обработки металлов, 1994.– №3.– С.94–97.

## Синтез тетрафторобромата бария и определение его теплоемкости

Е.А. Семендеева, И.В. Распутин, В.И. Соболев  
Научный руководитель – ассистент С.И. Ивлев

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, rasputin.ilia@yandex.ru*

Фторид брома (III)  $\text{BrF}_3$  – соединение брома с фтором, представляющее собой при комнатной температуре подвижную бесцветную жидкость, иногда окрашенную желтовато-серым или соломенным цветом (за счёт разложения вещества с образованием бурого брома), дымящую на воздухе. Обладает сильным раздражающим запахом [1].

Трифторид брома выступает одновременно в роли растворителя, фторирующего агента и окислителя. Также,  $\text{BrF}_3$  имеет довольно высокую точку кипения, что позволяет его использовать для жидкофазного фторирования в удобном для работы диапазоне температур и при относительно низком давлении пара. Трифторид брома можно легко

получить свободным от каких-либо кислородсодержащих примесей, в то время как баллонный фтор обычно содержит небольшие количества кислорода, которые трудно удалить. Реакции трифторида брома с большинством элементарных веществ или фторидов сопровождаются выделением тепла [2].

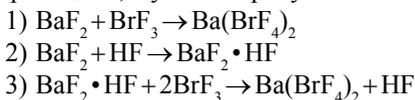
Взаимодействие фторида брома с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов приводит к образованию комплексов – фторгалогенатов, которые также являются сильными окислителями.

Тетрафторброматы – белые сыпучие кристаллические вещества, устойчивые в сухом воздухе и отличающиеся меньшей реакционной способностью (по сравнению с трифторидом брома) по отношению к воде и различным органическим соединениям. Разлагаясь, они образуют трифторид брома и, имея невысокую температуру разложения, являются превосходными фторирующими и, как выяснилось позднее, бромлирующими агентами. Тетрафторброматы щелочных металлов являются весьма перспективными фторокислителями в технологии редких и благородных металлов. Они взаимодействуют взрывоподобно с обычными органическими растворителями, поэтому надо соблюдать меры предосторожности при работе с этими реагентами [2].

Так, при взаимодействии трифторида брома с фторидом бария выделяется соединение, называемое тетрафтороброматом бария  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ .

Суть работы заключается в изучении синтеза тетрафторбромата бария, установления его термодинамических параметров, необходимых для масштабирования процесса.

Процесс синтеза тетрафторбромата бария протекает по следующим реакциям, с учетом присутствия в системе HF:



Главной проблемой осуществления процесса является отсутствие данных о его термодинамических константах. Расчет термодинамических параметров этих реакций является важной задачей в рамках масштабирования процесса. Перед проведением любого технологического процесса проводят термодинамический расчет возможности его протекания с использованием термодинамических величин индивидуальных веществ. В качестве этих величин выступают: стандартная энтропия (обозначается символом  $S^\circ$ ); изменение стандартной изменении энтальпии –  $\Delta H^\circ$ , изменение стандартного значения энергии Гиббса –  $\Delta G^\circ$ . Также, одной из качественной характеристикой вещества является его теплоемкость (обычно обозначается латинской буквой C).

Определенное нами в ходе эксперимента значение теплоемкости тетрафторобромата бария составило  $C = 516 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ . По найденному значению теплоемкости найдена зависимость энергии Гиббса от температуры по уравнению  $\Delta G_{T_f}^0 = \Delta H_{298,г}^0 - T \cdot \Delta S_{298,г}^0 - \Delta C_{p,г,298} \cdot T_f(T)$ , в интервале температур  $T = (283 \div 323) \text{ К}$  имеет следующие значения.

### Список литературы

1. Свободная энциклопедия Википедия, статья «Фторид брома(III)» [Электронный ресурс] / – Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D4%F2%E0%F0%E8%E4\\_%E1%F0%E0%EC%0\(III\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D4%F2%E0%F0%E8%E4_%E1%F0%E0%EC%0(III)), свободный. (Дата обращения: 20.03.2015)
2. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф., Шишков Ю.Д., Аленичкова И.Ф. Химия галоидных соединений фтора. Издательство: Наука, 1968.– 349 с.

## Исследование поверхности порошка оксидов меди, полученного электрохимическим окислением на переменном токе

И.В. Рыбалко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, rybivan@sibmail.com*

Нанопорошки оксидов металлов применяются в различных областях науки и техники. Основные характеристики порошков, которые необходимы в катализе, являются размер частиц, удельная поверхность и пористая структура. Перспективным методом, позволяющим получать нанопорошки оксидов металлов является электрохимический на переменном токе. Данный метод даёт возможность получать порошки высокой чистоты и с развитой удельной поверхностью.

Многие технологические процессы определяются поверхностью реагирующих фаз, поскольку их скорость часто пропорциональна величине доступной поверхности. Для многих отраслей величина удельной поверхности является одной из важнейших характеристик исходного и конечного продуктов.

Ранее в работах [1, 2] мной были исследованы влияние концентрации ацетата натрия на скорость электрохимического окисления медных электродов, а также влияние плотности тока на скорость окисления. По данной работе был сделан вывод, что оптимальными параметрами являются: концентрация ацетата натрия – 3 % мас., плотность тока – 2 А/см<sup>2</sup>. Температура проведения процесса – 90 °С. Отсюда следует, что

при этих параметрах наблюдается максимальный выход продукта при минимальных экономических затратах. Таким образом, был наработан продукт в количестве, достаточном для проведения анализа, при оптимальных параметрах по методике [3].

Полученный продукт был отмыт от остатков раствора элек-тролита и высушен в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение двух часов. Для измерения удельной поверхности использовался газоадсорбционный метод с использованием уравнения БЭТ. Анализ выполнен на газоадсорбционном анализаторе Tristar II 3020. Газадсорбат – азот. Результаты анализа представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Характеристики порошка оксида меди

Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объём пор диаметром менее 107,8 нм, см <sup>3</sup> /г • Å
28,92	0,10956

Для сравнения в таблице 2 представлена удельная поверхность порошков оксидов меди, полученных различными методами.

**Таблица 2.** Сравнение результатов

Метод получения порошка CuO	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Электрохимический синтез на переменном токе	28,92
Окисление меди паро-аммиачно-кислородной смесью [4]	24–26
Осаждение из солей [5]	19,2
Пиролиз смесей азотнокислых солей [6]	18–30

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что оксиды меди, полученные электрохимическим окислением на переменном токе, имеют развитую удельную поверхность и пористую структуру и могут использоваться в.

В дальнейшем планируется изучение состава продуктов электрохимического синтеза с помощью рентгенофазового анализа, полученных при следующих условиях: 1) концентрация ацетата натрия – 3 % мас., плотность тока – 2 А/см<sup>2</sup>; 2) 5 % мас., 2 А/см<sup>2</sup>; 3) 3 % мас., 1 А/см<sup>2</sup>.

### Список литературы

1. Рыбалко И.В. Влияние концентрации ацетата натрия на электрохимическое окисление меди переменным током // Химия и химическая технология в XXI веке: в 2 т., Томск, 13–16 Мая 2013.– Томск: ТПУ, 2013.– Т.1.– С.92–93.
2. Рыбалко И.В. Разрушении меди в растворах ацетата натрия под действием переменного тока промышленной частоты // Химия и химическая технология в XXI веке: в 2 т., Томск, 26–29 Мая 2014.– Томск: ТПУ, 2014.– Т.1.– С.88–90.
3. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005.– Т.1.– №6.– С.20–23.
4. Пат. 2463251 РФ, МПК C01G3/02. Способ получения оксида меди [Текст] / Ильин А.А., Ильин А.П., Комаров Ю.М., Железнова А.М., Смирнов Н.Н.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет».– № 2011118761/05; заявл. 10.05.2011; опубл. 10.10.2012.– 4 с.
5. Зеленский В.А., Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Трегубова И.В. Низкотемпературное водородное восстановление медных порошков // Перспективные материалы, 2009.– №6.– С.83–87.
6. Журавлев В.Д., Нефедова К.В., Резницких О.Г. Получение нано-оксидов меди и никеля // От наноструктур, наноматериалов и нано-технологий к наноиндустрии: Всерос. конф. с международным интернет-участием, Ижевск, 27–29 июня 2007.– Ижевск, 2014.– С.42.

---

### Комплексное исследование глинистой породы Кольцовского месторождения Красноярского края

Л.П. Говорова, А.И. Рыбалова  
Научный руководитель – д.т.н., профессор, Т.В. Вакалова

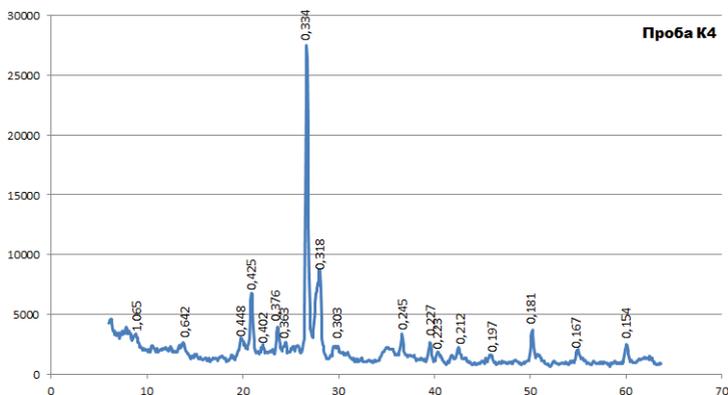
*Томский политехнический университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, lgovorovatpu@yandex.ru

Комплексное исследование глинистой породы Кольцовского месторождения Красноярского края проводилось с целью установления его использования в технологии керамических пропантов.

Исследование зернового состава проб глинистого сырья Кольцовского месторождения свидетельствует об их высокой запесоченности и неоднородности гранулометрического состава. В пробе верхнего слоя (К-1) содержание песка составляет 22,61 %, по содержанию глинистых частиц она относится к глинам пылеватым. Пробы К-2 и К-3, отобранные из прослойки и нижнего слоя соответственно, представляют тип тяжелых суглинков с содержанием песчаных частиц до 60 %. Объедине-

ние этих проб (в соотношении 1 : 0,3 : 1) в технологическую пробу (К-4) определяет ее тип как тяжелый суглинок с содержанием песка 38,91 % и глинистых частиц – 29,34 %.

Рентгеновская дифрактограмма пробы К-4 (рисунок 1) свидетельствует о том, что данная проба представляет собой полиминеральную глинистую породу, непластичная часть которой сложена в основном кварцем ( $\beta\text{-SiO}_2$ ). Рентгеновские рефлексы, характерные для кварцевой составляющей отличаются весьма большой интенсивностью, что указывает на высокое содержание кварца в данной глинистой породе. Помимо кварца в примесной части обнаруживается повышенное содержание полевых шпатов в форме ортоклаза, а также прослеживается присутствие на дифрактограмме рефлексов кальцита (с главным рефлексом при 0,303 нм).



**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма объединенной пробы глинистой породы Кольцовского месторождения К-4

Особенностью дифракционной картины пробы кольцовской глины является присутствие малоинтенсивных рефлексов каолинита и иллита на фоне интенсивных рефлексов кварца, что в целом позволяет диагностировать кольцовскую глину как каолинито-гидрослюдистую глинистую породу с высоким содержанием кварца.

Технологическая проба глины Кольцовского месторождения (проба К-4) представляет собой умереннопластичное сырье и образует формовочное тесто с формовочной влажностью и воздушной усадкой, характерной для умереннопластичных глин. Причем пробы кольцовской глины из прослойки (проба К-2) и нижнего слоя (проба К-3) вообще не

образуют пластичного теста из-за чрезвычайной запесоченности, в связи с чем были исключены из дальнейших исследований.

Оценка спекаемости проб красножгущейся кольцевской глины верхнего слоя (проба К-1) и технологической пробы (проба К-4) (рисунок 2) в интервале температур 950–1100 °С показала, что она представляет собой неспекающееся глинистое сырье.

В геологическом отношении Кольцовское месторождение глинистого сырья сложено переслаивающимися пластами глиносодержащего сырья с различным соотношением глинистой и примесной (песчаной)

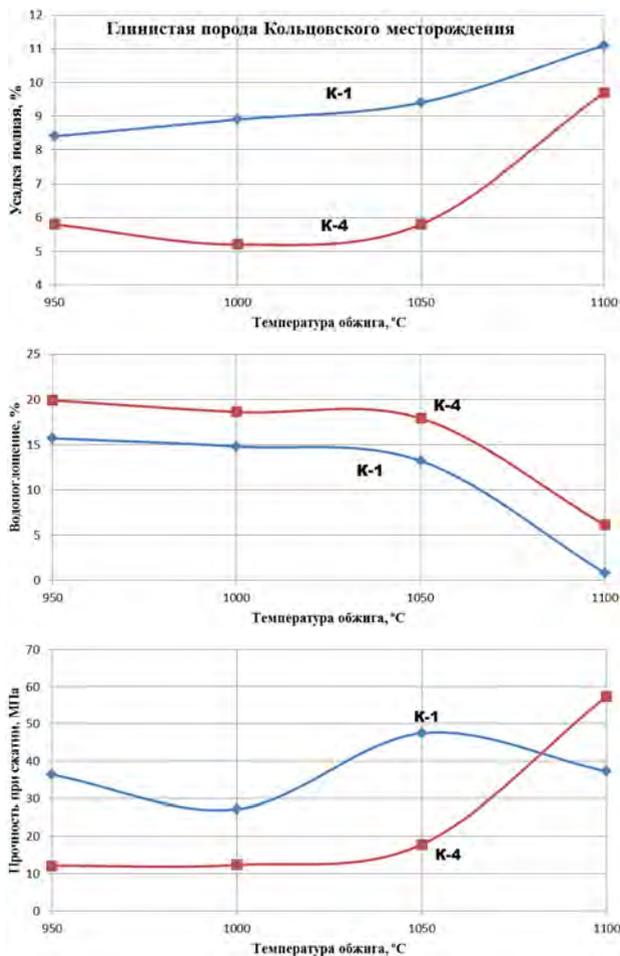


Рис. 2. Кривые спекания проб кольцевской глины

составляющей. В частности по мере увеличения глубины залегания глинистой породы содержание песка увеличивается от 20% в верхнем слое до 60% в нижнем слое, что определяет непостоянство ее химико-минералогического состава и технологических свойств и бесперспективность использования ее в качестве глинистого сырья для получения алюмосиликатных пропантов.

---

## **Растворимость композита на основе карбонатгидроксилапатита и декструктивного белка коллагена в средах с различным значениям pH**

Н.В. Сергиенко, Р.Р. Измайлов

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

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира, 55-а, n.v.sergienko@chemomsu.ru*

Материалы на основе ортофосфатов кальция в последние годы все чаще находят применение в медицине для регенерации поврежденных костных тканей. Однако используемый в качестве имплантов материал на основе гидроксилапатита (ГА) имеет низкую скорость биологической резорбции, что является его существенным недостатком. Процесс резорбции может быть усилен посредством анионных замещений. Карбонат-замещенные гидроксилапатиты (КГА) имеют сходство по составу и структуре с минеральными компонентами естественной костной ткани. Одной из наиболее часто используемых форм фосфатно-кальциевой керамики на основе КГА являются гранулы, в которых в качестве матриксов-носителей применяются коллаген, желатин, хитозан. Цель данного исследования - синтез гранул КГА – желатин при варьировании концентрации органического матрикса и оценка динамики растворимости образцов в средах с различным значениям pH. Для исследования устойчивости образцов их растворение проводили в кислых и слабощелочных растворах при постоянном перемешивании, определяя значение pH системы и концентрации ионов. Каждая из полученных кинетических кривых была проанализирована с использованием регрессионного анализа. Получено, что зависимость pH в растворе HCl от времени на начальном участке можно аппроксимировать линейной функцией. Результаты количественных оценок процесса представлены в табл. 1. Выяснено, что максимальная скорость растворения наблюдается у образца с содержанием желатина 10%, статистически значимых различий между скоростями растворения гранул с концентрацией 5 и 15% не вы-

**Таблица 1.** Параметры растворения гранул на линейном участке в зависимости от концентрации желатина в 0, 01 М растворе соляной кислоты

$C_{\text{жел}}', \%$	$R^2$	Уравнение	$V_{\text{ист}}, \text{с}$
5	0,9777	$\text{pH} = 1,9954 \pm 0,0010 + (4,7 \cdot 10^{-5} \pm 9,02 \cdot 10^{-7}) t$	$4,7 \cdot 10^{-5} \pm 9,02 \cdot 10^{-7}$
10	0,9968	$\text{pH} = 1,9293 \pm 0,0013 + (10^{-4} \pm 1,15 \cdot 10^{-6}) t$	$1 \cdot 10^{-4} \pm 1,15 \cdot 10^{-6}$
15	0,9764	$\text{pH} = 1,8921 \pm 0,0010 + (3,14 \cdot 10^{-5} \pm 8,81 \cdot 10^{-7}) t$	$3,14 \cdot 10^{-5} \pm 8,81 \cdot 10^{-7}$

явлено.

При растворении образцов гранулированного КГА-желатин в трис-буфере зафиксировано значительное изменение рСа системы в первые 24 часа. Анализ кинетических кривых показал, что растворение гранул – многостадийный процесс, на начальной стадии (до 1000–1200 мин.) зависимость концентрации ионов кальция в растворе от времени  $C(t) = -\lg Cca^{2+}$  можно аппроксимировать линейной функцией. С течением времени растворение замедляется, и кинетика подчиняется экспоненциальной зависимости:

$$C(t) = C_0 + C_m \cdot \exp(bt), \quad (2)$$

где  $C_0$  – условная начальная концентрация,  $C_m$  – концентрация насыщения,  $b$  – коэффициент,  $t$  – время.

На «экспоненциальной» стадии растворения скорость изменения концентрации со временем уменьшается, поэтому в качестве количественной меры можно рассматривать начальную скорость растворения.

Исходя из данных табл. 2 видно, что происходит закономерное уменьшение начальной скорости растворения образцов при увеличении содержания желатина в гранулах, вероятно обусловлено затруднением диффузии растворителя в область внутреннего пористого пространства гранул. Результаты данной работы могут быть использованы для изучения биосовместимости и кинетики растворения керамических материалов для медицины, а именно для травматологии и реконструктивно-восстановительной хирургии, стоматологии и разработки систем доставки лекарственных препаратов.

**Таблица 2.** Параметры растворения, гранул в зависимости от концентрации желатина в растворе трис-буфера

$C_{\text{жел}}', \%$	$R^2$	Уравнение
5	0,8976	$\text{pCa} = 4,4982 + 0,1903 e^{-0,086t}$
10	0,9719	$\text{pCa} = 4,3563 + 0,2917 e^{-0,0025t}$
15	0,9937	$\text{pCa} = 4,3061 + 0,3800 e^{-0,0017t}$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31506 мол\_а

## **Структурно-механические характеристики грубомолотых сырьевых шламов с добавкой бифторида аммония**

Ю.Г. Козловский<sup>1</sup>, Е.А. Сударев<sup>2</sup>, А.В. Сухушина<sup>2</sup>  
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Лотов

<sup>1</sup>ООО «Красноярский цемент» (ОАО «ХК «Сибирский цемент»)  
660019, Россия, г. Красноярск, ул. Краснопресненская, 1

<sup>2</sup>Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [sukhusshinaav@tpu.ru](mailto:sukhusshinaav@tpu.ru)

Известно, что структурно-механические свойства сырьевых шламов в технологии цемента зависят от целого ряда технологических факторов. Основные из них – это влажность шлама, дисперсность его твердой фазы, состав и температура [1].

В настоящее время в цементной промышленности вновь становится актуальным использование различных минерализаторов для интенсификации процессов обжига цементных сырьевых смесей и регулирования их реологических характеристик. Однако влияние минерализаторов на структурно-механические характеристики сырьевых шламов мало изучены.

Поэтому целью данной работы является исследование фторидного минерализатора (бифторида аммония) на структурно-механические характеристики цементных сырьевых шламов.

В качестве объекта исследования использовались грубомолотые сырьевые смеси, приготовленные из сырьевых компонентов, используемых на ООО «Топкинский цемент» и ООО «Красноярский цемент».

Сырьевые смеси готовились следующим образом. После измельчения известняка в лабораторной шаровой мельнице проводился его рассев, и выделялись фракции 200–80 мкм. Глина измельчалась с корректирующими добавками до полного прохождения через сито №008, и далее в эту смесь вводился известняк с фракцией менее 80 мкм в количестве 30% от общего количества (77,85–84,52) и 70% известняка с размером частиц от 80 до 200 мкм. Удельная поверхность таких смесей составляла 261,3–265,5 м<sup>2</sup>/кг (по ПСХ-2).

Согласно рекомендациям [2] в приготовленные сырьевые смеси различной дисперсности вводился бифторид аммония в виде водного

раствора в количестве 0,5%. При этом абсолютная влажность сырьевых смесей составляла 33,5%.

Структурно-механические свойства приготовленных сырьевых смесей определяли, используя вискозиметр РВ-8 системы профессора М.П. Волоровича.

Основные структурно-механические свойства грубомолотых сырьевых шламов представлены в таблице 1.

Из анализа таблицы 1 следует, что вязкость неразрушенной структуры ( $\eta_0$ ) грубомолотых сырьевых шламов увеличивается с добавлением 0,5% бифторида аммония на 62,9–109,9%, что связано с диспергирующим действием добавки на сырьевые компоненты смесей [2]. Вязкость предельно разрушенной структуры, как видно из таблицы 1 изменяется незначительно.

**Таблица 1.** Структурно-механические свойства грубомолотых сырьевых шламов

Сырьевой шлам	Количество добавки $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}$ , %	$\eta_0$ , Па · с	$\eta_m$ , Па · с	$P_c$ , с <sup>-1</sup>	$P_d$ , с <sup>-1</sup>
«Красноярский цемент»	–	4,075	0,295	1,877	337,3
	0,5	6,640	0,249	1,83	185,54
«Топкинский цемент»	–	0,221	0,136	32,76	170,13
	0,5	0,464	0,177	6,24	114,60

Примечание:  $\eta_0$  – вязкость неразрушенной структуры;  $\eta_m$  – вязкость предельно разрушенной структуры;  $P_c$  – статическая пластичность шлама;  $P_d$  – динамическая пластичность шлама.

Особый интерес для исследования представляет действие добавки бифторида аммония на статическую, и особенно на динамическую пластичности сырьевых смесей.

Из анализа таблицы 1 видно, что добавка бифторида аммония снижает данные виды пластичности. Чем меньшими значениями пластичности будут обладать шламы, тем выше будет их устойчивость и текучесть, что является важным для их транспортирования.

### Список литературы

1. Бернштейн Л.А. Новое в технологии переработки и транспортирования сырья в цементной промышленности.– М.: Стройиздат, 1965.– 192 с.
2. Козловский Ю.Г., Лотов В.А., Сударев Е.А.. Реакционная способность сырьевых смесей различной дисперсности в присутствии бифторида аммония // Цемент и его применение, 2014.– №5.– С.42–46.

## Синтез и исследование свойств соединений меди (II), кобальта (II), цинка (II) с изоникотиновой кислотой

В.А. Таскаева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Э.С. Татарина

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева  
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, taskaeva.viktoriya@mail.ru*

Соединения металлов с изоникотиновой кислотой интенсивно исследуются в связи с разнообразием проявляемых ими свойств: каталитических, люминесцентных, магнитных [1]. Например, в работе [2] описаны структуры, голубая люминесценция и полупроводниковые свойства комплексов меди (I) и серебра (I) с изоникотиновой кислотой.

Синтезированы изоникотинаты металлов состава  $M(\text{Inic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , где  $M - \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ , где  $\text{Inic} - \text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO}^-$ . Соединения изучены методами химического, ИК спектроскопического, рентгенофазового и термического анализов.

Синтез  $\text{Cu}(\text{Inic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I). После смешения нагретых до кипения водных растворов  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1 г, 0,0059 моль, 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) или  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1 г, 0,004 моль, 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{HInic}$  (2 г в 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) выпадали голубые кристаллические осадки (Ia и Ib), которые отфильтровали и высушивали на воздухе.

Синтез  $\text{Co}(\text{Inic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $\text{Zn}(\text{Inic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (III) осуществлен при комнатной температуре из карбонатов  $\text{Co}$  и  $\text{Zn}$  (0,5 г), полученных по [3] и разбавленного раствора  $\text{HInic}$  (1 г в 175 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , pH 4–5). Смесь при перемешивании нагревали на водяной бане. Медленная реакция между компонентами сопровождалась выделением  $\text{CO}_2$ , частичным растворением исходных солей и повышением pH до 6,5–7. Через трое суток после удаления нерастворившихся карбонатов кобальта (II) или цинка (II), полученные растворы упаривали примерно до 1/3 первоначального объема и оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько дней розовые кристаллы соединения II и белые – соединения III отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе.

Химический анализ на содержание меди выполнен фотоколориметрическим методом, кобальта и цинка – термическим разложением II и III до соответствующих оксидов, вода – по изменению массы при нагревании образцов до 105 °С. Анализ на  $\text{Cl}^-$  (реакция с  $\text{Ag}^+$ ) и  $\text{SO}_4^{2-}$  (реакция с  $\text{Ba}^{2+}$ ) соединения I показал отрицательный результат.

ИК спектры синтезированных изоникотинатов I, II, III подтверждают образование связи  $M-O$ . Широкие полосы поглощения при 3422  $\text{cm}^{-1}$  (для I), при 3355  $\text{cm}^{-1}$  (для II) и при 3304  $\text{cm}^{-1}$  (для III) подтверждают при-

	Cu	H <sub>2</sub> O
Найдено, %	17,0	18,0
Для Cu(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> • 4H <sub>2</sub> O		
Вычислено, %	16,8	18,9
	Co	H <sub>2</sub> O
Найдено, %	14,3	18,6
Для Co(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> • 4H <sub>2</sub> O		
Вычислено, %	15,7	19,1
	Zn	H <sub>2</sub> O
Найдено, %	15,9	18,0
Для Zn(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> • 4H <sub>2</sub> O		
Вычислено, %	17,0	18,7

сутствие воды в составе соединений. Поглощение в области 1600–1430 см<sup>-1</sup>, соответствуют характеристическим колебаниям пиридиновых колец – (ν(C=C), ν(C=N), ν(C–C)). В соединениях I и II валентным колебаниям группы COO соответствует поглощение при 1551 см<sup>-1</sup> и 1383 см<sup>-1</sup>, в соединении III при 1503 и 1389 см<sup>-1</sup> (для лиганда в виде димера – 1711 см<sup>-1</sup> и 1615 см<sup>-1</sup>). Соединение меди (II), полученное из растворов хлорида (Ia) и сульфата меди (Ib) имеют сходные ИК спектры. Соединения I, II, III имеют кристаллическое строение.

Соединения I, II, III плохо растворимы в воде. Соединение I при температуре 143 °С обезвоживается и необратимо изменяет окраску от голубой до темно-синей. Обезвоженный изоникотинат устойчив до 300 °С, выше этой температуры разлагается. Соединение II при обезвоживании меняет окраску от розовой до темно-розовой. Возможно использовать полученные соединения в качестве термопигмента.

### Список литературы

1. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства координационных полимеров на основе изоникотинатов кадмия / М.С. Завахина [и др] // Коорд. химия, 2013.– №10.– С.211–217.
2. Liu, B., Yuan. Q. Two novel linear arrangement d10 hexamers with isonicotinic acid: Structures, blue luminescent and semiconducting properties // Inorg. Chem. Commun, 2005.– №11.– С.1022–1024.
3. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / под ред. Брауэр.– М.: Мир, 1985.– Т.4.– 447с.

## Влияние физико-химических характеристик и условий формирования глинистого сырья в технологии керамзитов

Н.Е. Торопков

Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель В.А. Кутугин

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

Процесс получения керамзита складывается из стадий приготовления исходной формовочной смеси, формирования сырых гранул, их сушки и вспучивания при обжиге. Необходимо отметить, что наиболее изученной из этих стадий является стадия поризации гранул, для которой установлен механизм и физико-химические основы процесса. Значительно меньше уделено внимания в технической литературе процессу пластического формирования гранул и сушке сырцовых гранул. Для этого необходимо знать формовочные свойства глин, зависимости удельного давления формирования и объёмного фазового состава от влагосодержания массы и условия сушки материалов.

Цель работы – исследование влияния физико-химических характеристик на поризационную способность глинистого сырья при производстве керамзита.

Для исследования была взята красножгущаяся глина Воронинского месторождения, химический состав которой представлен в таблице 1.

**Таблица 1.** Химический состав глины Воронинского месторождения

Содержание оксидов, % мас.							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Δm <sub>прк</sub>
62,65	14,76	4,76	3,48	2,92	1,36	0,75	9,32

В ранних трудах [2] было замечено, что для получения удовлетворительных результатов по вспучиванию рекомендуется глинистое сырье с содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пределах 6–12 %, поэтому для корректировки химического состава глины использовалась добавка – железистый шлам водоподготовки Томского водозабора.

Нами был изучен химический и минералогический состав осадка станции обезжелезивания Томского водозабора.

Исследования показали, что введение железосодержащего осадка в сырьевую смесь в исследованных пределах содержания при получении керамзитового гравия приводит к росту пористости образцов, сниже-

Таблица 2. Химический анализ железосодержащего осадка

% содержание					
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	п.п.п.
2,43	44,05	н/о	2,8	4,90	10,02

нию плотности, что является весьма актуальным в производстве искусственных пористых заполнителей. Наиболее плотная структура отвечает образцам, содержащим наименьшее количество отходов – 5%. Также для создания восстановительной среды внутри гранул, в состав шихты вводилась добавка мазута (М100) в количестве 4%.

При изучении обжиговых свойств использовались гранулы, которые формовали методом пластического формования при удельном давлении 2 МПа и абсолютной влажности массы 15%. Обжиг гранул проводили в лабораторной печной установке с фонтанирующим (кипящим) слоем.

Гранулы керамзита после обжига приобретали темно-коричневый цвет, имели плотную, спекшуюся корку, частично оплавленную с поверхности, обладали сложной нерегулярной структурой со средним размером пор 0,1–0,3 мм, рисунок 3.

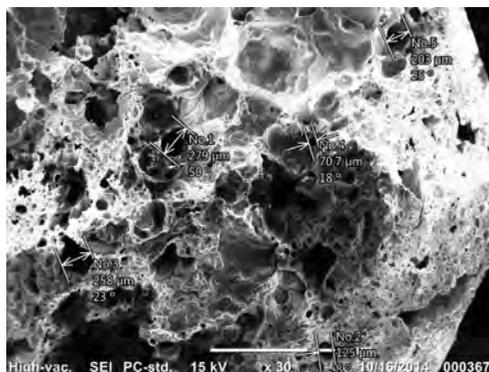


Рис. 1. Микроструктура керамзитового гравия

Таким образом, на основе исследуемого суглинка можно получать керамзитовый гравий с насыпной плотностью 300–350 кг/м<sup>3</sup> при коэффициенте вспучивания 4,86, который определяется из соотношения значений  $K_T$  вспученных и сухих гранул. Установлено, что использование

объёмных фазовых характеристик позволяет контролировать технологический процесс получения керамзита на различных стадиях.

### Список литературы

1. Химический анализ и технология силикатов. Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу: «Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». – Томск. изд. ТПУ, 1994. – С.28.
2. Торпоков Н.Е. Зависимость физико-химических свойств глинистого сырья в технологии керамзитов // МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЖУРНАЛ ISSN 2303-9868. – Екатеринбург, 2014.

---

## Определение зависимости температуры плавления смеси фторида и гидрофторида аммония от их соотношения

И.О. Усольцева

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

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [sura@yandex.ru](mailto:sura@yandex.ru)*

Фторид аммония (ФА) – бесцветное кристаллическое вещество, слабо поглощающее пары атмосферной влаги. При нагревании в обычных условиях он разлагается при температуре 167 °С [1].

Гидрофторид аммония – (ГДФА) бесцветное, не имеющее запаха кристаллическое вещество. Оно считается гигроскопичным, хотя не образует кристаллогидратов. Температура плавления составляет 126,45 °С [1].

Заменой фтористого водорода в лабораторных и промышленных условиях может служить фторид и гидрофторид аммония. Так как эти реагенты представляют собой твердые вещества, то они гораздо удобнее в обращении [2].

Термические характеристики фторидов аммония не раскрыты до конца. Благодаря особым термическим свойствам и способности входить в состав комплексных соединений фториды аммония обладают специфическим поведением при взаимодействии со многими веществами.

Фторид и гидрофторид аммония обладают большей реакционной способностью, чем многие другие неорганические фториды.

### Основная задача настоящей работы

Установить влияние состава смеси фторида и гидрофторида на температуру плавления.

Перед нами была поставлена задача построения графика зависимости температуры плавления от состава смеси ФА и ГДФА.

Изменяя поочередно состав, производили замер температуры плавления для каждого соотношения смеси.

По средним значениям температуры, построили график зависимости температуры плавления от состава смеси ФА и ГДФА.

Из графика видно, что фторид аммония снижает температуру плавления гидрофторида.

Из проведенного эксперимента, можно сказать, что фторид аммония оказывает влияние на температуру плавления гидрофторида аммония, при соотношении от 40% до 60% по ГДФА температура плавления снижается на 20° С.

Проведение операций фторирования с использованием этих смесей вероятнее всего снизит температуру фторирования минерального сырья. Определение влияния соотношения расплава на степень и полноту фторирования рудных минералов требует дополнительных исследований.

При простом упаривании растворов фторида аммония, чистый фторид аммония сложно получить, получится смесь неизвестного состава. Следовательно, используя полученную зависимость можно определять соотношение ФА и ГДФА в продуктах полученных после упаривания растворов ФА. Из этого соотношения следуют и расходные коэффициенты при расчете количества для фторирования сырья.

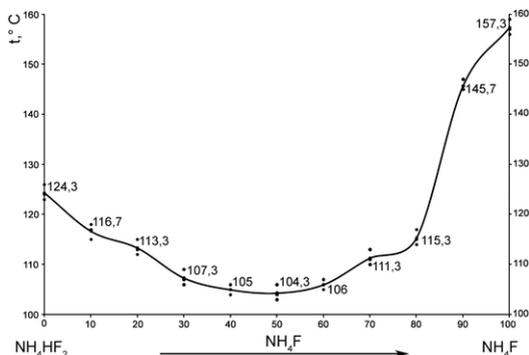


Рис. 1. Зависимость температуры плавления смеси ФА и ГДФА от их массового соотношения

### Список литературы

1. Раков, Э.Г. Итоги науки и техники. Сер. Неорганическая химия.– М.: ВИНТИ, 1988.– Т.15.– 155 с.
2. Химия и технология неорганических фторидов: Учеб. пособие / Э.Г. Раков, под ред. Ю.А. Буслаева; Моск. хим.-технол. ин-т им. Д.И. Менделеева.– М.: МХТИ, 1990.– 162 с.– ил. 20 см.

---

## Роль прекурсоров в формировании пористой структуры продуктов переменного тока окисления меди и алюминия

Н.В. Усольцева

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, usoltseva.nv@mail.ru*

Разнообразие процессов с использованием пористых материалов обуславливает потребность в разработке технологий их синтеза, обеспечивающих формирование материалов с требуемыми характеристиками.

Электрохимическое окисление меди и алюминия под действием переменного тока позволяет получать продукты, характеризующиеся высокоразвитой мезопористой структурой [1]. При этом природа прекурсора, формирующегося в процессе старения продукта электролиза в растворе электролита [2], в значительной степени определяет характеристики пористой структуры.

В продолжение исследования роли прекурсоров, формирующихся при разбавлении раствора электролита, данная работа направлена на изучение процесса старения продуктов электролиза в концентрированных растворах электролита, фазового состава образующихся продуктов и характеристик их пористой структуры.

Продукт совместного переменного тока окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. [2] разделен на 3 части, подвергающиеся следующей обработке:

- 1) отмывка от ионов электролита методом декантации и старение в высокоразбавленном растворе электролита;
- 2) старение в растворе электролита, в котором проводился процесс электролиза (3 % мас.);
- 3) старение в растворе с концентрацией 15 % мас., полученном при добавлении порошкообразного хлорида натрия в суспензию продукта электролиза в растворе электролита.

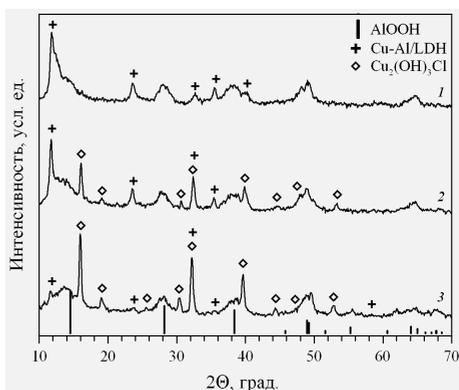
Из сравнения рентгенограмм, представленных на рис. 1, следует, что с ростом концентрации раствора, в котором хранился продукт электролиза, интенсифицируется процесс взаимодействия оксида меди с растворенным хлоридом натрия, приводящий к формированию гидроксохлорида меди  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . При этом, преимущественное связывание меди в  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  обуславливает снижение ее доли, участвующей в формировании основного карбоната меди-алюминия ( $\text{Cu-Al/LDH}$ ).

Анализ характеристик пористой структуры продуктов переменного тока окисления меди и алюминия, представленных в табл. 1, свидетельствует о том, что по мере увеличения содержания гидроксохлорида меди в составе продукта удельная поверхность возрастает линейно, а объем пор достигает максимального значения для образца с высоким содержанием обоих продуктов старения –  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  и  $\text{Cu-Al/LDH}$ .

**Таблица 1.** Характеристики пористой структуры продуктов переменного тока окисления меди и алюминия

№ образца	C, % мас.	S, м <sup>2</sup> /г	V <sub>п</sub> , см <sup>3</sup> /г	d, Å
1	0	161,9	0,459	112,1
2	3	167,2	0,545	128,9
3	15	172,6	0,535	122,7

Разнонаправленное изменение характеристик пористой структуры с увеличением содержания  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  и уменьшением содержания  $\text{Cu-Al/LDH}$  свидетельствует об изменении распределения пор по размерам и определяющей роли указанных соединений в формировании пористой структуре материала.



**Рис. 1.** Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия

### Список литературы

1. Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A., Dolinina A.S. // *Procedia Chemistry*, 2014.– №10.– P.320–325.
2. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Долинина А.С. // *Известия Томского политехнического университета. Химия и химическая технология*, 2014.– Т.324.– №3.– С.118–126.

---

## Переработка медных отходов в порошки электроэрозионным диспергированием и их аттестация физико-химическими методами

Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов  
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.В. Агеев

*Юго-Западный государственный университет*  
305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, 79103114369@yandex.ru

### Введение

В настоящее время прогресс в области качества продукции и повышения производительности технологических процессов связывают с использованием порошковых материалов, что делает особенно актуальным получение медных порошков из отходов. Поиск и внедрение новых методов переработки медных отходов является одним из перспективных направлений [1]. На наш взгляд, одним из наиболее перспективных методов переработки отходов является метод электроэрозионного диспергирования.

### Теоретическая часть

Электроэрозионное диспергирование представляет собой разрушение токопроводящего материала в результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами. В зоне разряда под действием высоких температур происходит нагрев, расплавление и частичное испарение материала [1, 2].

Высокая производительность порошкообразования и дисперсность продукта, экологическая чистота основного технологического процесса и возможность получения мелкодисперсных порошков практически всех токопроводящих материалов и их соединений с элементами рабочей жидкости (карбидов, оксидов, гидрооксидов) определяют перспективу и актуальность данного направления исследования [1].

Поэтому, целью исследования является исследование медных порошковых материалов, полученных методом электроэрозионного дис-

пергирования в среде керосина из отходов медной проволоки электро-технической чистоты.

### Методика эксперимента

Для получения порошка меди из медных отходов использовали установку для ЭЭД токопроводящих материалов [3]. В качестве диспергируемого материала для выполнения намеченных исследований были выбраны отходы электротехнической медной проволоки. В качестве рабочей жидкости – керосин осветительный [4]. Процесс ЭЭД медных отходов проводили при следующих электрических параметрах установки: частота следования импульсов 100–120 Гц; напряжение на электродах 200–220 В; емкость разрядных конденсаторов 35,5 мкФ.

При решении поставленных задач использовались современные методы испытаний и исследований, в том числе:

- гранулометрический состав определяли на лазерном анализаторе размеров частиц (Analysette 22 NanoTec, Германия);
- рентгеноспектральный микроанализ проводили с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп (QUANTA 600 FEG, Германия).

### Результаты и их обсуждение

Результаты измерения размера частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием в среде керосина следующие: средний размер частиц составляет 56,93 мкм, арифметическое значение – 56,928 мкм, удельная площадь поверхности – 4801,42 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>.

Методом растровой электронной микроскопии установлен усредненный элементный состав образца медного порошка (таблица 1). Установлено, что основными элементами в исследуемом порошке являются медь (78,92%), углерод (17,52%) и кислород (3,10%).

По результатам проведенных экспериментальных исследований установлен состав и структура порошка, полученного электроэрози-

**Таблица 1.** Усредненный элементный состав медного порошка

Элемент	Вес, %	Элемент	Вес, %
C	17,52	S	0,08
O	3,10	K	0,04
Mg	0,20	P	0,00
Si	0,15	Cu	78,92

онным диспергированием в среде керосина из отходов электротехнической медной проволоки. Полученные результаты позволяют говорить о возможности использования данных порошков в различных областях промышленности.

### Список литературы

1. Агеев Е.В. Состав и свойства медных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием: монография.– Курск: Юго-Зап. гос. ун-т, 2014.– 143 с.
2. Агеев Е.В. Состав и свойства порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов.– Курск: Юго-Зап. гос. ун-т, 2011.– 123 с.
3. Агеев Е.В. Патент 2449859, Российская Федерация, С2, В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е.В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет.– № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012.– 4 с.
4. Ageeva E.V. // Journal of nano- and electronic physics, 2014.– Vol.6.– №3.– P.03011–1–03013–3.

---

## Резорбция Sr-содержащих фосфатов кальция в различных условиях

Ю.В. Церих, Р.Р. Измайлов

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

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира, 55-а, y.v.tserih@chetomstu.ru*

Гидроксилapatит является основой биокерамических материалов, популярность которых быстро растет. Это связано с необходимостью замены костей, подвергшихся заболеваниям или переломам. В последнее время ученые исследуют влияние солей стронция, которые помогают улучшить состояние костной ткани и снизить риск развития остеопороза. Готовые Sr-замещенные фосфаты кальция подвергают резорбции для оценки биоактивности и последующей оптимизации условий синтеза материалов. Целью данной работы является изучение влияния среды на процессы растворения Sr-содержащих фосфатов кальция.

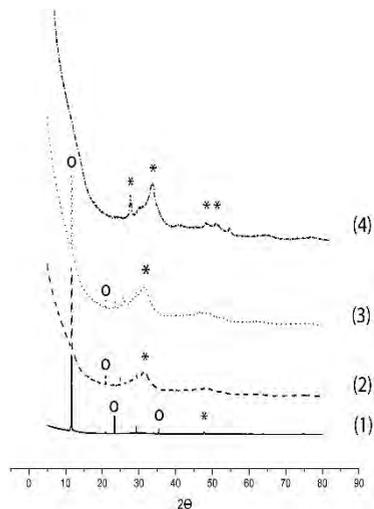
Для изучения устойчивости образцов фосфатов кальция были получены образцы карбонатгидроксилapatита, содержащие стронций и кальций в соотношении 1 : 1. Ионы стронция вводились в виде неорганической соли  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Время созревания осадка над маточным раствором составляло 1, 2, 3 и 4 недели.

Получившийся материал был исследован с помощью рентгено-фазового анализа, который показал, что при увеличении времени созревания осадка увеличивается доля брусита, и уменьшается доля гидроксилapatита.

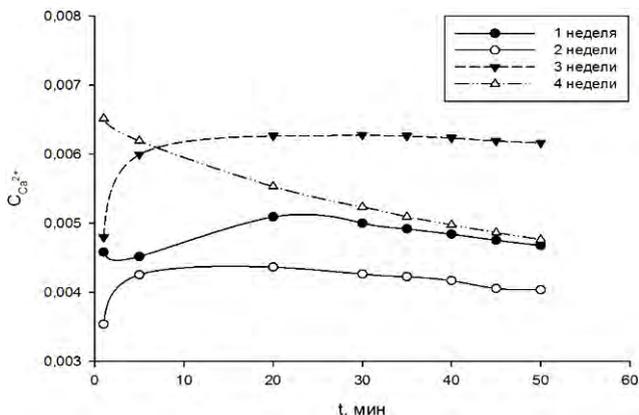
Растворение синтезированных образцов проводилось в слабощелочных, кислых и слабокислых растворах при постоянном перемешивании, контроле pH системы, концентрации ионов кальция, переходящих в жидкую фазу.

Изучение растворимости образцов стронций-замещенного гидроксилapatита проводили в растворе трис-буфера, значения pH для которого составляет  $7,40 \pm 0,05$ .

Выяснено, что кинетические зависимости растворения имеют сложный характер, скорость резорбции коррелирует с фазовым составом образцов и процессами,



**Рис. 1.** Диффрактограммы образцов модифицированных  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  при времени выдерживания: (1)-1 неделя, (2)-2 недели, (3)-3 недели, (4)-4 недели, где: O – пики, характерные для ГА; \* – пики, характерные для брусита



**Рис. 2.** Зависимости концентрации ионов кальция от времени растворения в трис-буфере ( $CSr^{2+} = 50\%$ , время выдерживания – 1,2,3,4 недели)

происходящими при гидролизе Sr-замещенного апатита и брусита. Скачкообразное увеличение концентрации ионов кальция наблюдается на начальном этапе резорбции (<10 минут). Затем концентрация ионов кальция практически не изменяется, вероятно это обусловлено образованием насыщенного раствора и установлением равновесия «осадок-раствор».

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31506 мол\_а.

---

## Направленный синтез октакальция фосфата и изучение его свойств

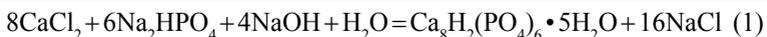
А.А. Цыганова, Е.С. Чиканова

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

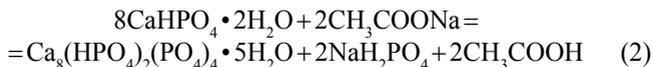
*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира, 55-а, anuta.tzyganova@mail.ru*

В настоящее время широкое применение в медицине получили ортофосфаты кальция, в качестве биоматериалов и биокерамики. Их использование основано на сходстве с неорганической составляющей костей и зубов. К сожалению, даже сегодня все попытки приготовить искусственный костный материал, пригодный для клинического использования и обладающий хорошей физиологической приживаемостью, биосовместимостью и стабильностью, имеют лишь относительный успех. Поэтому особый интерес как за рубежом [1], так и в нашей стране вызывают предшественники (прекурсоры) биологических апатитов фосфатов кальция. Прекурсоры участвуют в ранней стадии минерализации, т.е. являются центрами кристаллизации в кости и зубной эмали с последующим формированием осажденного гидроксилapatита (ГА) и далее в ГА с высокой степенью кристалличности. Одним из наиболее перспективных остеопластических материалов для заполнения костных дефектов является октакальций фосфат (ОКФ) [2]. На основе литературных данных [3, 4] было выбрано два способа синтеза ОКФ:

- 1) Путем осаждения из водного раствора при температуре 313 К. Осадок получали путем сливания растворов хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), и двузамещенного фосфата натрия ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), с предварительно корректируемыми значениями pH (6,0–7,0). Сливание растворов проводилось при охлаждении ( $T=273\text{--}278\text{ K}$ ). В основе данного способа лежит следующая химическая реакция (1):



2) Путем гидролиза двуводного гидрофосфата кальция (брушита) в ацетатном буферном растворе, в основе данного способа лежит следующая химическая реакция (2):

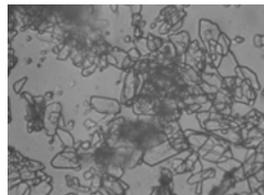


Для установления состава и соотношения компонентов в синтезированном соединении были использованы методики: определения ионов кальция с помощью ионоселективного электрода, определения фосфат-ионов по молибденовой сини [ГОСТ 18309–72.]. Для изучения биоактивности ОКФ проведено его растворение в средах: соляная кислота  $\text{pH}=1$ ; ацетатный буферный раствор  $\text{pH}=5,5$ ; раствор хлорида натрия 0,9%  $\text{pH}=7,5$ . Изучена термическая устойчивость ОКФ в диапазоне температур 473–1073 К. А так же изучено влияние на процесс кристаллизации различных добавок.

Методом оптической микроскопии установлено, что в обоих случаях, полученные частицы порошка ОКФ имеют характерную для данного фосфата морфологию «розеток», состоящих из пластинчатых кристаллов (рис. 1, 2). Наиболее близкие значения показателя  $\text{Ca}/\text{P}$  имеют образцы полученные при  $\text{pH}=6,5$ , свойства этих образцов были изучены более подробно.



**Рис. 1.** Вид частиц ОКФ, синтезированных осадением из растворов  $\text{pH}=6,5$   $\tau=72$  ч, ув.  $\times 120$



**Рис. 2.** Вид частиц ОКФ, синтезированных гидролизом брушита  $\text{pH}=6$ ,  $\tau=72$  ч. ув.  $\times 120$

При изучении зависимости концентрации ионов кальция от времени растворения в соляной кислоте было замечено быстрое увеличение концентрации ионов кальция, при этом твердая фаза ОКФ полностью переходила в раствор. А при растворении в 0,9% растворе  $\text{NaCl}$  было отмечено, что концентрация ионов кальция увеличивалась незначительно, при этом осадок практически не растворялся.

При прокаливании образцов было установлено, что наибольшее уменьшение массы соответствует диапазону температур 298–673 К, что связано с удалением адсорбционной и кристаллизационной воды и легколетучих примесей. В интервале температур 873–1073 К происходит дальнейшее удаление карбонат-ионов из структуры ОКФ, а так же изменение самой структуры исследуемого образца.

Так же было изучено влияние различных ионов на процесс кристаллизации ОКФ. Сильное активирующее действие оказывали ионы  $F^-$ , которые стимулировали переход ОКФ в ГА; ионы  $Mg^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  оказывали слабое ингибирующее действие.

Таким образом, в ходе работы, был синтезирован ОКФ двумя методами. Определены наиболее оптимальные условия синтеза. Исследования термическая устойчивость, влияние посторонних ионов на процесс кристаллизации и биоактивность ОКФ в слабощелочных, кислых, и слабокислых средах. Показано, что большую биоактивность ОКФ проявляет в кислых средах.

### Список литературы

1. Suzuki O., Kamakura S., Katagiri T. Bone formation enhanced by implanted octacalcium phosphate involving conversion into Ca-deficient hydroxyapatite. *Biomaterials*, 2006.– P.2671–2678.
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Остеоиндуктивные керамические материалы для восстановления костных тканей: октакальциевый фосфат. *Материаловедение*, 2009.– С.34–41.
3. Tung M.S., Tomazic B., Brown W.E. The effects of magnesium and fluoride on the hydrolysis of octacalcium phosphate. *Arch. Oral Biol.*, 1992.– P.585–591.
4. Monma H. Preparation of octacalcium phosphate by the hydrolysis of tricalcium phosphate. *J.Mater. Sci.*, 1980.– P.2428–2434.

---

## Золошлаковые материалы Краснокаменской ТЭЦ – сырье для закладки горных выработок

С.Б. Эрдынеев, Е.А. Чистяков  
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.И. Налесник

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

В России, на тепловых электростанциях, которые работают на угле, в год образуются около 40 млн.т. зольных отходов. Из них эксплуатируется примерно 4% из всех отходов. Основное назначение золошлаковых отходов – это производство цемента, бетонов, шлакоблоков, кирпича и

т.д. [1].

Объектом исследования в работе явились золошлаковые материалы Краснокаменской ТЭЦ.

Данная ТЭЦ в Забайкальском крае построена для нужд горнодобы-вающего комбината (добыча и обогащение урановой руды и переработка концентрата). При шахтной добыче образуются большие объемы выработок. Они в отдельном порядке заполняются бетонными закладочными смесями. В настоящее время используется бетон на основе гравийно-песчаной смеси. При этом дробленые гранулы  $\leq 20$  мм.

На Краснокаменской ТЭЦ имеется 3 вида золошлаковых материалов: текущие ежечасно два потока (зола уноса и зола гидроудаления) и накопленные за 40 лет работы золошлаковые отвалы (ЗШО). Целью нашей работы является изучение состава этих материалов. Без знания гранулометрического состава и насыпной плотности фракций трудно спланировать их использование в закладочных смесях.

Дробление гравия-дорогой процесс. Поэтому на кафедре ОХТ возникла идея, использовать для закладочных работ золошлаковые материалы. В настоящее время поставлена задача ликвидации всех золошлаковых отвалов ТЭЦ. Освобожденная земля может быть использована для промышленного и гражданского строительства или лесопарковых территорий. Применение золошлаковых отходов в производстве бетона известно давно [2, 3]. Закладываемая смесь образует крупный наполнитель (не более 20 мм) взамен гравия. Это может быть мельчайший шлак из ЗШО и гранулированная зола (уноса и гидроудаления). Мелким наполнителем вместо песка будет использована зола гидроудаления и зола уноса. Свежая зола уноса обладает вяжущими свойствами и будет снижать расход цемента.

В таблице 1 дана характеристика золы уноса. Результаты показывают, что 60% её массы имеют крупность ( $< 40$  мкм), близкое к цементу. Насыпная плотность золы уноса линейно растет до  $1,17$  г/см<sup>3</sup>.

В таблице 2 дан гранулометрический состав золы гидроудаления и ЗШО. Зола гидроудаления содержит песочную фракцию (от +2 до  $-0,315$  мм) в количестве 15,3%, в то время как ЗШО содержит 15% шлака (более 5 мм), а песочную фракцию в количестве 40%. Зольная часть золы гидроудаления равна 84,7%, в ЗШО – 44,1%. Поскольку песочной фракции в текущем потоке золы гидроудаления мало (15,3%), целесообразно использовать ее для прямого введения в смесь наполнения вместе с шлаковой частью. Зола уноса в основном будет использована для гранулирования. Однако одну золу уноса гранулировать сложно (будет получен зерненный материал). Приходится вводить песочную фракцию

**Таблица 1.** Зола уноса

Фракция	Содержание, %	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>
+0,25	3,43	0,84
-0,25 +0,125	12,83	0,97
-0,125 +0,1	4,78	0,95
-0,1 +0,08	4,35	0,97
-0,08 +0,063	5,08	0,99
-0,063 +0,04	10,04	1,06
-0,04	59,47	1,17
общее	100	–

**Таблица 2.**

Зола гидроудаления			ЗШО		
Фракция	Содержание, %	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Фракция	Содержание, %	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>
+2	3,73	–	+7	11,78	–
-2 +0,63	2,41	0,88	-7 +5	3,68	0,904
-0,63 +0,315	9,16	0,90	-5 +3	2,87	0,934
-0,315 +0,25	5,50	0,95	-3 +2	3,28	0,908
-0,25 +0,125	58,43	0,98	-2 +1	5,80	0,86
-0,125 +0,08	7,65	1,01	-1 +0,5	13,05	0,933
-0,08 +0,063	3,81	1,08	-0,5 +0,315	15,30	1,086
-0,063 +0,04	3,74	1,08	-0,315 +0,25	7,92	1,169
-0,04	5,55	1,16	-0,25 +0,125	24,70	1,252
			-0,125	11,59	1,342
общее	99,99	–	общее	100,02	–

зола гидроудаления в качестве затравки (~5% от золы уноса). Остальная часть ее также будет поступать в смесь.

Таким образом, предлагается состав бетонной смеси на основе золашлаковых материалов Краснокаменской ТЭЦ для заполнения шахтных выработок.

### Список литературы

1. Интернет ресурс //http://www.sts54.ru/penobeton/zola\_unosa.php.
2. Бирюков В.В., Метелов С.Е., Сиротюк В.В., Шевцов В.Р. Энергопроизводство и утилизация золошлаковых отходов.– М: Вестник Российского Государственного Торгово-экономического университета, 2008.– С.221–223.
3. Волженский А.В. Иванов ИЛ., Виноградов Б.Н. Применение зол и шлаков в производстве строительных материалов.– М.: Стройиздат, 1984.– 216 с.

---

### Влияние кремнеземистых наполнителей на свойства силикатной краски

Т.Ю. Шевякова, Е.Ю. Лебедева

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

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, shev\_ty@sibmail.com*

Силикатные краски являются одним из прогрессивных, экологически чистых лакокрасочных материалов, которые широко применяются для отделки фасадов и интерьеров при строительстве новых и ремонте старых зданий. Покрытия на основе силикатных красок обладают очень хорошими декоративными свойствами, доступной ценой и технологическими свойствами. Они не гниют, не имеют запаха, долговечны, экологичны и не поддерживают горение. Кроме того, эти покрытия атмосферостойки, устойчивы к действию УФ-лучей, обладают высокой паропроницаемостью. Важным преимуществом красок является то, что они не поддерживают развитие микроорганизмов и поэтому не требуют специальных добавок [1].

Основными недостатками силикатной краски являются малая эластичность и ограниченная жизнеспособность, связанная с высокой химической активностью между жидким стеклом и прочими компонентами с образованием плотного нерастворимого осадка. В связи с этим краски на основе жидкого стекла изготавливают двух-упаковочными, что снижает их эффективность и делает неудобным в применении [2]. Основные эксплуатационные характеристики во многом зависят от состава и вида кремнеземистого наполнителя.

Цель – сравнительный анализ влияния кремнеземистого наполнителя на такие свойства краски как, степень меления, укрывистость, водостойкость и жизнеспособность краски.

По способности взаимодействовать с жидким стеклом различают активные и неактивные наполнители. В качестве неактивного наполни-

**Таблица 1.** Составы силикатных красок

Компоненты	Содержание компонентов, % мас.				
	ZnO	15	5	5	5
Тальк	15	5	5	5	5
CaCO <sub>3</sub>	20	10	10	10	5
Песок	–	–	15	–	–
Маршалит	–	15	–	–	–
Аэросил	–	–	–	15	10
Жидкое стекло	50	60	60	60	60
Акриловая дисперсия	–	5	5	5	5
Обозначение краски	K <sub>с</sub>	K <sub>п</sub>	K <sub>м</sub>	K <sub>а</sub> -1	K <sub>а</sub> -2

**Таблица 2.** Характеристика покрытия

Обозначение краски	Степень меления, баллы	Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	Водостойкость покрытия к воде при н.у. в течение четырех месяцев	Жизнеспособность краски, сут
K <sub>с</sub>	1	297	Сплошность не нарушена, цвет сохранился, гидрофильность	120
K <sub>п</sub>	2	416	Нарушение сплошности, цвет изменился, гидрофильность	140
K <sub>м</sub>	2	333	Нарушение сплошности, отслоение, цвет изменился гидрофильность	130
K <sub>а</sub> -1	2	412	Нарушение сплошности, цвет сохранился, гидрофобность	120
K <sub>а</sub> -2	2	318	Нарушение сплошности, цвет сохранился, гидрофобность	130

теля использовались мел, тальк, аэросил, в качестве активного – кварцевый песок и маршалит.

Исследованы различные композиции с отличающимся соотношением компонентов и наполнителя, составы которых приведены в табл. 1. Сравнительный анализ полученных красок и покрытий на их основе (табл. 2) показал, что степень меления (ГОСТ 16976-71) состава без кремнеземистого наполнителя имеет более высокие значения. По результатам укрывистости, краски, полученные с наполнителем в виде песка и аэросила в количестве 15 %, не соответствуют требованию ГОСТ 18958-73.

По водостойкости лучшим результатом обладает стандартный состав, при добавлении аэросила покрытие приобретает гидрофобные свойства. Жизнеспособность красок с наполнителем в виде песка, маршалита и аэросила ( $K_a-2$ ) выше по сравнению с красками без кремнеземистого наполнителя и аэросила ( $K_a-1$ ).

Установлено, что данные наполнители незначительно увеличивают жизнеспособность краски. Это требует проведения дополнительных исследований и установление оптимального количества наполнителя.

### Список литературы

1. Китайчик Ф. Силикатные фасадные краски. Состав и строение (Обзор литературы) // ЛКМ и их применение, 2008.– №3.– С.18–24.
2. Шинкарева Е.В. Однокомпонентная фасадная краска на основе жидкого калиевого стекла производства ОАО «Домановский ПТК» // ЛКМ и их применение, 2013.– №6.– С.23–25.

---

## Влияние дисперсности исходной смеси на выход оксинитрида алюминия

А.С. Шульженко

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.Б. Ревва

*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, alshs93@mail.ru

Оксинитрид алюминия (AlON) – керамический материал кубической сингонии, твердый раствор оксинитрида алюминия. В связи с уникальными оптическими, химическими и механическими свойствами, AlON имеет потенциальное применение в качестве высокоэффективной конструкционной керамики и передового огнеупора [1]. Его кристаллографическая структура – это кубическая шпинель, таким образом, его оптические свойства являются изотропными. Как правило, его изготов-

ливают из порошковых смесей оксида алюминия и AlN. В предыдущих исследованиях пришли к выводу, что  $\gamma$ -фаза (AlON) устойчива от 60 до 73 моль % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при всех температурах между 1750 °С и 2000 °С [2, 3].

Одним из основных условий более полного протекания синтеза является достижение максимально возможной площади соприкосновения частиц исходных материалов. Для достижения максимальной плотности упаковки был использован микронный порошок оксида алюминия с нанопорошком нитрида алюминия (состав 1). С целью сравнения эффективности применения микро- и наноразмерных порошков составили смесь микронных порошков оксида и нитрида алюминия (состав 2). В данном исследовании использовали метод простой реакции между Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN, подготовка реакционных смесей проводилась следующим образом:

- 1) смешение порошков в шаровой мельнице (в изопропиловом спирте с шарами ZrO<sub>2</sub> в течение 20 мин. со скоростью 450 оборотов в минуту).
- 2) сушка сырьевой смеси (при 60 °С в течение 4 часов).
- 3) прессование заготовки (давление прессования 7 т).
- 4) Спекание заготовки при температурах 1750 и 1850 °С в течение 3 часов.

В работе применяли Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Almatis (производство Германии), который представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета, с насыпной плотностью 0,996 г/см<sup>3</sup>.

В качестве второго основного компонента использовали нитрид алюминия AlN различной дисперсности. Насыпная плотность AlN-нано составила 0,142 г/см<sup>3</sup>, а AlN-микро 0,776 г/см<sup>3</sup>.

Для изучения процесса синтеза оксинитридной фазы сформовали образцы в виде таблеток диаметром 30 мм и высотой 3–4 мм. Первый обжиг проводился при температурах 1750 и 1850 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 3 часов. На выходе первой стадии получились непрозрачные, но уже достаточно прочные таблетки.

Установлено, что смесь состава 1 спекается более интенсивно, чем смесь состава 2. При этом при всех температурах обжига линейная усадка смеси 1 больше в 3 раза усадки состава 2. Использование нанопорошка в составе 1 привело к получению более плотных образцов.

С увеличением температуры обжига интенсивность пиков оксинитрида алюминия состава Al<sub>23</sub>O<sub>27</sub>N<sub>5</sub> возрастает, что свидетельствует об увеличении его количества в синтезированных смесях. Установлено, что использование нанопорошка нитрида алюминия способствует образованию Al<sub>23</sub>O<sub>27</sub>N<sub>5</sub> при более низких температурах, поскольку уже при

1750 °С основной фазой на рентгенограмме является оксинитрид алюминия. В случае использования смеси состава 2 (микронных порошков оксида и нитрида алюминия), при температуре обжига 1750 °С, на рентгенограммах основной фазой является AlN.

Повышение температуры синтеза до 1850 °С приводит к интенсификации процессов синтеза оксинитрида для обоих составов.

Таким образом, в работе показана эффективность использования порошков различной дисперсности на процесс синтеза оксинитрида алюминия.

### Список литературы

1. James W. McCauley, Parimal Patel, Mingwei Chen, Gary Gilde, Elmar Strassburger, Bhasker Paliwal, K.T. Ramesh, Dattatraya P. Dandekar. AION: A brief history of its emergence and evolution.// Journal of the European Ceramic Society, 2009.– №29.– P.223–236.
2. N. Zhang, B. Liang, X.Y. Wang, H.M. Kan, K.W. Zhu, X.J. Zhao. The pressureless sintering and mechanical properties of AION ceramic// Materials Science and Engineering A, 2011.– №28.– P.61–63.
3. S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, F. Gu, D.Y. Tang, Z.L. Dong, G.E.B. Tan, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Lie, L.B. Kong. Progress in Solid State Chemistry // “Transparent ceramics: Processing, materials and applications”, 2013.– №41.– P.20–44.

---

## Разработка датчика концентрации хлорид- и сульфид-ионов в грунте для оценки коррозионной активности вблизи стальных трубопроводов

Н.А. Шумакова

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Н. Баталова

*Томский государственный университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, tasha\_shumakova@mail.ru*

**Аннотация.** Актуальность работы обусловлена отсутствием методики комплексной оценки коррозионной активности грунтов по количественному вкладу таких факторов как влажность, рН, концентрация некоторых ионов, кислорода и прочих веществ, способствующих коррозии трубопроводов. Кроме того, отсутствуют мобильные приборы для мониторинга основных параметров почвы, влияющих на развитие коррозионных процессов в магистральных трубопроводах.

Цель работы заключалась в выборе индикаторного электрода и разработке алгоритма проведения измерений методом прямой потенциоме-

трии непосредственно в грунте. В результате работы изучены электродные характеристики 2-х типов мембранных электродов и серебряного электрода I рода в стандартных растворах хлорида калия и в модельных системах: песок, торф, глина. Исследовано влияние ряда факторов: природы фонового электролита, концентрации хлорид-ионов, температуры, рН среды на электродную функцию. Изучено влияние времени на потенциал электрода при различной температуре измеряемой среды. Выбраны оптимальные условия.

Известно, что наиболее значимым фактором, влияющим на процесс коррозии подземных трубопроводов является состав и свойства контактирующего с ними грунта или почвы. Скорость коррозии зависит от рН, влажности, анионного состава, концентрации ряда веществ в грунте, температуры и пр. [1]. Объемы коррозионной повреждаемости определяют необходимость проведения масштабных и дорогостоящих ремонтов трубопроводов. В настоящее время коррозионную активность грунтов оценивают по величине удельного электрического сопротивления согласно ГОСТ Р 51164-98 [2] и ГОСТ 9.602-2005, но для прогнозирования коррозии необходимо знать совокупность параметров, в том числе химический состав грунта, что позволит более эффективно бороться с этой проблемой. В этой связи разработка чувствительного и надежного датчика содержания хлорид-иона в грунте, влияющего на скорость коррозии, является, несомненно, актуальной.

Цель работы заключалась в выборе индикаторного электрода и разработке алгоритма проведения измерений методом прямой потенциометрии непосредственно в грунте.

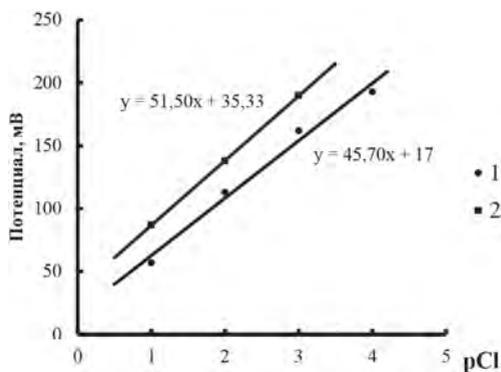
Для оптимального выбора рабочего электрода необходимо учесть множество факторов, таких как, параметры анализируемой среды: диапазон концентраций анализируемого иона, температура, наличие мешающих ионов, наличие веществ, агрессивных к материалу электрода, физическое состояние анализируемого материала, конфигурация электродов и форма чувствительной мембраны. Основной характеристикой измерительного электрода является диапазон определения, то есть такая область электродной функции, в которой отклонения от линейности не превышают некоторую заданную величину, например  $pX=0,2$  [3].

В работе использовали иономер типа И-150, электрод сравнения – хлоридсеребряный типа ЭСр-1 с насыщенным раствором КСl. В качестве индикаторного электрода исследованы: мембранный кристаллический типа ЭЛИС-131 (лабораторный) и электрод мембранный типа ЭМ-С1-01 (для лабораторных и промышленных работ). Электрод типа ЭЛИС-131 имеет мембрану на основе прессованного порошка

$\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCl}$  и поливинилхлорида, не требует заполнения внутренним раствором. Электрод типа ЭМ-С1-01 имеет мембрану такого же химического состава, состоящую из солей серебра, но органическую матрицу – на основе полистирола и требует заполнения внутренним раствором  $0,1\text{M KCl}$  перед применением.

Для разработки методики выполнения измерений концентрации хлорид-ионов в грунте методом прямой потенциометрии изучены электродные характеристики 2-х типов мембранных электродов и серебряного электрода I рода. на стандартных растворах хлорида калия и на модельных системах: песок, торф, глина. Исследовано влияние на электродную функцию ряда факторов: природы фонового электролита, концентрации хлорид - ионов; температуры. Изучено влияние времени на потенциал электрода при различной температуре измеряемой среды. Выбраны оптимальные условия.

Градуировочные зависимости на фоне  $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  для двух мембранных электродов представлены на рис. 1, из которого видно, что крутизна электродной функции (коэффициент при  $x$  в уравнении прямой) электрода 2 несколько выше, чем электрода 1 и практически соответствует теоретически рассчитанному значению  $54\text{ мВ}$ . Аналогичные данные получены для фона  $0,1\text{M KNO}_3$ , следовательно, его также можно использовать в качестве регулятора ионной силы.



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости на фоне  $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ : 1 – электрод ЭЛИС-131; 2 – электрод ЭМ-С1-01

Изучение влияния времени на потенциал ячейки показало, что формирование стабильного потенциала электрода происходит уже через 5 секунд после начала измерений для концентраций в области  $0,001-0,1$

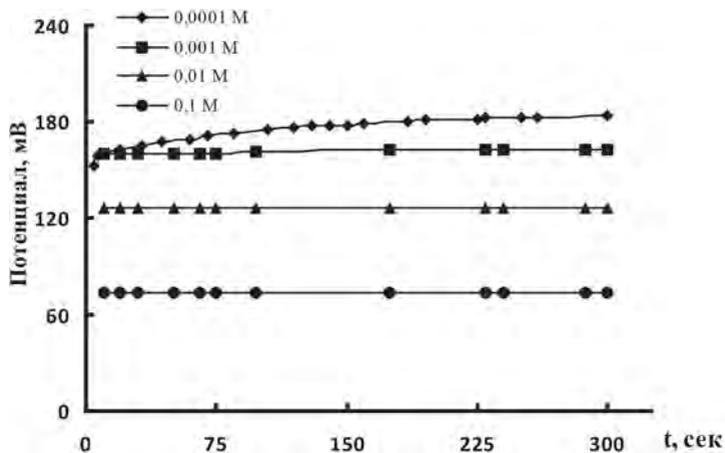


Рис. 2. Влияние времени на величину потенциала на фоне 0,1М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для электрода ЭМ-С1-01

моль/л и через 2 минуты для концентрации 0,0001 моль/л, рис. 2. Установлено, что повышение температуры исследуемого раствора в интервале от 5 до 25 °С повышает крутизну электродной функции. Аналогичные исследования проведены для песка, глины и торфа.

## Выводы

Выбраны оптимальные условия определения Cl-ионов в грунте методом прямой потенциометрии с ионселективным кристаллическим электродом. Изучены эксплуатационные характеристики ячейки. Предложены варианты очистки рабочих электродов в процессе анализа грунта.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд ТГУ им. Д.И. Менделеева» в 2015–2016 гг.

## Список литературы

1. Теплинский Ю.А., Воронин В.Н., Мамаев Н.И. Исследование коррозионной активности грунтов на участках прокладки подземных газопроводов // Практика противокоррозионной защиты, 2009.– №1.– С.41–47.
2. ГОСТ Р 51164-98 Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии.– М.: Изд-во стандартов, 1998.
3. Камман К. Работа с ионселективными электродами.– М.: Мир, 1980.– 264 с.

## Диэлектрические исследования транспорта протонов в полисурьмяной кислоте

Ф.А. Ярошенко

Научный руководитель – д.ф.-м.н., декан химического факультета

В.А. Бурмистров

*Челябинский государственный университет  
454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129*

Проведено исследование действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полисурьмяной кислоты состава  $Sb_2O_5 \cdot 3,2H_2O$  в диапазоне частот  $10^2$ – $10^6$  Гц и интервале температур 230–270 К. Установлено, что релаксационные процессы обусловлены транспортом протонов в пределах размера частиц. Энергия активации процесса переноса протонов равна  $11 \pm 1$  Ккал/моль.

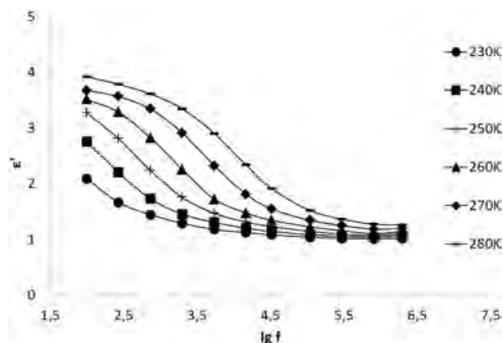
Известно, что перспективными соединениями для создания композитных протонпроводящих мембран являются неорганические гидраты [1]. К таким соединениям можно отнести полисурьмяную кислоту (ПСК), имеющую состав  $Sb_2O_5 \cdot 3,2H_2O$ .

Исследованиям протонной проводимости ПСК посвящен ряд работ, однако до настоящего времени остается не выясненным вопрос о роли дисперсности частиц в процессе переноса заряда.

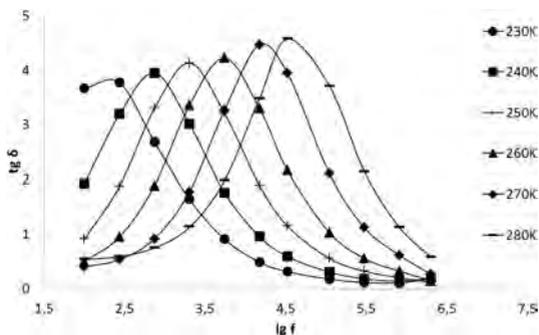
В качестве объекта исследования была взята ПСК состава  $Sb_2O_5 \cdot 3,2H_2O$ , представляющая собой однородный белый порошок с размерами ОКР  $d \approx 50,0$  нм и имеющая структуру типа пирохлора. Измерения действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  провели при помощи импедансметра Z-1000P в интервале частот  $10^2$ – $10^6$  Гц и температур – 230–270 К.

Кривые зависимости  $\epsilon'$  ПСК от частоты при различных температурах имеют сложный вид (рис. 1). На частоте 100 Гц наблюдаются большие значения  $\epsilon' \approx 10^2$ – $10^4$ . Для всех исследуемых температур при увеличении частоты происходит резкое уменьшение значений  $\epsilon'$ , которые на частоте  $10^6$  Гц практически совпадают и равны 30 (рис. 1). Большое изменение величины  $\Delta\epsilon' \approx 10^2$ – $10^3$  в интервале частот  $10^2$ – $10^6$  Гц указывает на реализацию в образцах релаксационных процессов, связанных с ионно-миграционным типом поляризации, где в качестве мобильных зарядов выступают протоны, которые имеют высокую подвижность. Вероятнее всего поляризация осуществляется в результате миграции протонов в пределах размера частиц с образованием макродиполей.

Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  от частоты (рис. 2) характеризуются наличием максимумов, смещающихся при увеличении температуры в высокочастотную область. Величина макси-



**Рис. 1.** Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты



**Рис. 2.** Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты

мумов  $\text{tg } \delta$  в интервале температур 230–270 К изменяется от 3,7 до 4,5 (рис. 2), что свидетельствует о больших диэлектрических потерях в образце. Частоты, при которых наблюдаются максимумы  $\text{tg } \delta$ , увеличиваются с увеличением температуры (рис. 2), что обусловлено наличием релаксационных процессов.

Из температурной зависимости частот максимумов  $\text{tg } \delta$ , используя уравнение Аррениуса, определена энергия активации релаксационного процесса, которая составила  $11 \pm 1$  Ккал/моль. Полученное значение энергии активации следует отнести к процессу миграции протонов на расстояния в пределах размера зерен.

### Список литературы

1. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. // Успехи химии, 2012. – Т.81. – №3. – С.191–220.

## Секция 2

**Химия и химическая  
технология органических  
веществ и материалов****Синтез арилгликозидов, сложных  
эфиров ванилинового спирта**

Д.Л. Аветян

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Степанова

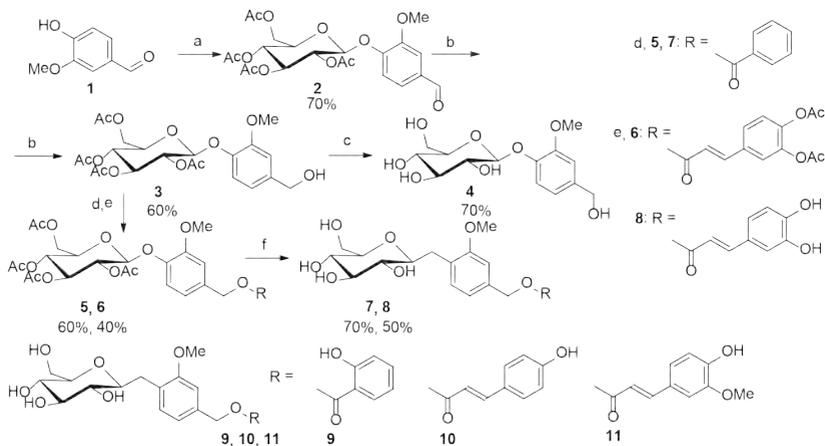
*Томский политехнический университет**634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ave.dave@mail.ru*

Арилгликозиды – малотоксичные и высокоэффективные природные соединения, выделяемые из растительного сырья, потенциально обладающие высокой биологической активностью, и привлекательные для применения в медицинской практике. К ним относятся некоторые производные ванилинового спирта, например, вещество 5 (ваниллолозид), обладающее антираковой активностью к клеткам HeLa (шейки матки) и MCF-7 (молочной железы) [1], и проявляющего исключительную активность по ингибированию фермента ацетилхолинэстеразы [2].

На первой стадии для получения ацетата ванилинозида 2 осуществляли гликозилирование ванилина 1 с помощью ацетобромглюкозы (АБГ). В качестве катализатора был использован оксид серебра. Это позволяет получать довольно большие для реакций гликозилирования фенолов выходы, 60% в данном синтезе.

На стадии восстановления гликозида 2 до гликозида 3 был использован борогидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ ), в межфазовых условиях, который известен хорошей селективностью при восстановлении альдегидных групп до спиртовых [3]. Учитывая разную растворимость гликозида 3 и  $\text{NaBH}_4$  в воде и органических растворителях, для проведения этой реакции был использован катализатор фазового переноса ЦТМАБ (цетилтриметиламмоний бромистый).

Реакция снятия защитных ацетильных групп может быть проведена в присутствии щёлочи, либо алкоголята щелочного металла. Ацетильные группы в щелочной среде легко подвергаются гидролизу, а гликозидная связь при этом устойчива. В результате образуется целевое



**Рис. 1.** Синтез целевых гликозидов а – АБГ,  $Ag_2O$ , ванилин, хинолин, 2 ч; с –  $NaBH_4$ , ЦТМАБ,  $CHCl_3$ ,  $H_2O$ , 25–40 °С, 4–6 ч; d – MeOH, MeONa; e –  $PhOCl$ , 2 eq. Py,  $CHCl_3$ , 24 ч; f –  $RCI$ , 2 eq. Py,  $CHCl_3$ , 24 ч; g –  $HCl/EtOH/CHCl_3$  (3 : 1 : 1), 24 ч

вещество 4 – ваниллолозид, структура которого подтверждена результатами ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ .

Далее в хлороформе в присутствии двойного избытка пиридина проводятся реакции этерификации гликозида 3 с хлорангидридом бензойной кислоты и хлорангидридом диацетата кофейной кислоты. В результате получают полные ацетататы гликозидов 5 и 6, структуры которых подтверждены с помощью методов спектроскопии.

На последней стадии – стадии получения целевых гликозидов 7 и 8 – производилось селективное снятие ацетильных групп в системе  $HCl/EtOH/CHCl_3$ . Структуры 7-О-транс-кофеoilваниллозида 8 [4] и нового гликозида 7-О-бензоилваниллозида 7, были подтверждены результатами ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ . В результате проведённой работы были впервые синтезированы следующие вещества: ваниллолозид 4, 7-О-бензоилваниллолозид 7, 7-О-транс-кофеoilваниллолозид 8. Стоит отметить, что вещество 7 ранее не было выделено из растительного сырья и будет исследовано на наличие фармакологической активности.

### Список литературы

1. Argyropoulou, A., Samara, P., Tsitsilonis, O., Skaltsa, H. // *Phytother. Res.*, 2012.– Vol.26.– P.1800–1806.
2. Jung, H.A., Jung, Y.J., Hyun, S.K., Min, B.S., Kim, D.W., Jung, J.H., Choi, J.S. // *Biol. Pharm. Bull.*, 2010.– Vol.33.– №2.– P.267–272.

3. Stepanova, E.V., Belyanin, M.L., Filimonov, V.D. // Carbohydr. Res., 2014.– Vol.388.– P.105–111.
4. Atsuko, I., Yasuhiro, T., Naotaka, N., Toru A., Toyoyuki N., Takao T. // Phytochem., 2008.– Vol.69.– №5.– P.1208–1214.

## **Химические превращения основных компонентов при изготовлении плитных материалов на основе оболочек овса**

А.А. Афаньков, М.В. Вододохова, О.С. Беушева  
Научный руководитель – д.х.н., и.о. зав. каф. В.В. Коньшин

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова  
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, vadandral@mail.ru*

В предыдущих исследованиях нами показана возможность получения плитных материалов без синтетического связующего на основе отходов сельского хозяйства – оболочек овса посевного *Avena sativa*. Предварительно оболочки овса обрабатывались по методу взрывного автогидролиза (давление водяного пара 1,01–2,03 МПа, время выдержки в реакторе – 10 минут), и высушивались. В дальнейшем полученную массу подвергали горячему прессованию при температуре 120 °С в течение 5 минут при давлении 400 кгс/см<sup>2</sup> [1].

Одним из важных и мало изученных вопросов является установление закономерностей взаимодействия основных компонентов оболочек овса (гемицеллюлоз, лигнина, целлюлозы) друг с другом, в процессах взрывного автогидролиза и в результате прессования, приводящих к получению прочных материалов.

Для решения поставленной задачи нами проведено изучение химического состава модифицированных оболочек овса, результаты исследований представлены в таблице.

Целлюлозу, лигнин, легкогидролизуемые полисахариды (ЛГП) и редуцирующие вещества (РВ) в модифицированных оболочках овса определяли по стандартным методикам, приведённым в работе [2]. Все образцы имели влажность 4,4–5,5%, коэффициент экстракции – 0,05.

Как известно, в процессе взрывного автогидролиза происходит гидролиз углеводной части (прежде всего гемицеллюлоз), а также реакции, связанные с деструкцией углеводов и лигнина [3]. В результате этого часть материала переходит в раствор. Растворимость модифицированного материала по сравнению с необработанными оболочками овса увеличивается с 15,9 до 42,3% (в холодной воде) и с 21,3 до 43,7%

**Таблица 1.** Условия обработки и некоторые свойства пресс-массы, полученной из оболочек овса

Показатель	Исходный материал	Давление водяного пара в реакторе, МПа				
		1,01	1,22	1,52	1,82	2,03
Целлюлоза, %	34,0	33,0	33,3	29,1	40,2	43,3
Лигнин, %	13,7	25,1	30,6	30,8	45,7	43,1
ЛГП, %	48,0	31,1	32,1	23,3	12,8	12,7
PВ, %	0	6,3	7,8	11,4	4,2	4,5
Вещества, растворимые в холодной воде, %	15,9	35,7	42,3	36,3	22,3	17,3
Вещества, растворимые в горячей воде, %	21,3	33,6	43,7	43,0	27,7	24,4
PВ в плитных материалах, %	-	5,8	3,2	0,1	1,0	1,1

(в горячей воде). Анализ методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  – спектроскопии показывает, что в данном случае в раствор переходят пентозаны. Об этом свидетельствует появление сигналов в области 92–102 м.д., характерных для атомов С в ксилозе и ксиланах.

Образовавшиеся при обработке перегретым водяным паром PВ в процессе горячего прессования взаимодействуют с фенилпропановыми единицами лигнина, превращаясь в фенолоспирт. Фенолоспирт является связующим, обеспечивающим прочность плитных материалов. Таким образом, эксплуатационные характеристики плитных материалов напрямую зависят от количества образующихся PВ и от протекающих реакций поликонденсаций между углеводной и ароматической составляющими растительного комплекса.

Из данных таблицы следует, что при давлениях пара в реакторе 1,52–2,03 МПа, позволяющих получать наиболее прочные и гидрофобные материалы (предел прочности при изгибе более 45 МПа, водопоглощение и разбухание не более 10%) в реакции поликонденсации вступают более 77% от всех имеющихся редуцирующих веществ (PВ).

### Список литературы

1. Афаньков А.Н., Коньшин В.В., Беушева О.С., Вододохова М.В. // Международный научно-исследовательский журнал, 2014.– №12–1.– С.23–25.

2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.– М.: Экология, 1991.– 320 с.
3. Беушева О.С. Дисс. канд. техн. наук.– Барнаул: ИВЭП СО РАН, 2006.– 129 с.

## Получение норборненовых производных метакрил-алкоксисиланов

Н.А. Байкова, Н.О. Кухленкова

Научный руководитель – д.т.н., доцент В.Г. Бондалетов

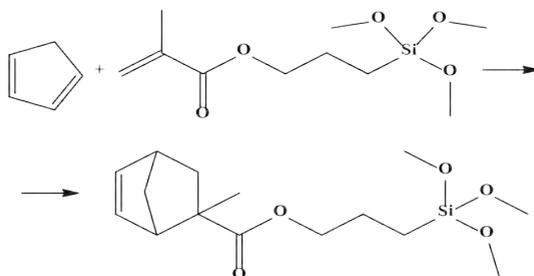
*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, *baikova\_natasha\_92@mail.ru*

Реакции Дильса-Альдера [1] и связанные с ними процессы метатезиса в последнее время все более представлены в научно-технической информации. Особый интерес представляют ненасыщенные циклические соединения норборненового типа в связи с широкими синтетическими возможностями.

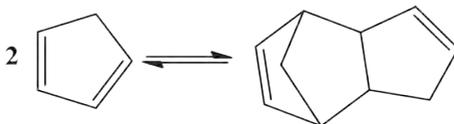
Дициклопентадиен является одним из доступных и перспективных мономеров, полимеризующихся как по аддитивному, так и по метатезисному механизмам. Введение в молекулу мономера других функциональных групп позволяет изменять его характеристики. Представляет значительный интерес введение в норборненовую структуру фрагментов с силоксановыми функциональными группами. При последующей полимеризации существует возможность получить полимер с реакционноспособными силоксановыми фрагментами, который при дальнейшей шивке может образовать полимерный материал с улучшенными механическими и электрическими свойствами.

Целью настоящей работы является изучение процесса получения мономеров на основе циклопентадиена, образованного из дициклопентадиена, и  $\gamma$ -метакрилоксипропил-триметоксисилана. Процесс основан



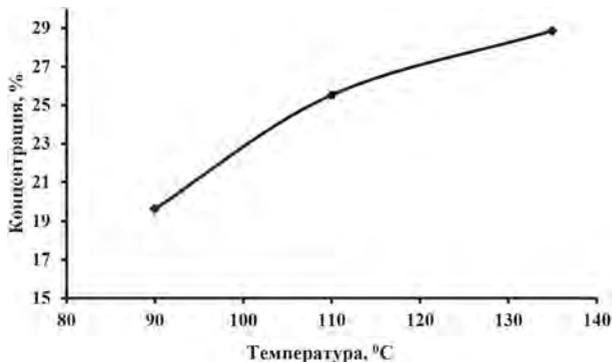
на реакции Дильса-Альдера, которая представлена ниже:

Параллельно с основной реакцией протекает побочная реакция образования дициклопентадиена вследствие димеризации молекулы циклопентадиена по реакции Дильса-Альдера [2]:



Был проведен ряд синтезов, исследующих взаимодействие циклопентадиена и  $\gamma$ -метакрилоксипропил-триметоксисилана при температурах от 90 до 140 °С при времени реакции 10 часов. и мольном соотношении 1 : 1, а также с добавлением 0,1 % ингибитора полимеризации – агидола. Расчет состава реакционной массы осуществляли обработкой ЯМР  $^1\text{H}$ -спектров.

Зависимость выхода целевого продукта от температуры реакции представлена на рисунке.



**Рис. 1.** Зависимость выхода 3-(триметоксисил)-пропил-2-метилбицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-карбоксилата от температуры

Было установлено, что добавление агидола в пределах 0,1 % практически не влияет на выход целевого продукта, поэтому существует целесообразность его использования ввиду возможности полимеризации исходного метакрилата.

С использованием ГХМС было установлено, что целевой продукт

представлен в виде эндо- и экзо-изомеров соотношение которых равно соответственно, 3 : 1.

### Список литературы

1. Вассерман А. Реакция Дильса-Альдера.– М.: Мир, 1968.– 136 с.
2. В.Г. Бондалетов и др. // Известия Томского политехнического университета, 2007.– Т.311.– №3.– С.107–110.

---

### Разработка метода синтеза пиридилтозилатов в растворе

П.С. Бейсембай, Е.Г. Квашина, А.Ж. Касанова  
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.А. Краснокутская

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pikob@mail.ru*

Хорошая уходящая способность тозилатной группы делает гетероарил тозилаты важным классом соединений в органическом синтезе. Например, они могут быть использованы для создания связи углерод-углерод или углерод-гетероатом в Pd-катализируемых реакциях [1–2].

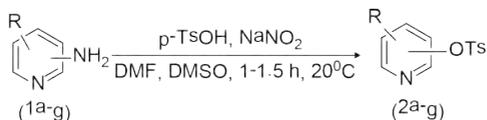
Недавно, на кафедре Биотехнологии и органической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета разработан эффективный, отвечающий требованиям «Зеленой химии» метод получения пиридилтозилатов в водной пасте [2].

Ограничением данного метода является сложность контроля условий реакции при больших (больше 5 ммоль) загрузках реагентов и, как следствие, образование побочных смолоподобных веществ.

В связи с этим, целью нашей работы явилась разработка метода получения пиридилтозилатов в растворе.

В качестве растворителя тестировались ацетонитрил, этанол, бутиловый спирт, толуол, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА). Оказалось, что только смесь ДМФА и ДМСО (4 : 0,01) приемлемой для диазотирования аминопиридинов и замены диазогруппы на тозилатную группу. В случае остальных растворителей протекали побочные процессы, связанные с взаимодействием образующейся *in situ* соли диазония пиридинового субстрата с растворителем. Подобные процессы наблюдались ранее [3–4].

Таким образом, мы показали, что ряд аминопиридинов (1a-g) под действием  $\text{NaNO}_2$ /п-толуолсульфокислота в смеси ДМФА/ДМСО при комнатной температуре гладко превращаются в соответствующие пири-



2- OTs

R=H (2a) 53%; 4-CH<sub>3</sub> (2b) 60%; 5-Cl (2c) 55%; 5-Br (2d) 65%; 5-I (2e) 64%

3- OTs

R=H (2f) 50%

4- OTs

R=H (2g) 70%

### Схема 1.

дилтозилаты (2a-g) с хорошими выходами (схема 1). При этом реакция зачастую проходит быстрее, а выходы целевых тозилатов больше, чем это было достигнуто ранее при проведении процесса в пасте.

Работа выполнена при поддержке гранта Гос.задание «Наука» проект №2387.

### Список литературы

1. C.H. Blake, F.H John // Am. Chem. Soc., 1998.– 120.– 7369–7370.
2. A.N. Tretyakov, E.A. Krasnokutskaya, D.A. Gorlushko, V.D. Ogorodnikov, V.D. Filimonov // Tetrahedron Lett., 2011.– 52.– 85–87.
3. E.A. Krasnokutskaya, Ass.Zh. Kassanova, M.T.Estaeva, V.D Filimonov // Tetrahedron Letters, 2014.– 55.– P.3771–3773.
4. E.A. Krasnokutskaya. N. I. Semenischeva, V.D. Filimonov, P. Knochel // Synthesis, 2007.– 81.

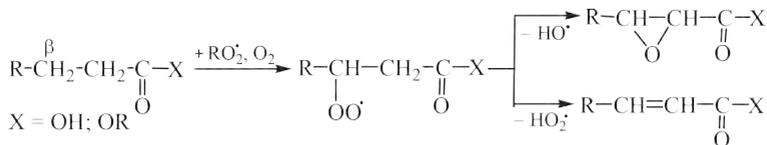
## Оценка реакционной способности интермедиатов окисления карбонилсодержащих соединений по β-СН-связям

Г.Г. Боркина, Т.С. Котельникова

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Л. Перкель

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева  
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, bgg.tovn@mail.ru*

В процессах жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных образуются разнообразные карбонилсодержащие соединения (кетоны, карбоновые кислоты, их эфиры и др.) [1]. Недавно было установлено, что их дальнейшие окислительные превращения по β-СН-связям непредвиденно приводят к образованию непредельных соединений и эпоксидов [2, 3].



Изучение реакционной способности этих соединений необходимо для оценки вероятности их дальнейших окислительных превращений.

На примере транс-2-гексеновой кислоты, её метилового эфира и циклогексеноксида (ЦГО) оценена реакционная способность СН-связей непредельных соединений и эпоксидов по отношению к «стандартным» кумил- и трет-бутилпероксирадикалам. Были использованы метод малых добавок и метод Говарда-Ингольда [4–6].

Соокислением изопропилбензола и малой добавки непредельного соединения при температуре 348 К были определены значения брутто-констант скорости взаимодействия кумилпероксирадикала с транс-2-гексеновой кислотой и метил-транс-2-гексеноатом соответственно:  $(k_p^{\text{gp}} \pm \Delta) = 10,7 \pm 0,5$  л/(моль × с),  $(k_p^{\text{gp}} \pm \Delta) = 6,4 \pm 1,4$  л/(моль × с) [5]. Их высокие значения обусловлены существенной активацией СН-связей в α-положении к двойной связи. Парциальные константы скорости взаимодействия кумилпероксирадикалов с этими типами СН-связей транс-2-гексеновой кислоты и метил-транс-2-гексеноата составляют  $5,4 \pm 0,2$  л/(моль × с) и  $3,2 \pm 0,7$  л/(моль × с) соответственно. Они выше парциальной константы скорости отрыва атома водорода кумилпероксирадикалом от α-СН-связи молекулы циклогексена при 348 К ( $1,8$  л/(моль × с)) [5]. Это свидетельствует о том, что функциональные группы в изучаемых соединениях повышают реакционную способность СН-связей в α-положении к двойной связи и активирующее воздействие карбоксильной группы выше, чем сложноэфирной.

Методом Говарда-Ингольда изучена реакционная способность СН-связей циклогексеноксида по отношению к трет-бутилпероксирадикалу в условиях смешанного инициирования [6]. Определён параметр окисляемости ЦГО  $k_p^{\text{gp}} / (2k_t)^{0,5} = (4,5 \pm 0,1) \times 10^{-4}$  л/(моль × с)<sup>0,5</sup> и брутто-константа скорости взаимодействия трет-бутилпероксирадикала с циклогексеноксидом  $k_p^{\text{gp}} = 0,024$  л/(моль × с) при 333 К. Показано, что реакционная способность молекулы ЦГО не только ниже реакционной способности других кислородсодержащих производных циклогексана (циклогексанол  $k_p^{\text{gp}} = 0,43$  л/(моль × с); циклогексанон  $k_p^{\text{gp}} = 0,219$  л/(моль × с); циклогексилацетат  $k_p^{\text{gp}} = 0,03$  л/(моль × с)), но и циклогексана ( $k_p^{\text{gp}} = 0,046$  л/(моль × с)) [6, 7]. Это свидетельствует о дезактивирующем влиянии эпоксидной функциональной группы на реакционную

способность ЦГО. Реакционная способность  $\alpha$ -СН-связей ЦГО была определена методом конкурирующих реакций при соокислении ЦГО и циклогексана в присутствии АИБН и ТБГП [6]. Значения парциальных констант скорости реакций трет-бутилперокси-радикалов с СН-связями ЦГО ( $k_p^H \times 10^3$ ), л/(моль  $\times$  с) при 333 К составили:  $5,13 \pm 0,7$  ( $\alpha$ -положение),  $0,28 \pm 0,04$  ( $\beta$ -положение),  $3,15 \pm 0,5$  ( $\gamma$ -положение). Установлено, что  $\alpha$ -СН-связи в циклогексеноксиде активированы в меньшей степени, чем в цикло-гексаноле и циклогексилацетате. Одновременно реакционная способность  $\gamma$ -СН-связей циклогексеноксида по отношению к трет-бутилпероксирадикалу ниже, чем СН-связей циклогексана, хотя снижение реакционной способности проявляется в меньшей степени, чем аналогичных СН-связей в циклогексаноле и циклогексилацетате [6, 7].

### Список литературы

1. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии, 1994.– Т.63.– №9.– С.793–809.
2. Непомнящих Ю.В., Носачёва И.М., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ, 2004.– Т.45.– №5.– С.814–821.
3. Непомнящих Ю.В., Пучков С.В., Перкель А.Л., Арнацкая О.И. // Кинетика и катализ, 2012.– Т.53.– №2.– С.163–169.
4. Опейда И.А., Тимохин В.И., Симонов М.А., Романцевич А.М. // Кинетика и катализ, 1983.– Т.24.– №6.– С.1499–1503.
5. Боркина Г.Г., Непомнящих Ю.В., Перкель А.Л. // Вестник КузГТУ, 2012.– №6.– С.89–92.
6. Котельникова Т.С., Воронина С.Г., Пучков С.В., Перкель А.Л. // Вестник КузГТУ, 2013.– №5.– С.4–9.
7. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ, 2002.– Т.43.– №6.– С.813–820.

---

## Изучение реакции алкоголиза тетрафенилэтинилолова

Д.С. Бурый

Научный руководитель – преподаватель А.С. Левашов

*Кубанский государственный университет*

350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, [aslevashov@mail.ru](mailto:aslevashov@mail.ru)

Оловоорганические соединения находят широкое применение в качестве селективных реагентов органического синтеза, катализаторов, а так же являются основой для получения различных материалов. Одними из наиболее реакционноспособных соединений олова (IV) являются его алкокси-производные.

Алкоксиды олова применяются как в органическом синтезе, так и в производстве оксидных покрытий. Они используются в качестве субстратов при получении алкинилстаннатов, катализаторов в реакции Стилле и других реакциях, инициаторов поликонденсации, в реакциях деацилирования и т.д. [1–3]. В литературе в основном описаны реакции и методы получения моно-и диалкоксистаннатов, а известные методы синтеза тетразамещенных алкоксидов трудоемки, длительны, либо требуют проведения всех операций в боксе с инертным газом.

Известно, что алкинилы металлов легко расщепляются более кислыми реагентами, в частности спиртами [4]. В то же время, для алкоксидов олова известны и обратные реакции [5].

Нами была изучена реакция алкоголиза тетраалкинилов олова, как потенциальных прекурсоров тетраалкоксидов олова, на примере взаимодействия тетрафенилэтинилолова (ТФЭО) со спиртами. Ожидалась различная степень превращения ТФЭО в зависимости от кислотных свойств спиртов.

Взаимодействие проводилось в микрореакторах в течение 7 часов при температуре 75 °С. Затем реакционные смеси элюировали абсолютным толуолом через колонку, заполненную сухим силикагелем. При

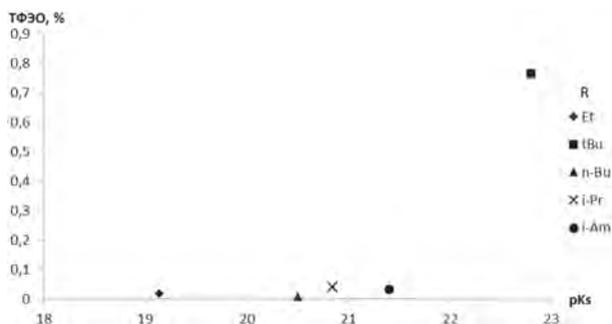
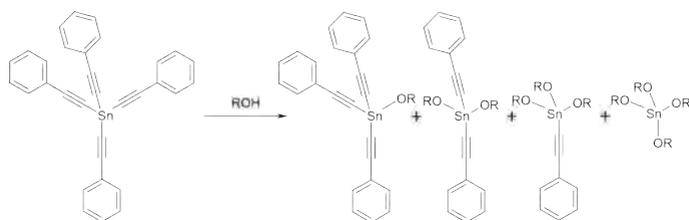


Рис. 1. Зависимость равновесного содержания ТФЭО от константы автопротолиза спиртов

этом образовавшиеся алкоксиды олова не элюировались, поскольку взаимодействовали с силанольными группами сорбента. Элюаты упаривали на ротационном испарителе и определяли массу оставшегося тетрафенилэтинилолова. Из полученных данных видно (рисунок 1), что степень алкоголиза незначительно зависит от кислотности спиртов.

Основное влияние оказывают стерические затруднения, в связи с чем третбутиловый спирт наиболее инертен к данным взаимодействиям.

Таким образом, варьированием заместителей можно регулировать степень алкоголиза тетрафенилэтинилолова, что потенциально может быть использовано для регулировки скорости катализа.

### Список литературы

1. W.P. Gallagher, I. Terstiege, R.E. Maleczka, Jr / J.Am. Chem. Soc., 2001.– Vol.123.– P.3194–3204.
2. W. Lin et al. / Journal of Organometallic Chemistry, 2007.– Vol.692.– P.1619–1622.
3. M. Ryner, A. Finne, A.-C. Albertsson, H.R. Kricheldorf / Macromolecules, 2001.– Vol.34.– P.7281–7287.
4. Mohammed Lahcini et al. / Organometallics, 2004.– Vol.23.– P.4547–4549.
5. K. Kiyokawa, N. Tachikake, M. Yasuda, A. Baba / Angew. Chem. Int. Ed., 2011.– Vol.50.– P.10393–10396.

---

## Тестирование систем на основе Oxone® для N-оксидирования аминопиридинов

Р.С. Довбня, А.Ж. Касанова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.А. Краснокутская

*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, rada.dovbnya.94@mail.ru

N-оксиды пиридина представляют значительный интерес для органического синтеза, поскольку проявляют большую реакционную способность при взаимодействии с электрофилами, чем сам пиридин. Так, значительно облегчаются процессы электрофильного замещения по пиридиновому циклу [1], известны отдельные примеры получения относительно устойчивых солей диазония из 2-аминопиридина-1-оксида [2]. Основной проблемой, сдерживающей детальное изучение реакционной способности N-оксидов пиридинов и, особенно, N-оксидов аминопиридинов является дефицит надежных методов N-оксидирования.

Известно, что окислительные системы на основе Oxone® могут быть использованы для оксидирования некоторых N-содержащих гете-

роциклов [3].

Целью настоящей работы было тестирование известных окислительных систем на основе Oxone® для синтеза N-оксидов аминопиридинов.

Oxone® в растворе уксусной кислоты [3] оказался инертным по отношению к 2-аминопиридину (1).

Использование буферного водно-ацетонового раствора Oxone® в присутствии KOH [4] для окисления 2-аминопиридина (1), показало, что основным продуктом реакции является 2,2'-оксидипиридин (2) (65%) наряду с 2-нитропиридин (3) (20%) и желаемым N-оксидом (4) (15%) (данные ГХ-МС) (схема 1).

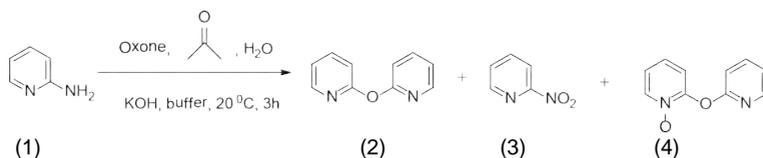


Схема 1.

Предварительная защита аминогруппы и последующее окисление обеспечило получение желаемого N-оксида (6) с 77% выходом (схема 2).

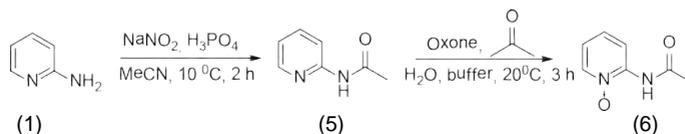


Схема 2.

N-оксидирование ацильного производного 2-аминопиридина (5) с Oxone® в растворе уксусной кислоты также прошло успешно (схема 3). Однако проведение реакции при повышенной температуре, использование уксусной кислоты (неудобного в препаративном отношении растворителя), делает систему Oxone®/AcOH менее предпочтительной по

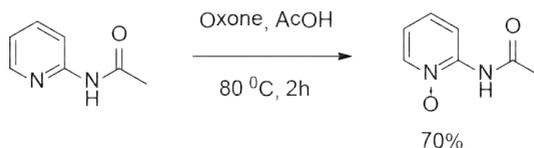


Схема 3.

сравнению с системой буферный водно-ацетонового раствор Oxone®. Следует отметить, что для успешного N-оксидирования аминопиридинов под действием Oxone®, необходима предварительная защита аминогруппы.

Работа выполнена при поддержке гранта Гос.задание «Наука» проект №2387.

### Список литературы

1. Corcoran R.C., Bang S.H. // Tetr. Lett., 1990.– V.31.– №47.– 6757 p.
2. Katritzky A. // J. Chem Soc., 1957.– №88.– 191 p.
3. Володарский В.М. Дисс. канд. хим. наук.– Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007.– 107 с.
4. Murray R.W., Jeyaraman R. // Am. Chem. Soc., 1985.– V.50.– №16.– 2847–2853 p.

---

## Использование 2-йодоксибензойной кислоты в реакции окисления циклоалканов и алкилбензолов

З.С. Елемесова

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, Elemesova\_zarina@mail.ru*

Химия соединений поливалентного иода (СПИ) занимает особое место в органическом синтезе, благодаря исключительным свойствам данного класса веществ. СПИ эффективно используются во многих реакциях, они проявляют те же свойства, что и производные ртути, таллия, свинца, осмия, хрома и других металлов, но при этом удается избежать высокой токсичности и достигнуть высокой эффективности и экологичности процессов.

Электронная структура поливалентного иода лучше всего объясняется поливалентную модель связи. Активность поливалентного йода во многих аспектах схожа с активностью переходных металлов, а именно реакции с участием реагентов поливалентного йода, как правило, рассматриваются с точки зрения окислительного присоединения, обмена лигандов, восстановительного элиминирования и связи лиганда, которые характерны для химии переходных металлов. Непосредственным преимуществом данных реагентов является их участие в окислительных процессах с образованием C–C и C–X-связей, причем в роли X выступают O, N, S, Se, F, Cl, Br, I и др. [1, 2].

Целью данного исследования является изучение реакции окисле-

ния циклоалканов и алкилбензолов соединениями поливалентного йода, а в частности 2-йодоксибензойной кислотой (IBX).

Первым этапом, по известной методике, мы синтезировали окислитель IBX [3] из о-йодбензойной кислоты и коммерчески доступного Охоне. В результате был получен необходимый продукт 1 с выходом 64% с температурой плавления 280 °С. Данному реагенту (1) свойственны хорошие окислительные свойства, а также он с легкостью окисляет первичные и вторичные спирты до альдегидов и кетонов соответственно [4, 5].

Реакция окисления циклогексана протекает по предполагаемому механизму, приведенному на рис. 1. Продукты реакции исследовали методом хроматомасс-спектрометрии. В результате окисления циклогексана был идентифицирован в небольшом количестве продукт 3, однако присутствия продукта 4 установлено не было.

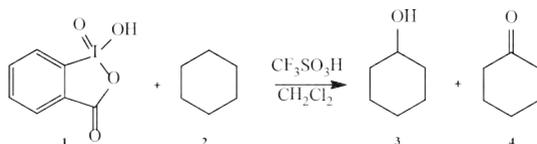


Рис. 1. Схема реакции окисления циклогексана

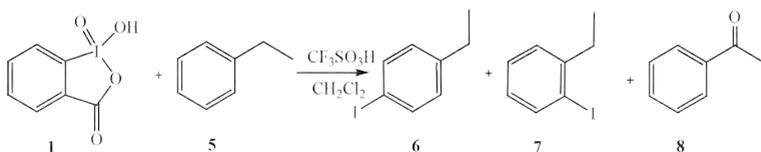


Рис. 2. Схема реакции окисления этилбензола

Также была проведена реакция окисления алкилбензолов, на примере этилбензола.

При проведении реакции окисления IBX с этилбензолом были обнаружены соответствующие иодпроизводные 6 и 7, а также следовые количества ацетофенона 8.

Таким образом, в отличие от других реагентов, в наших условиях образуются иодониевые соли I (V), которые в дальнейшем разлагаются с образованием продуктов 6 и 7.

### Список литературы

1. Zhdankin V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure, and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds Wiley: Chichester, 2013.– 480 p. (ISBN: 978-1-118-34103-2).
2. Zhdankin V.V., Stang P.J. Chemistry of polyvalent iodine. // Chem. Rev., 2008.– Vol.108.– P.5299–5358.
3. Wirth T., Hirt U.H. Hypervalent iodine compounds: recent advances in applications. // Synthesis, 1999.– Vol.8.– P.1271–1287.
4. Aming Xie, Xiangxiang Zhou, Liandong Feng, Xinyu Hu, Wei Dong. The oxidation of alcohols with O-iodoxybenzoic acid (IBX) in aqueous nanomicelles at room temperature. // Tetrahedron, 2014.– V.70.– P.3514–3519.
5. Yusubov M.S., Svitich D. Yu., Yoshimura A., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. 2-Iodoxybenzoic acid organosulfonates: preparation, X-ray structure and reactivity of ne, powerful hypervalent iodine (V) oxidants. // Chem. Comm., 2013.– V.49(96)– P.11269–11271.

---

### Синтез медных хелатов на основе 3-феноксифенилсодержащих 1,3-дикетонов

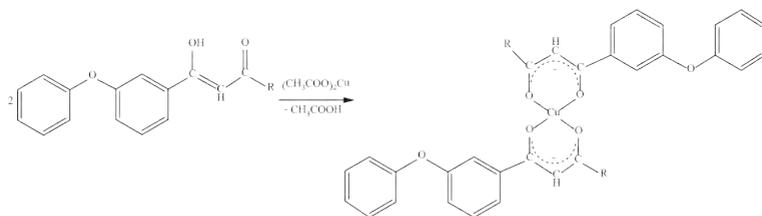
Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, В.С. Лобасенко, О.С. Ефремова  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.К. Корчагина

*Волгоградский государственный технический университет  
400005, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, oekaefremova@yandex.ru*

Важность исследования свойств 1,3-дикетонов определяется возможностью применения их как лигандов в координационной химии. Дикетонаты металлов и их аддукты применяются в качестве эффективных экстрагентов для разделения близких по свойствам элементов (актиноидов и лантаноидов) и концентрирования микропримесей элементов для получения веществ высокой степени чистоты и определения загрязнения окружающей среды [1]. Следует отметить практическую ценность хелатных комплексов меди(II), в связи с применением их в методе химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) для получения медных пленок и медьсодержащих композиционных материалов.

Цель работы – изучение химических свойств 3-феноксифенилсодержащих 1,3-дикетонов на примере реакции комплексообразования.

Синтез хелатных комплексов 3-феноксифенилсодержащих 1,3-дикетонов с ионами меди(II) осуществляли в водно-спиртовой среде при комнатной температуре в течение 3–4 часов при соотношении 1,3-дикетон: ацетат меди(II), равном 2:1 соответственно (схема 1). Полученные хелатные комплексы с ионами меди(II) очищали перекристаллизацией

**Схема 1.**

из гексана. Выходы хелатных комплексов составили 67–89%.

ИК-спектры поглощения соединений регистрировали на спектрометре «SPECORD-M-82» (Perkin-Elmer). Спектры жидких веществ снимали в тонком слое (пленка), твердых – в виде суспензий в вазелиновом масле, в области 400–5000 см<sup>-1</sup>; призмы из NaCl или KBr.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записывали на приборе «Varian Mercury 300BB», внутренний стандарт гексаметилдисилоксан. Растворитель – дейтерированный хлороформ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания №2014/16 проект №28-79.

**Список литературы**

1. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β-Дикетоны.– М.: Наука, 1986.– С.101.
2. Thermal investigation of bis(methoxy-β-diketonates) of copper(II) – novel CVD precursors of copper films. Crystal structure of bis(2,2,6,8-tetramethyl-6-methoxynonan-3,5-dionato) copper (II) / T.I. Liskovskaya, P.P. Semyannikov, I.A. Baidina et al. // Journal of Structural Chemistry, 2006.– Vol.4.– P.726–734.

## Корреляция прогнозируемых и экспериментальных данных по местноанестезирующей активности 1-(2-этоксиэтил)-4-алкинил-4-бензоилоксипиперидинов

С.С. Ибраева<sup>1</sup>, С.Р. Уахитова<sup>1</sup>, Т.Г. Бимурзаева<sup>2</sup>,

А. Утепберген<sup>1</sup>, Ж.Н. Кадыр<sup>1</sup>

Научный руководитель – д.х.н., профессор, в.н.с. Т.К. Исакова

<sup>1</sup>Казахстанско-Британский технический университет  
050000, Казахстан, Алматы, ул. Толе би, 59, [symba\\_t@mail.ru](mailto:symba_t@mail.ru)

<sup>2</sup>АО Институт химических наук им. А.Б. Бектурова  
050010, Казахстан, Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106

Создание новых потенциально фармакологически активных производных пиперидина представляет собой несомненный теоретический интерес и вместе с тем имеет практическое значение. При разработке биологически активного препарата требуется наличие не только максимальной величины активности, но и сведение к минимуму побочных эффектов. Способность вызывать блокирование нервной проводимости была обнаружена у гидрохлорида 1-(2-этоксиэтил)-4-бензоилоксипиперидина (местного анестетика и антиаритмика казкаина) [1, 2], это натолкнуло на мысль, что его аналоги могут также обладать подобным действием. Наиболее результативными оказались корреляции, сделанные в узких гомологических рядах [3, 4]. Так, например, интересные результаты были получены при замене терминального водорода при тройной связи на (C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>) алкильные группы. Однако местноанестезирующая активность синтезированных веществ ранее не изучалась.

Предварительно с помощью компьютерной программы PASS [5, 6] были выявлены виды биологической активности, которыми теоретически могут обладать 1-(2-этоксиэтил)-4-(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) алкинил-4-бензоилоксипиперидины. Так, согласно сделанному прогнозу могут обладать местноанестезирующим эффектом с вероятностью 60–61%.

Для исследования биологических свойств соединений были синтезированы их комплексы включения с β-циклодекстрином. Фармакологическим скринингом установлено, что удлинение алкильного радикала при тройной связи приводит к 4-алкинил-4-бензоилоксипиперидинам, токсическое действие которых значительно ниже, чем у препаратов сравнения (новокаина, лидокаина и тримекаина), однако при удлинении алкинильного радикала (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>9</sub> > C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>) наблюдается тенденция к его росту от 812,0 до 325,0 мг/кг.

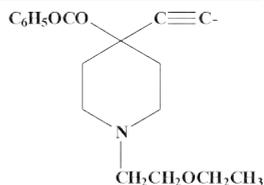
С помощью методов Бюльбринг-Уэйда и "Tail flick" изучена местноанестезирующая способность комплексов включения 1-(2-этоксиэтил)-4-алкинил-4-ацилоксипиперидинов с β-циклодекстрином. На-

личие общего активного центра в структуре казкаиона и изученных комплексов явилось причиной того, что все соединения вызывали местную анестезию.

Установлено, что по продолжительности полного и общего обезболивания при инфильтрационной анестезии 1-(2-этоксиэтил)-4-(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)алкинил-4-бензилоксипиперидины в 2 раза превышают действие препаратов сравнения. При этом гексин- и гептинзамещенные вызывали полную анестезию примерно одинаковой длительности (22,4 и 23,4 мин), а действие пентинилпроизводного было более продолжительным (32 мин). Аналогичная тенденция наблюдалась при общем обезболивании – наиболее длительный эффект показало 4-пентинильное производное, удлинение алкинильной цепочки на одну метиленовую группу привело к понижению активности соединений.

Установлено, что при проводниковой анестезии общая продолжительность обезболивающего действия с удлинением алкинильной цепочки на одну метиленовую группу падает в ряду C<sub>5</sub>H<sub>7</sub> < C<sub>6</sub>H<sub>9</sub> < C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>, а длительность полной, наоборот, возрастает (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>9</sub> > C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>).

Таким образом, проведенные исследования подтверждают надежность компьютерной оценки биологической активности химических соединений и открывают новые возможности в разработке биологически активных соединений с ранее не изученными свойствами.



### Список литературы

1. Пат. №3137 РК. 1997.
2. Предпат. №5751 РК. 1998.
3. Исакова Т.К. // Изв. НАН РК. Сер.хим., 2007.– №1.– С.78–83.
4. Исакова Т.К. // Вестник НИИСТРОМПРОЕКТА. Алматы, 2008.– С.85–92.
5. Филимонов Д.А., Поройков В.В. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006.– Т.Л.– №2.– С.66–75.
6. Поройков В.В., Филимонов Д.А., Лагунин А.А., Глоризова Т.А., Захаров А.В., Дружиловский Д.С., Рудик А.В., Степанчикова А.В. Азотсодержащие гетероциклы.– М.: ICSPF, 2006.– С.92–97.

## **Синтез новых азотсодержащих соединений на основе бетулина и мочевины**

С.С. Калиева<sup>1</sup>

Научные руководители – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев<sup>2</sup>;  
д.х.н., профессор А.К.Ташенов<sup>1</sup>, магистрант О.С.Любимова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева  
Казахстан*

<sup>2</sup>*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, miledj\_2212@mail.ru*

Синтетические трансформации природных соединений с целью получения биологически активных веществ стали основой активно развивающегося научного направления – тонкого органического синтеза и медицинской химии. Важным фактором при этом является доступность природных метаболитов, обусловленная распространенностью источников и технологичностью методов выделения природных веществ [1]. Соединениями, сочетающими доступность с ценной биологической активностью, богат класс тритерпеноидов, к которым относится бетулин.

Бетулин (*betulin*, бетулинол, березовая камфора, лупендиол) – пентациклический тритерпеноид ряда лупана, обладает широким спектром биологической активности, является синтетическим предшественником количества большого числа соединений с различными фармакологическими свойствами [2].

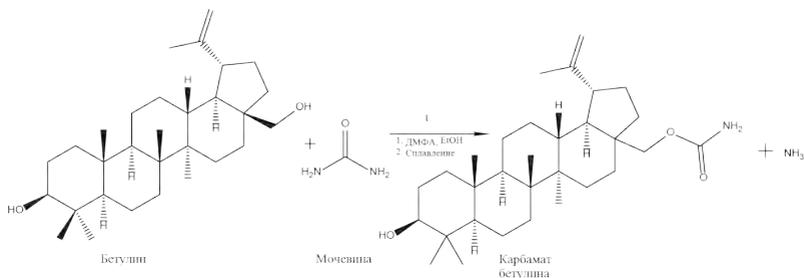
Доступность и биологическая активность бетулина и его производных ставят его в ряд наиболее ценных природных соединений, поэтому, в настоящее время является актуальной задачей разработка различных методов химической и биохимической трансформации бетулина [3–5].

### **Синтез новых азотсодержащих соединений на основе бетулина и мочевины**

Учитывая то обстоятельство, что мочевины выступают превосходными реагентами для разнообразных функционализаций органических субстратов с целью получения новых азотсодержащих соединений [6], главной целью настоящей работы было исследование реакций бетулина с мочевиной, фенилмочевиной и тетраолом.

Так, нами изучено взаимодействие бетулина с мочевиной в ряде растворителей (диметилформамид, этанол) и при сплавлении исходного субстрата с реагентом (реакция 1):

Реакция (1) завершается образованием карбамата бетулина с выходами 55–80%. Оказалось, что целевой продукт лучше образуется при сплавлении, видимо потому, что в диметилформамиде и этаноле про-



### Реакция 1.

текают побочные реакции с участием других функциональных групп бетулина.

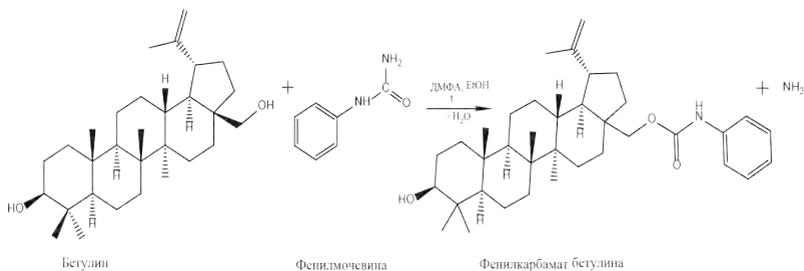
Протекание реакции бетулина с мочевиной по гидроксигруппе в 28 положении бетулина доказано на основе данных ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H спектров. В ИК-спектре карбамата бетулина отсутствует полоса поглощения при 3345 см<sup>-1</sup>, характерная для самого бетулина, и появляются полоса поглощения при 1670 см<sup>-1</sup> (νC=O), относящаяся к валентным колебаниям карбонильной группы и полоса поглощения при 3400 см<sup>-1</sup> (νNH<sub>2</sub>), принадлежащая валентному колебанию амидной группы.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H карбамата бетулина присутствует сигнал в области 5,72 м.д. (δNH<sub>2</sub>), принадлежащий химическому сдвигу аминогруппы карбамоильного остатка.

В спектре ЯМР <sup>13</sup>C, обнаружен сигнал в области 158 м.д., принадлежащий амидной карбонильной группе (δC=O).

Следующим этапом нашей работы было изучение взаимодействия бетулина с фенолмочевиной в разных растворителях (диметилформамид и этанол) (реакция 2).

Мы установили, что в ходе реакции (2) образуется фенолкарбамат бетулина с выходами 57–65%. Наилучшие выходы целевого продукта



### Реакция 2.

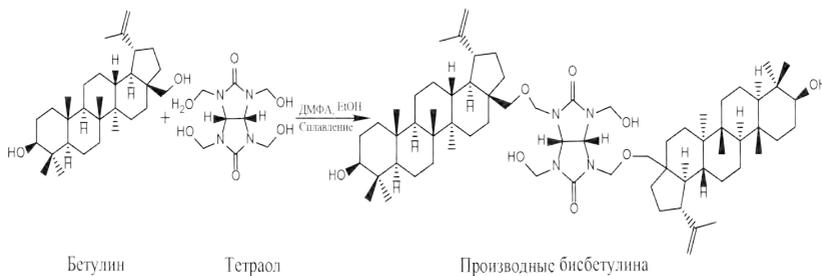
достигаются при использовании этанола в качестве растворителя, что может быть связано с высоким сродством фенолкарбамата бетулина к этанолу.

Реакция бетулина с фенолмочевинной протекает по 28 положению бетулина (спиртовой группе). Это доказано на основании данных ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектров. ИК-спектр фенолкарбамата бетулина в целом идентичен спектру карбамата бетулина. В ИК-спектре фенолкарбамата бетулина имеется полоса поглощения при  $3240\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ), принадлежащая валентному колебанию имидной группы.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  фенолкарбамата бетулина присутствует сигнал в области 6,21 м.д. ( $\delta\text{NH}$ ), принадлежащий химическому сдвигу имидной группе фенолкарбамоильного остатка.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  обнаружен сигнал в области 158 м.д., принадлежащий карбонильной группе имидного остатка ( $\sigma\text{C}=0$ ).

Учитывая полифункциональность тетраола, мы осуществили его конденсацию с бетулином (реакция 3).



### Реакция 3.

Реакция бетулина с тетраолом завершается образованием производного бисбетулина (реакция 3) с выходами 76–90%.

Анализ ИК-спектров образовавшегося производного бисбетулина показал отсутствие сигнала в области  $3400\text{ см}^{-1}$  (28 положение гидроксогруппы) и наличие валентного колебания карбонильной группы в области  $1715\text{ см}^{-1}$  тетраольного фрагмента.

В спектре ПМР бисбетулинового производного найдены сигналы относящиеся к бетулиновому фрагменту (1,2–3,2 м.д.) и тетраольному фрагменту (3,35–4,40 м.д.,  $-\text{CH}_2$  группы и 5,54 м.д.  $-\text{CH}$  группы).

Групповой анализ данных спектра ПМР в сочетании с данными ИК-спектром свидетельствует о наличии одновременно обоих фрагментов в полученном соединении.

Анализ соотношения интегральных сигналов в спектрах ПМР (–СН групп –СН<sub>2</sub> –О групп – тетраольный фрагмент) и (метильных и циклоалифатических групп – бетулиновый фрагмент), показал, что они находятся в соотношении 1 : 2, что говорит в пользу приписанного строения производному бисбетулина.

Очевидно, что изученные реакции не обладают высокой селективностью, что приводит к образованию помимо целевого вещества ряда побочных продуктов. Однако, образование целевого продукта установлено достоверно с использованием современных физико-химических методов анализа (ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия) и определения температуры плавления.

Установлено, что в исследуемых условиях взаимодействие бетулина с мочевиной приводит к образованию соответствующих карбаматов, а реакция с тетраолом завершается образованием бисбетулинового производного.

Синтезированные азотсодержащие производные бетулина представляют значительный интерес для создания на их основе новых биологически активных соединений, что является предметом дальнейших исследований.

Резюмируя результаты исследования, можно отметить, что химическая трансформация бетулина с производными мочевины приводит к образованию новых азотсодержащих производных бетулина – потенциальных носителей биологической активности широкого спектра действия.

### Список литературы

1. Толстикова А.Г. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность / А.Г. Толстикова, О.Б. Флехтер, Э.Э. Шульц, Л.А. Балтина // Химия в интересах устойчивого развития, 2005.– №3.– С.1–30.
2. Левданский В.А. Сульфатирование бетулина хлорсульфоновой кислотой в диоксане и диметилформамиде / В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья, 2013.– №1.– С.107–111.
3. Кузнецова С.А. Выделение бетулина из бересты березы и изучение его физико-химических и фармакологических свойств. / С.А. Кузнецова, Г.П. Скворцова, Ю.Н. Маляр и др. // Химия растительного сырья.– Барнаул, изд-во Алтайского гос-го ун-в-та, 2013.– №2.– С.238.
4. Василенко Ю.К. Фармакологические свойства тритерпеноидов коры березы / Ю.К. Василенко, В.Ф. Семенченко // Экспериментальная и клиническая фармакология, 1993.– №4.– С.53–55.
5. Толстикова И.Г. Терпеноиды ряда лупана – биологическая активность и фармакологические перспективы / И.Г. Толстикова, И.В. Сорокина, Г.А. Толстикова. // Биоорганическая химия, 2006.– Т.32.– №1.– С.42–55.

6. Бакибаев А.А. Новые пути синтеза биологически активных и других азотсодержащих соединений на основе мочевины. Диссертация ... докт.хим.наук. Томск, 2003 г.

---

## **Синтез сложных эфиров салицилового спирта и коричных кислот: агликонов природных фенол гликозидов**

М.А. Ключенко, М.О. Нагорная

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Степанова

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, klyuchenkomaksim@mail.ru*

Гликозиды чрезвычайно распространены как в животном, так и в растительном мире. Кора осины – давно известное народное средство, хорошо зарекомендовавшее себя при целой гамме заболеваний различных органов и систем, как противопаразитарное средство, а также обладающее противовоспалительным действием, антивирусными свойствами, антиоксидантными свойствами [1], противоопухолевой активностью. Эти свойства обусловлены целым множеством биологически активных соединений, входящих в состав коры осины, большую часть из которых составляют фенолгликозиды, производные салицина 1–3 (рис. 1) [3]. Наиболее вероятно основной вклад в биологическую активность фенолгликозидов вносит природа агликона. Агликоны, являющиеся производными сложных эфиров салицилового спирта, содержат остатки различных органических кислот, которые сами по себе проявляют различную фармакологическую активность.

В данной работе нашей задачей являлось получение сложных эфиров салициловых спиртов-агликонов природных фенолгликозидов.

Попытка синтеза этих эфиров из салицилового альдегида не привела к желаемому результату. После защиты фенольного гидроксила, альдегидная группа соединения 12 восстанавливалась до метильной (рис. 2). Подобный процесс полного восстановления альдегидной группы наблюдался японским ученым Минами Нирио [4].

Поэтому, нами была предложена схема синтеза сложных эфиров салицилового спирта (рис. 3) из 2-бромметилфенилацетата 5. Для этого, крезол ацетилировали с получением 2-ацетокситолуола 4 и бромировали в боковую цепь с получением 2-бромометилфенилацета 5 [2]. Из синтезированного соединения 5 провели синтезы некоторых ацетатов сложных эфиров салициловых спиртов путем конденсации с пара-ги-

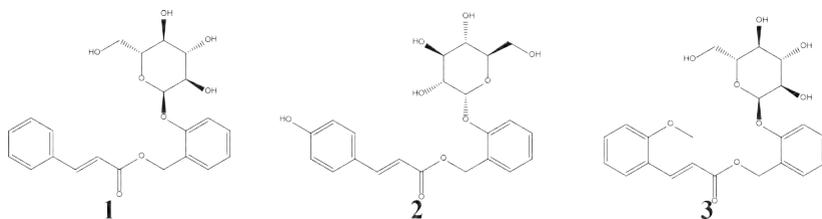


Рис. 1. Природные фенолгликозиды, содержащие вгликонах сложные эфиры салицилового спирта и коричных кислот

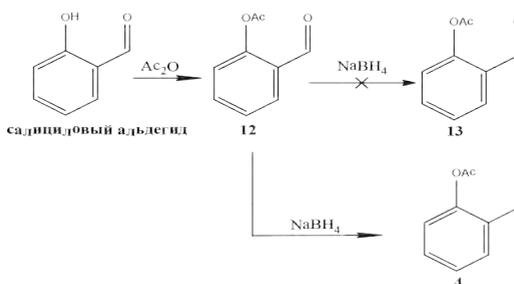


Рис. 2. Схема синтеза ацетата салицилового спирта из салицилового альдегида

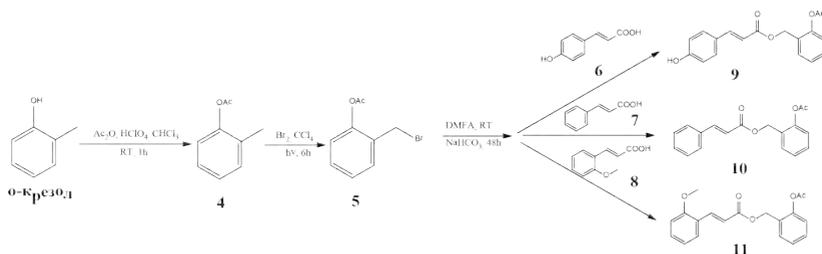


Рис. 3. Схема синтеза ацетатов сложных эфиров

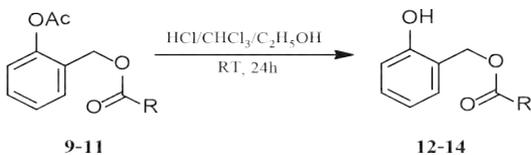


Рис. 4. Схема синтеза ацетатов сложных эфиров

дроксикоричной 6, коричной 7 и орто-мтоксикоричной 8 кислотами.

В полученных сложных эфирах 9–11 селективно гидролизировали ацетильную группу с помощью предложенной нами системы  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CHCl}_3$  (1/1/3) [3] с получением сложных эфиров салициловых спиртов 12–14 (рис. 4). Для мониторинга реакции использовали метод ВЭЖХ.

Таким образом, в данной работе впервые направленным химическим синтезом были получены сложные эфиры салицилового спирта и коричных кислот: 2-гидроксibenзил парагидроксицинамат 12, 2-гидроксibenзил циннамат 13 и 2-гидроксibenзил ортометоксицинамат 14.

### Список литературы

1. Pearl I.A, Darling S.F.J. Org. Chem., 1959.– 24(6).– 731.
2. Loukiala S., Ratilainen J., et.al. Acta Chem. Scand., 1997.– 51.– 1162.
3. Stepanova, E.V., Belyanin, M.L., Filimonov, V.D. Carbohydr. Res., 2014.– 388.– 105.
4. Minami N., Kijima S., H. Chem. Pharm. Bull., 1953.– 27(3).– 816.

---

## Синтез и флуоресцентные свойства 1-( $\omega$ -азидоалкил)-4,9-диоксонафто[2,3-d]триазол-2-оксидов

Ю.А. Корнева, А.С. Кузнецова, М.В. Драгунова, Ю.Г. Халявина  
Научные руководители – д.х.н., профессор Л.М. Горностаев;  
к.х.н. С.В. Васильева

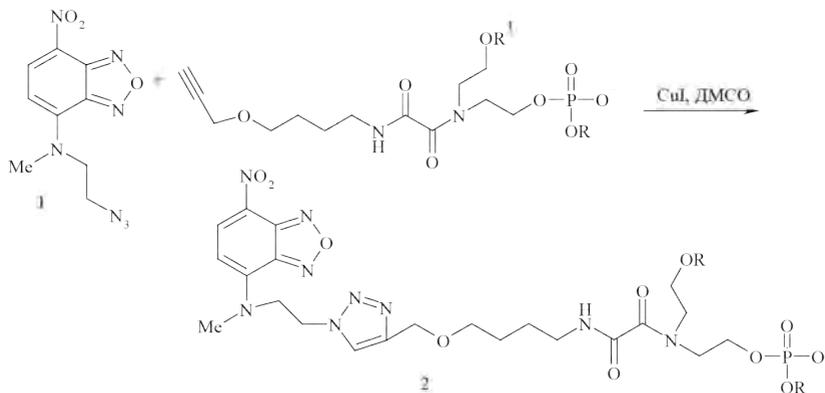
*Красноярский государственный педагогический университет  
им. В.П. Астафьева*

660060, Россия, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой, 89, [gornostaev@kspu.ru](mailto:gornostaev@kspu.ru)

В последнее время для связывания флуоресцентных красителей с различными биохимическими объектами широко применяется реакция 1,3-диполярного азид-алкинового циклоприсоединения («клик»-реакция) [1]. Введение люминесцентных соединений, содержащих линкерную азидогруппу с использованием «клик»-реакции позволяет с высоким выходом синтезировать вещества, перспективные для практического применения.

Ранее было показано, что N-(2-азидоэтил)-N-метил-7-нитро-2,1,3-бензоксадиазол-4-амин может быть использован в качестве флуоресцентной метки олигонуклеотидов [2].

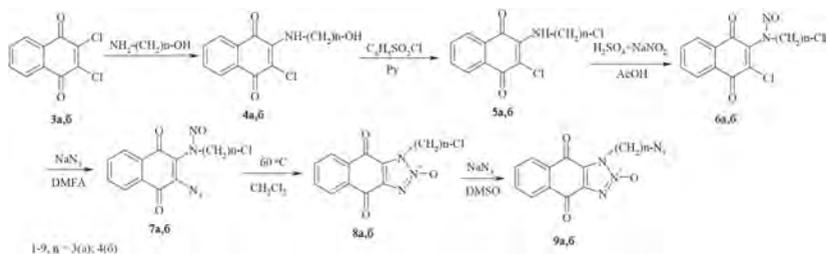
Также из литературных источников известно, что некоторые нафтотриазолоксиды обладают биологической активностью [3]. В связи с этим особый интерес представляют нафтотриазолоксиды, содержащие



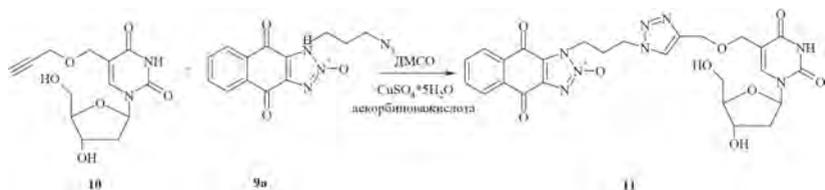
R = олигонуклеотид, R<sup>1</sup> = олигонуклеотид или H

линкерную азидогруппу, так как они могут быть использованы в качестве люминесцентных меток, а также исследованы на предмет их биологической активности.

Нами был разработан способ получения 1-(ω-азидоалкил)-4,9-диоксоафто[2,3-d]триазол-2-оксидов (9а,б) по следующей схеме:



Полученное соединение 9а с помощью «клик»-реакции было введено в 5-пропаргилдоксиметилдезоксирин (10).



Для исходного соединения 9а и полученного на его основе нуклеозида 11 были записаны спектры флуоресценции, максимумы эмиссии соединений 9а и 11 совпадают и составляют 500 нм. Эмиссия в длинноволновой области позволяет рассматривать полученный нуклеозид в качестве люминесцентной метки олигонуклеотидов.

### Список литературы

1. Amblard F., Cho J.H., Schinazi R.F. // Chem. Rev., 2009.– Vol.109.– P.4207–4220.
2. Kupryushkin M.S., Konevets D.A., Vasilyeva S.V., et. al. // Nucleos., Nucleot., Nucl. Acids., 2013.– Vol.32.– P.306–319.
3. Pat. №WO 2009/023558 A1 (US) / Wu J.J-q., Wang, L.

---

## Вибромагнитная экстракция гумусовых кислот из сапропелей и анализ входящих в их состав карбоновых кислот методом ГХ-МС

В.А. Коршиков

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Л. Рыжова

*Томский государственный университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, v.a.korshikov@gmail.com*

Сапрпель считается третьим по значимости, после угля и торфа, источником гумусовых веществ. Однако сапрпели от торфа и угля отличает гораздо более высокое содержание минеральных примесей и существенное разнообразие по химическому составу, что требует более сложных технологий его переработки. В настоящее время сапрпель используется в основном в сельском хозяйстве и для грязелечения в санаторно-курортных условиях, практически исключая его другие возможные направления, например, получение из него экстрактов специального назначения, пригодных для использования в косметологии и медицине. Данное исследование ставит своей целью показать, что при использовании интенсивных методов переработки из данного сырья возможно получать продукты с повышенным содержанием биологически активных веществ.

В качестве интенсивного метода переработки был применен метод вибромагнитной экстракции [1]; в качестве параметра, позволяющего оценить степень интенсивности обработки, было выбрано количество выделяемых в ходе экстракции гумусовых кислот. Также из фракции гиматомелановых кислот был извлечен комплекс карбоновых кислот, состав которого был определен методом ГХ-МС.

В качестве сырья использовался сапрпель оз. Карасеовое (Томская область). В качестве экстрагента использовался 0,1 н водный раствор КОН. Экстракция проводилась двумя способами: на механическом встряхивателе и на опытно-промышленном аппарате МФВМР. Соотношение сырье – экстрагент 1 : 3. Было установлено, что при времени обработки от 120 минут и более не происходит значительного увеличения выхода гумусовых веществ. Выделенные гумусовые кислоты были разделены на фракции по стандартной методике [2, 3] и идентифицированы. Выход гуминовых, гиматомелановых кислот и фульвокислот определялся гравиметрически после выделения из экстракта. Регистрацию ИК-спектров гуминовых кислот проводили с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре «Nicolette 3700» в интервале значений от 500 до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Отнесение полос осуществляли в соответствии с литературными данными.

В составе спиртового экстракта, т.е. фракции гиматомелановых кислот, были определены свободные карбоновые кислоты. Для проведения качественной оценки и количественного определения карбоновых кислот в экстрактах, полученных при различных условиях, жирные кислоты переводились в метиловые эфиры по стандартной методике [4]. Наиболее значимыми компонентами из числа обнаруженных карбоновых кислот являются пальмитиновая, олеиновая, линолевая, стеариновая кислоты. Особое значение имеет линолевая кислота, которая входит в число незаменимых жирных кислот, а также проявляет антиоксидантную активность.

Вибромагнитная экстракция демонстрирует повышенную эффективность по сравнению с обычными методиками экстракции: выход гиматомелановых кислот возрос в 2,6 раз, выход фульвокислот – в 1,8 раз, выход гуминовых кислот – в 1,1 раз.

По результатам хроматомасс-спектрометрического анализа было установлено, что благодаря применению вибромагнитного воздействия в процессе выделения гумусовых соединений был получен экстракт, содержащий большой ассортимент карбоновых кислот (9 соединений), а их количественное содержание в экстракте, полученном с помощью вибромагнитной обработки, повышено в 4,5 раза ( $261,09 \text{ мкг/г}_{\text{а.с.с}}$ ).

Таким образом, вибромагнитная экстракция успешно применена в качестве интенсивной технологии выделения гумусовых веществ, а получаемые экстракты являются перспективными для дальнейшего исследования и применения в различных областях, в т.ч. медицине.

### Список литературы

1. Многофункциональное устройство для переработки природного органического сырья в жидкой среде : патент 97363 Рос. Федерация / К.А. Дычко, Г.Л. Рыжова, В.А. Данекер, С.В. Рикконен, В.Н. Воронин, М.А. Тонина; патентообладатель Томский гос. ун-т.– №2010105323/22; заявл. 15.02.2010; опубл. 10.09.2010, Бюл. №25.
2. Комиссаров И.Д., Виленский И.И., Федченко О.И. // Гуминовые препараты. Тр.Тюменского сельхоз ин-та, 1971.– Т.14.– С.10–33.
3. Максимов О.Б., Швец Т.В. // Химия твердого топлива, 1968.– №5.– С.44–51.
4. ГОСТ Р 51486-99 Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот.

---

### Синтез метил 6-ди(пиридин-2-илметил) гексаноата как прекурсора для создания центров хелатирования металлов

Е.В. Кулибаба<sup>1</sup>, М.С. Ларькина<sup>2</sup>

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, katerina.kulibaba@mail.ru

<sup>2</sup>Сибирский государственный медицинский университет

634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2

Злокачественные новообразования (ЗНО) являются по статистике одной из главных причин смертности и потери трудоспособности населения России.

Уровень диагностики и лечения ЗНО остается «слабым местом» отечественного здравоохранения. Опыт мировой практики свидетельствует о том, что использование методов ядерной медицины с применением радионуклидов позволяет решить эту проблему.

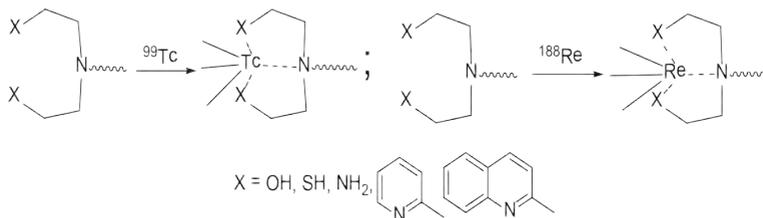
Создание радиофармпрепаратов (РФП) для радиодиагностики и радиотерапии включает в себя получение радионуклида и химического соединения (молекулы-носителя), определяющего главным образом распределение его в организме.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по созданию новых РФП на основе комплексов <sup>99m</sup>Tc, <sup>188</sup>Re с различными лигандами. Зарубежные аналоги практически недоступны для радиологических клиник России из-за высокой стоимости и невозможности своевременной доставки из-за рубежа в российские клиники из-за короткого периода полураспада изотопа <sup>99m</sup>Tc (около 6 ч).

Главным в разработке синтеза таких радиофармпрепаратов – это

введение в структуры их прекурсоров лиганд с высокой хелатирующей способностью для прочного связывания  $^{99m}\text{Tc}$  или  $^{188}\text{Re}$ .

Примеры возможных комплексов приведены ниже (рисунок)



**Рис. 1.** Центры для связывания технеция и рения

В качестве прекурсоров для РФП широкое применение нашли аминокислоты, аминокальдегиды, ω-производные кислот [1–3].

Мы предлагаем в качестве получения центров для связывания металлов использовать ω-производные карбоновых кислот.

Для синтеза метил 6-иодгексаноата использовали простой, экологически безопасный способ получения, заключающийся в расщеплении циклогексанона под действием пероксида водорода в присутствии катализатора меди (I) хлорида. Данный способ получения защищен патентом РФ [4]. Полученный эфир в дальнейшем применяли для синтеза метил 6-ди(пиридин-2-илметил)гексаноата. Проанализировав существующие подходы, нами была предложена методика синтеза данного эфира из метил 6-иодгексаноата и ди-2-пиколиламин в присутствии триэтиламина. В качестве растворителя был выбран изопропиловый спирт. Для повышения выхода целевого продукта синтез необходимо проводить при нагревании до 50 °С в течение 24 часов с последующей очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле. Выход продукта составил 89%.

Таким образом, нами оптимизирована простая методика синтеза на основе циклогексанона метил 6-((дипиридин-2-ил)метил)гексаноата, который может образовывать прочные комплексы с металлами. Полученный эфир в дальнейшем будет использован как прекурсор для ацилирования различных биологически активных соединений, представляющих интерес в качестве новых РФП в ядерной медицине.

### Список литературы

1. Zeng H., Zhao L., Hu S., Liu Y., Yu H., Chen N., Zhang H. // Synthesis, characterization and biodistribution of new fatty acids conjugates bearing N,N,N-

- donors incorporated [ $^{99m}\text{Tc}/\text{Re}(\text{CO})_3$ ] $^+$ . Dalton Trans., 2013.– 42.– 2894–2901.
2. Femia F.J., Maresca K.P., Hillier S.M., Zimmerman C.N., Joyal J.L., Barrett J.A. // Synthesis and Evaluation of a Series of  $^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3$  Lisinopril Complexes for In Vivo Imaging of Angiotensin-Converting Enzyme Expression. J Nucl Med., 2008.– 49: 970–977.
  3. Omer Aras, Vasken Dilsizian, William C. Eckelman, and John W. Babich L. Wei, Babich J., Eckelman W.C., Zubieta J. // Rhenium Tricarbonyl Core Complexes of Thymidine and Uridine Derivatives. Inorganic Chemistry, 2005.– Vol.44.
  4. Юсубов М.С., Жданкин В.В., Ларькина М.С., Дрыгунова Л.А.. Способ получения  $\omega$ -иодалифатических карбоновых кислот и их эфиров. Патент №2494087 от 27.09.2013.

## Получение и исследование химических свойств карбазолдiazоний трифлатов

А.С. Лекерова

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Д. Филимонов

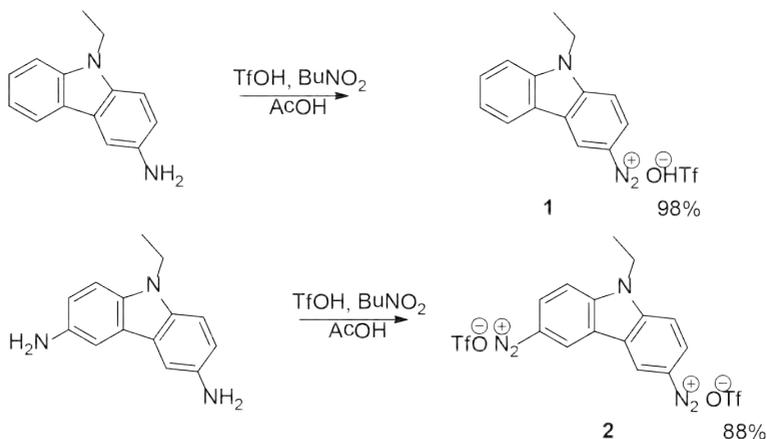
*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, пр. Ленина, 30, lekerova.aydana@gmail.com*

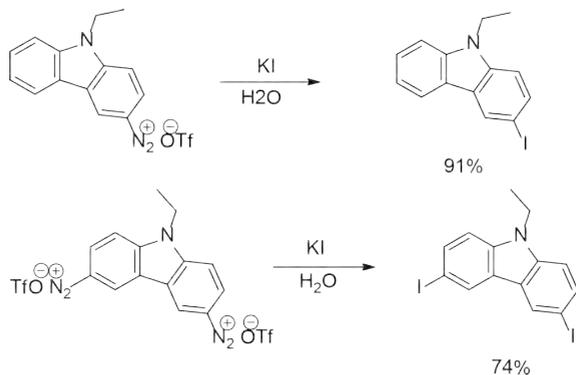
Известно, что производные карбазола, благодаря своей высокоэффективной фотолюминесценции и высокому выходу электролюминесценции применяются в качестве органических электролюминофоров, для производства наиболее современных OLED дисплеев и солнечных батарей [1]. Известно, также что производные карбазола обладают биологической активностью, к примеру синтетические гидроксикарбазолы обладают противоопухолевой активностью [2].

Целью работы является получение и исследование ранее неизвестных 9-этилкарбазолдiazоний трифлатов (1,2). Эти соединения получены из 9-этилкарбазола нитрованием, дальнейшим восстановлением и путем диазотирования 3-амино- и 3,6-диамино-9-этилкарбазолов.

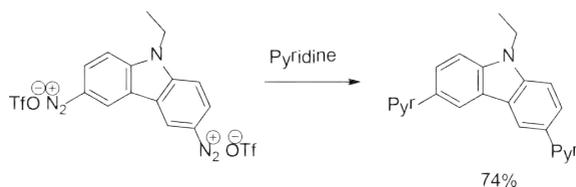
Строение соединений 1,2 было доказано методами ИК и ЯМР спектроскопии. В спектре ИК полосы поглощения в областях 2250–2282  $\text{cm}^{-1}$  доказывает наличие diaзониевой группы. Найдено хорошее согласие экспериментальных параметров спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и вычисленных методом ВЗЛУр/6-311G\*. Термическая стабильность соединения 2 была исследована ДТА/ТГА – температура разложения 147 °С, энергия разложения 502,6 Дж/г. Эти данные говорят о том, что данная diaзониевая соль не является взрывоопасной. Важно отметить, что соли хорошо растворимы в воде, а также в органических растворителях: ацетон, диметилсульфоксид.



Определены некоторые химические свойства солей 1,2. Показано, что диазониевые группы легко замещаются на иод действием KI в воде при 70 °С. При этом показано, что помимо иодирования происходит частичное восстановление диазониевых солей 1,2.



Кроме того, соль 2 взаимодействует с пиридином при 70 °С, образуя 3,6-дипиридил-9-этилкарбазол с выходом 77%. Метод ГХ-МС показал, что карбазолирование пиридина в этих условиях проходит по двум по-



ложениям пиридина.

Таким образом, впервые получены 9-этилкарбазолдiazоний трифлаты, исследованы их термическая стабильность, а также химические свойства.

### Список литературы

1. Usluer O., Demic S., Kus M., Ozel F., Sariciftci N.S. // J. Luminescence, 2014.– 146.– 6–10.
2. Compain-Batissou M., Latreche D., Gentili J., Walchshofer N., Bouaziz Z. // Chem. Pharm. Bull., 2004.– 52.– 1114–1116.

---

## Исследование нативных и модифицированных гуминовых кислот торфа методом ИК-спектроскопии

А.С. Луценко<sup>1</sup>, М.В. Зыкова<sup>2</sup>, С.В. Кривошеков<sup>1,2</sup>  
Научный руководитель – д.б.н., профессор Р.Р. Ахмеджанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, chrom@tpu.ru

<sup>2</sup>Сибирский государственный медицинский университет  
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, gvm2@rambler.ru

Объектом исследования являлись нативные и модифицированные гуминовые кислоты (ГК) низинного древесного торфа месторождения «Таган» Томской области. Нативные ГК (НГК) извлекали 0,1 М раствором NaOH без нагревания, осаждали из экстракта 10% раствором HCl, отмывали водой до нейтральной реакции и высушивали при комнатной температуре [1]. Модификацию ГК проводили тремя способами: а) восстановлением ГК водородом в момент выделения в кислой среде (КГК); б) восстановлением ГК водородом в момент выделения в щелочной среде (ОГК); в) восстановлением ГК боргидридом натрия, при этом, в ходе реакции образовалась растворимая (БГН\_ГК\_Ф1) и нерастворимая (БГН\_ГК\_Ф2) фракции. Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье – спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», г. Санкт-Петербург). Анализ образцов проводили по методу прессования с KBr в соотношении (1 : 20), в интервале значений частоты от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>, с использованием программного обеспечения Aspek 1.2.0.0.

Для сравнительной ИК-спектральной характеристики различных образцов ГК выбран метод оценки отношений оптических плотностей полос поглощения (ОППП) при различных волновых числах [2], в частности: 3375 см<sup>-1</sup> – валентные колебания связи О-Н гидроксильных групп, 2925 см<sup>-1</sup> – валентные колебания алифатических фрагментов

структуры,  $1720\text{ см}^{-1}$  – валентные  $\text{C}=\text{O}$  колебания карбонильных групп,  $1640\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания ароматических фрагментов структуры. Эти полосы поглощения более стабильны, т.к. практически не подвержены взаимному влиянию деформационных и валентных колебаний, которые могут приводить к появлению новых полос поглощения.

О наличии восстановленных связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{C}$  в модифицированных образцах ГК (МГК), могут свидетельствовать отношения  $A_{\text{C}=\text{O}1710}/A_{\text{Салк.}2925}$  и  $A_{\text{C}=\text{C}1640}/A_{\text{Салк.}2925}$ . Увеличение отношений может происходить за счет увеличения количества новых связей  $\text{C}-\text{H}$  и, следовательно, увеличения оптической плотности в знаменателе, а также за счет уменьшения количества связей  $\text{C}=\text{O}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) в числителе.

Абсолютная величина разности отношений ОППП нативных и модифицированных ГК пропорциональна количеству восстановленных связей (кроме  $A_{\text{C}=\text{O}1710}/A_{\text{C}=\text{C}1640}$ ).

$$|\Delta A| = A(\text{НГК}) - A(\text{МГК})$$

Разность отношений ОППП для образцов ОГК, КГК, БГН\_ГК\_Ф1, БГН\_ГК\_Ф2 равна 0,05; 0,08; 0,02; 0,50 (табл. 1) (для отношения  $A_{\text{C}=\text{O}1710}/A_{\text{Салк.}2925}$ ) и 0,04; -0,03; 0,10; 0,34 (для отношения  $A_{\text{C}=\text{C}1640}/A_{\text{Салк.}2925}$ ) соответственно. Разность для образцов ОГК, КГК, БГН\_ГК\_Ф1 находится в пределах погрешности. Вне погрешности лежат значения 0,50 и 0,34 для образца БГН\_ГК\_Ф2.

**Таблица 1.** Отношения ОППП при разных длинах волн в нативных и модифицированных ГК

Отношение оптических плотностей	НГК	КГК	ОГК	БГН_ГК_Ф1	БГН_ГК_Ф2
$A_{\text{C}=\text{O}1710}/A_{\text{C}=\text{C}1640}$	0,92	0,88	1,02	1,00	0,78
$A_{\text{Салк.}2925}/A_{\text{C}=\text{C}1640}$	0,63	0,71	0,87	0,76	1,00
$A_{\text{O}-\text{H}3375}/A_{\text{C}=\text{C}1640}$	0,68	0,78	0,81	0,87	1,06
$A_{\text{C}=\text{C}1640}/A_{\text{Салк.}2925}$	1,63	1,41	1,15	1,31	1,00
$A_{\text{C}=\text{O}1710}/A_{\text{Салк.}2925}$	1,50	1,24	1,17	1,32	0,79

Разности ОППП образцов модифицированных ГК: ОГК, КГК, БГН\_ГК\_Ф1, БГН\_ГК\_Ф2 в соотношении  $A_{\text{C}=\text{O}1710}/A_{\text{C}=\text{C}1640}$  равны 0,01, 0,08, -0,05, 0,17 соответственно. Разность ОППП для образцов ОГК, КГК, БГН\_ГК\_Ф1 находится в пределах погрешности. Для образца БГН\_ГК\_Ф2 отношения ОППП значительно уменьшились, т.к. из пер-

вого предположения связей  $C=O$  восстановилось больше, чем  $C=C$ , а разность оптических плотностей больше погрешности.

Разность отношений ОППП  $A_{\text{Салк.2925}}/A_{\text{C=C1640}}$  равна  $-0,03; 0,01; -0,05; -0,23$  и  $A_{\text{O-H3375}}/A_{\text{C=C1640}}$  равна  $-0,13; 0,02; -0,07; -0,19$  (для ОГК, КГК, БГН\_ГК\_Ф1, БГН\_ГК\_Ф2 соответственно). Вне погрешности лежат значения для образца БГН\_ГК\_Ф2.

Таким образом, из сравнения спектральных характеристик модифицированных и нативных ГК можно сделать вывод, что процессы восстановления прошли во фракции БГН\_ГК\_Ф2, о чем свидетельствует значительное изменение значений  $\Delta A$  для образца.

### Список литературы

1. Зыкова М.В., Белоусов М.В., Гурьев А.М., Ахмеджанов Р.Р., Юсубов М.С. // Химико-фармацевтический журнал, 2013.– Т.47.– №12.– С.53–56.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. Пер. с англ.– М.: Мир, 1976.– 542 с.

### Новые синтоны потенциальных неопиатных анальгетиков и антагонистов опиатов

А.Е. Малмакова<sup>1</sup>, А.Ж. Исмагулова<sup>2</sup>, М.А. Дюсенгалиева<sup>2</sup>,  
А.А. Хайырмуллина<sup>2</sup>

Научный руководитель – д.х.н., профессор, в.н.с. Т.К. Искакова

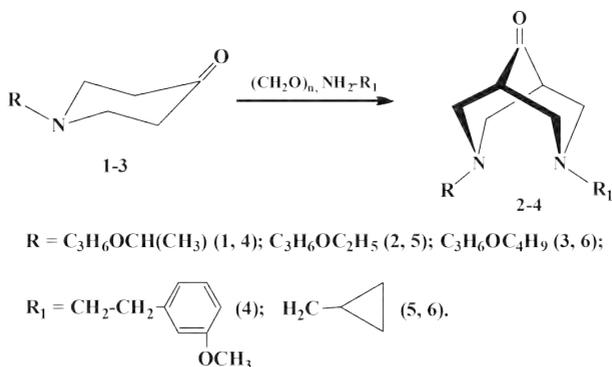
<sup>1</sup>АО Институт химических наук им. А.Б. Бектурова  
050010, Казахстан, Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, [malmakova@mail.ru](mailto:malmakova@mail.ru)

<sup>2</sup>Казахстанско-Британский технический университет  
050000, Казахстан, Алматы, ул. Толе би, 59

Поскольку наркомания является серьезной проблемой здравоохранения различных стран, в том числе и Казахстана, а в передозировке наркотиков заключается главная причина гибели наркоманов, создание высокоэффективных отечественных ненаркотических анальгетиков и антагонистов опиатов является актуальной проблемой. В связи с этим особый интерес представляет комплекс включения гидрохлорида О-бензоилоксиима 3-(2-этоксиэтил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабипицикло[3.3.1]но-нан-9-она с  $\beta$ -циклодекстрином, который, как показали фармакологические испытания, является умеренно токсичным неопиатным анальгетиком с жаропонижающим и противовоспалительным действием без отчетливого ulcerогенного эффекта [1, 2]. Кроме того, введение в биспидиновую систему циклопропилметильного фрагмента согласно теории Духовича [3] будет препятствовать связыванию веще-

ства с анионным участком опиоидного рецептора по аналогии с действием применяемого в медицине антагониста опиатов налтрексона.

Построение заданных бициклических систем было осуществлено взаимодействием N-замещенных пиперидинов-4 1–3 с параформом и соответствующими первичными аминами по реакции одновременной конденсации Манниха:



3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оны 4–6 синтезированы с выходами 50–70%. Выделение продуктов конденсации в индивидуальном виде производилась с помощью колоночной хроматографией на окиси алюминия.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  бициклических кетонов самый слабый сигнал при 215 м.д., проявляющийся в виде синглета, принадлежит атому углерода карбонильной группы. Дублетные сигналы  $\text{C}_{1,5}$  в области 46–47 м.д. и триплетные сигналы  $\text{C}_{2,4}$  и  $\text{C}_{6,8}$  при 58–59 м.д., а также сигналы атомов углерода заместителей при атомах азота свидетельствуют об образовании бициклического продукта.

Для определения структурных особенностей полученных биспидинов 4–6 – синтонов новых потенциальных неопиатных анальгетиков и антагонистов опиатов, использована одномерная и двумерная ЯМР спектроскопия.

Сигналы аксиальных протонов при  $\text{C}_{2,4}$  и  $\text{C}_{6,8}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  представляют собой дублеты дублетов в области (2,74–2,96 м.д.) с геминальными константами ~11 Гц и вицинальными 4,0–6,0 Гц, обусловленными одним сильным (геминальным) и одним аксиально-экваториальным взаимодействием. Сигналы экваториальных протонов при  $\text{C}_{2,4}$  и  $\text{C}_{6,8}$  находятся в слабый области спектра 3,0–3,1 м.д. и проявляются

в виде дублета дублетов с  $J^2 = 11$  Гц;  $J^3 = 2-3$  Гц. Указанные константы спин-спиновых взаимодействий ангулярных протонов биспидиновой системы с соседними возможны только лишь при «кресло-кресло» конформации обоих пиперидиновых циклов.

Таким образом, разработаны новые синтоны потенциальных неопиатных анальгетиков и антагонистов опиатов и установлено, что синтезированные 3,7-дизамещенные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оны имеют термодинамически более выгодные конформации с «кресло-кресло» сочленением пиперидиновых колец.

### Список литературы

1. Моисеева Л.М., Лукьянова М.С., Колтунова А.А., Воронина Е.И. // Тр. между. науч. конф. «Химия и применение природных и синтетических биологически активных соединений». – Алматы, 2004. – С.430–433.
2. Предпат. №17643 KZ. 2006.
3. Предпат. №11198 KZ. 2002.
4. Горбатова Е.Н., Дарховский М.Б., Духович Ф.С. Молекулярное узнавание: фармакологические аспекты. – М.: Медицина, 2004. – 224 с.

---

## Разработка метода иммобилизации пептидов на поверхности наночастиц оксида железа (III)

Е.А. Осипенко

Научные руководители – д.х.н. В.Д. Филимонов; к.б.н. А.Г. Першина;  
к.х.н. А.М. Дёмин

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, osipenkoea90@mail.ru*

На сегодняшний день ранняя диагностика социально-значимых заболеваний является приоритетным направлением научных разработок. Современным эффективным диагностическим методом является магнитно-резонансная томография (МРТ) с введением контрастного вещества, которая позволяет оценивать структуры практически всех тканей и дает полноценную детальную картину исследуемой области тела. Суперпарамагнитные наночастицы железа представляют собой эффективные МРТ-контрасты и проявляют более низкую токсичность по сравнению с широко используемыми контрастами на основе гадолиния. Это обуславливает перспективность использования МРТ-контрастов на основе наночастиц оксида железа(III) для специфичного выявления патологических процессов методом МРТ. Нацеливание наночастиц векторными пептидами позволяет значительно повысить

специфичность диагностики патологического процесса методом МРТ. Однако, процесс иммобилизации пептидов на поверхности магнитных наночастиц (МНЧ) сопряжен с риском протекания побочных процессов. Цель работы состояла в разработке метода иммобилизации пептидов на примере триглицина Gly-Gly-Gly на поверхности МНЧ и оценке протекания побочных процессов в ходе данной реакции.

В работе были использованы МНЧ, синтезированные методом осаждения из растворов солей  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  (с диаметром до 20 нм по данным ПЭМ и удельной намагниченностью 75–80 Гс  $\text{см}^3/\text{г}$ ). МНЧ были функционализированы N-(фосфонометил)иминодиуксусной кислотой (PMIDA) для формирования на их поверхности карбоксильных групп (МНЧ-PMIDA-COOH).

На первом этапе проводили модельные реакции поликонденсации молекул пептида в присутствии водорастворимого карбодимида EDC (1-этил-3-(3-диметиламинопропил) карбодимид). Поликонденсацию Gly-Gly-Gly проводили в водной среде, при использовании эквимольного количества EDC. Через сутки реакционную массу упаривали досуха, полученный маслянистый продукт анализировали методом масс-спектрометрии (MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics (Германия), оснащённым электроспрей источником ионизации) диапазон сканирования образцов – 50–900  $m/z$ . В заданном диапазоне сканирования обнаружены следующие продукты реакции: небольшое количество исходного пептида, пептиды, содержащие 2, 3, 4 остатков Gly-Gly-Gly, их O-ацильные производные мочевины (образованные в результате присоединения EDC к карбоксильной группе Gly-Gly-Gly) и дизамещённую мочевины.

На втором этапе проводили иммобилизацию Gly-Gly-Gly на МНЧ-PMIDA-COOH. EDC аналогично брали в эквимольном количестве в водной среде. Для оптимизации условий синтеза добавление Gly-Gly-Gly проводили через 30 мин после добавления EDC к суспензии наночастиц. В реакционной массе продуктов поликонденсации пептида методом масс-спектрометрии не выявлено ((Gly-Gly-Gly)<sub>2</sub> – в следовых количествах). В масс-спектрах основными молекулярными ионами являлись ионы, соответствующие только дизамещённой мочеvine и её осколочным ионам. Непрореагировавший пептид Gly-Gly-Gly присутствовал в масс-спектрах в незначительных количествах.

Иммобилизация пептида подтверждена данными ИК-спектроскопии. В спектрах НПВО модифицированных МНЧ-PMIDA-Gly-Gly-Gly наблюдались полосы поглощения при 1628, 1522, 1400  $\text{см}^{-1}$  (CO–NH), 2919, 2846  $\text{см}^{-1}$  (C–H) и 450  $\text{см}^{-1}$  (Fe–O).

В результате проведенных экспериментов, нами предложен метод иммобилизации пептидов на поверхности МНЧ на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Показано, что в ходе реакций иммобилизации в исследованных условиях побочных процессов не протекает. Данный метод позволяет повысить выход целевого продукта, и может быть использован для эффективной иммобилизации любого пептида на поверхности магнитных наночастиц, функционализированных РМДА.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проекты №12-П-234-2003 и 12-П-3-1030), Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-03-00146-а), а также в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ 5505.2012.3).

---

### **Au–Ag/TiO<sub>2</sub> катализаторы «зеленого» селективного окисления спиртов**

Е.Г. Пакриева<sup>1</sup>, Е.Н. Колобова<sup>1</sup>, Ю.С. Котолевич<sup>2</sup>,  
Н.Е. Богданчикова<sup>2</sup>, М.Н. Farias<sup>2</sup>, V. Cortés Corberán<sup>3</sup>  
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

<sup>1</sup>Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, epakrieva@mail.ru

<sup>2</sup>Центр нанонауки и нанотехнологий  
Национальный автономный университет Мексики  
22800, Мексика, Энсенада

<sup>3</sup>Институт катализа и нефтехимии  
Испанский совет по научным исследованиям  
28049, Испания, Мадрид

Селективное окисление жирных спиртов, которые в больших количествах присутствуют в отходах лесного и сельского хозяйства, а также бумажной промышленности, позволит использовать их в качестве нового ресурса для получения нужных альдегидов, кетонов, эфиров и жирные кислот, которые являются ценными промежуточными продуктами для тонкой химической, фармацевтической и агрохимической промышленности.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования катализаторов на основе наночастиц золота [1]. Главной проблемой данных каталитических систем является их быстрая дезактивация (в основном за счет агрегации наночастиц золота), как в процессе работы, так и при хранении. Одним из способов предотвращения дезактивации катализаторов на основе золота является добавление второго металла. Биме-

таллические системы Au–Ag проявляют уникальные свойства с точки зрения стабильности и активности.

Целью данной работы является разработка биметаллических гетерогенных катализаторов на основе Au–Ag для процесса жидкофазного селективного окисления 1-октанола. Исследование влияния модифицирующих добавок с электронно-донорными (La, Mg) и электронно-акцепторными (Fe, Ce) свойствами на электронные и структурные свойства биметаллических катализаторов Au–Ag/TiO<sub>2</sub>.

Объектами исследования были выбраны следующие каталитические системы: Au–Ag/TiO<sub>2</sub>, Au–Ag/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, Au–Ag/MgO/TiO<sub>2</sub>, Au–Ag/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> и Au–Ag/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Катализаторы были охарактеризованы набором современных физико-химических методов исследования: измерение удельной поверхности методом БЭТ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР). Каталитический эксперимент проводили при T=80 °C и атмосферном давлении с использованием 0,1 М раствора 1-октанола в н-гептане без добавления оснований, молярное соотношение 1-октанола/металл=100, скорость подачи O<sub>2</sub> 30 мл/мин.

Результаты измерения удельной поверхности показали, что ее величина уменьшается после модифицирования поверхности носителя на 20% для La, Ce, Fe и на 50% для Mg. Нанесение активного компонента Au–Ag не повлияло на изменение удельной поверхности, за исключением немодифицированного оксида титана. Данные ПЭМ ВР исследований показали, что все нанесенные частицы имеют биметаллическую природу со средним размером для немодифицированного и модифицированного La, Mg, Ce и Fe оксида титана 4, 3, 7, 6 и 4 нм, соответственно. Результаты РФЭС не показали каких-либо изменений в структуре оксида титана после модификации. Для всех изучаемых образцов энергия связи золота равна E<sub>св</sub>(Au 4d<sub>7/2</sub>)=83,4 эВ, что соответствует частично окисленному золоту. Энергия связи серебра 3d<sub>5/2</sub> зависит от природы модификатора. Из спектров модификаторов видно, что E<sub>св</sub>(La 3d<sub>5/2</sub>)=835,0 эВ эта величина соответствует оксиду лантана La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, E<sub>св</sub>(Mg 2p)=51,2 эВ, E<sub>св</sub>(Fe 2p)=711,7 эВ и E<sub>св</sub>(Ce 3D<sub>5/2</sub>)=882,0 эВ данные энергии связи характерны для оксидов с пониженным содержанием кислорода.

По результатам каталитического эксперимента было обнаружено, что немодифицированный образец катализатора обладает средней активностью в процессе окисления 1-октанола (5,7% конверсии при 80% селективности по альдегиду). Модификация носителя переходными ме-

таллами с электронно-донорными свойствами (La, Mg) привела к увеличению активности до 11,4% и 7,1%, соответственно, в то время как добавление металлов с электронно-акцепторными свойствами привело к падению активности до 3,7% и 2%, соответственно.

Au–Ag/TiO<sub>2</sub> катализатор показал достаточно низкую активность в процессе жидкофазного окисления 1-октанола. Однако, активность Au–Ag катализаторов может быть значительно увеличена путем модифицирования носителя, что позволяет влиять на структурные и электронные свойства нанесенных биметаллических Au–Ag катализаторов. На основе каталитических и спектроскопических данных можно сделать вывод о том, что частично окисленные Au–Ag наночастицы вероятно выступают в качестве активных центров в биметаллических катализаторах в изучаемом процессе, а модификаторы с электронно-донорными свойствами (La и Mg) стабилизируют эти активные центры.

### Список литературы

1. Cortés Corberan V., Gómes-Avilés A., Martínez-González S., Ivanova S., Domínguez M.I., González-Pérez M.E. // *Catalysis Today*, 2014.– Vol.238.– P.49–53.

---

## Получение моноацилпроизводных пирокатехового и резорцилового альдегидов методом Даффа

Д.В. Полтавец

Научный руководитель – ассистент Е.В. Степанова

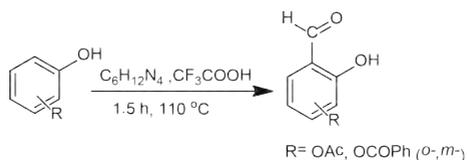
*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, poltdash@tpu.ru*

Широкое использование растительных экстрактов в медицине приводит к тщательному изучению и анализу состава сырья с целью выявления действующих веществ, определению индивидуальных свойств веществ и поиска путей их полного синтеза. Фенольные гликозиды, как вторичные метаболиты растений семейств *Salicaceae* (Ивовые), *Symplocaceae* (Симпловковые), *Moraceae* (Шелковичные), *Fabaceae* (Бобовые) и других, биологически активны и проявляют противогельминтное, противовоспалительное и противоопухолевые действия [1–3]. Экстракция индивидуальных веществ осложнена множественными факторами: доступностью сырья, высокими материало- и трудоемкостью, а так же состава. Таким образом, получение фенольных гликозидов решит задачи идентификации соединения в растительном сырье

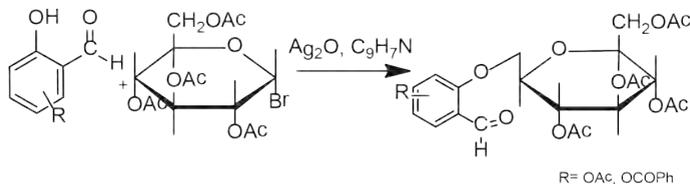
и синтетического получения биологически активных веществ. Выбор дифенолов, производных салицилового спирта, в качестве агликонов обусловлен как индивидуальными фармакологическими свойствами пирокатехина и резорцина (противомикробные, регенерирующие и противовоспалительные), так и обнаружением в экстракте гликозидов, содержащих различные производные таких 2-формилфенолов. Одним из наиболее удобных способов получения салициловых спиртов является прямое формилирование дифенолов по Даффу с последующим восстановлением.

Продуктом реакции формилирования по Даффу служит имин, гидролиз которого в кислой среде приводит к образованию о-альдегида. Экспериментально было установлено, что ведение реакции при более высоких температурах приводит как к осмолению реакционной массы,

**Таблица 1.** Общая схема и продукты формилирования дифенолов по методу Даффа



Положение группы	Заместитель в субстрате	Продукт	Положение формильной группы по отношению к гидроксильной	Заместитель в продукте	Выход, %
<i>o</i> -	R = OAc	1	<i>o</i> -	R = OAc	23–25
		2	<i>o</i> -	R = OH	5
		3	<i>p</i> -	R = OAc	1–2
<i>m</i> -	R = OAc	4	<i>o</i> -	R = OAc	27–29
		5	<i>o</i> -	R = OH	3–4
		6	<i>p</i> -	R = OAc	1
<i>o</i> -	R = OCOPh	7	<i>o</i> -	R = OCOPh	12–15
		2	<i>o</i> -	R = OH	1–2
		8	<i>p</i> -	R = OCOPh	0,5
<i>m</i> -	R = OCOPh	9	<i>o</i> -	R = OCOPh	28–30
		5	<i>o</i> -	R = OH	1–2
			<i>p</i> -	R = OCOPh	0,2–0,3



**Схема 1.** Получения фенольных гликозидов

так и к более значительному деацетилированию. Основным продуктом является полиформилированный имин. Время гидролиза, температура процесса и концентрация кислоты практически не влияет на соотношения продуктов. В ходе реакции происходит частичное снятие ацильной группы (в большей степени в случае ацетилпроизводных), однако, получение гликозидов именно с этими группами представляет интерес.

Методами ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  и ГХ-МС было доказано, что метод Даффа не является селективным [4], так как наблюдаются продукты п-формилирования 3,8 и стерически затрудненных продуктов 6,10.

Дальнейшее гликозилирование проводится по следующей схеме:

Метод Даффа является удобным способом для введения формильной группы в выбранные субстраты с хорошим выходом. Доказано образование незначительного количества п-изомеров и продуктов без ацильных групп.

### Список литературы

1. Boeckler G.A. // *Phytochemistry*, 2011.– Vol.72(13).– P.1497–1509.
2. Viqar U.A. // *Phytochemistry*, 2003.– Vol.63.– P.217–220.
3. Kazuhiro H. // *Joutnal of Natural Products*, 1986.– Vol.49.– №.2.– P.218–224.
4. Yinrong Lu. // *Phytochemistry*, 2000.– Vol.55.– P.67–75.
5. Duff J.C. // *J.Chem. Soc.*, 1941.– P.547.

## Синтез N,N-диметилпроизводных аминопиридинов из пиридилтрифлатов в диметилформамиде

М.И. Потапова, А.Ж. Касанова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.А. Краснокутская

*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [asiyakass@mail.ru](mailto:asiyakass@mail.ru)

N,N-Замещенные аминопиридины широко используются как полупродукты в синтезе лекарственных препаратов для лечения сердечно-сосудистой системы, воспалительных заболеваний, заболеваний

центральной нервной системы и др. [1].

Основным методом получения этих важных с практической точки зрения соединений является аминирование хлорпиридинов диметиламином [2–4]. Кроме того, известно, что хлорпроизводные пиридинов при простом кипячении в диметилформамиде (ДМФА) в течение 6–95 ч могут быть превращены в соответствующие N,N-диметилпроизводные [5].

На кафедре Биотехнологии и органической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета был разработан удобный метод получения широкого ряда пиридилтрифлатов (пиридил трифторметансульфонатов) [6].

Известно, что трифлатная группа – хорошо уходящая группа. Мы поставили цель – исследовать поведение пиридилтрифлатов в кипящем ДМФА.

Мы впервые показали, что пиридилтрифлаты могут взаимодействовать с ДМФА (схема 1) с образованием соответствующих N,N-диметиламинопиридинов.

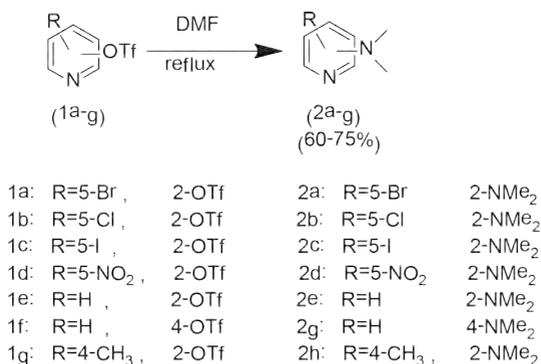


Схема 1.

При этом реакция протекает значительно быстрее, чем это было описано в работе [7], что ожидаемо, поскольку нуклеофильность хлорид-иона больше, чем трифлатной группы.

Таким образом, показано, что N,N-диметиламинопиридины могут быть быстро получены из соответствующих пиридилтрифлатов при простом кипячении в ДМФА.

Работа выполнена при поддержке гранта Гос.задание «Наука» проект №2387.

### Список литературы

1. Janssens F.; Torremans J.; Janssen M.; Stokbroekx R.A.; Luyckx M.; Janssen P.A.J. // J. Med. Chem., 1985.– 28.– P.1943.
2. Lundgren R.-J.; Sapping-Kumankumah A.; Stradiotto M. // Chem. Eur. J., 2010.– Vol.16.– №6.– P.1983–1991.
3. Anderson L.C.; Seeger N.V. // J. Am. Chem. Soc., 1949.– Vol.71.– №24.
4. I.G. Farbenind. Patent: DE676331. 1935.
5. Kodimuthali A.; Mungara A.; Prasunamba P.-L.; Pal M. // J. Braz. Chem. Soc., 2010.– Vol.21.– №8.– P.1439–1445.
6. Krasnokutskaya E.A.; Kassanova A.Zh.; Estaeva M.T.; Filimonov V.D. // Tetrahedron Letters, 2014.– 55.– P.3771–3773.
7. Kodimuthali A.; Mungara A.; Prasunamba P.-L.; Pal M. // J. Braz. Chem. Soc., 2010.– Vol.21.– №8.– P.1439–1445.

---

### Синтез бромпроизводных фенолгликозидов и фенолгалактозидов

Д.А. Романова, М.О. Нарогная

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Степанова

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, da.romanova.93@gmail.com*

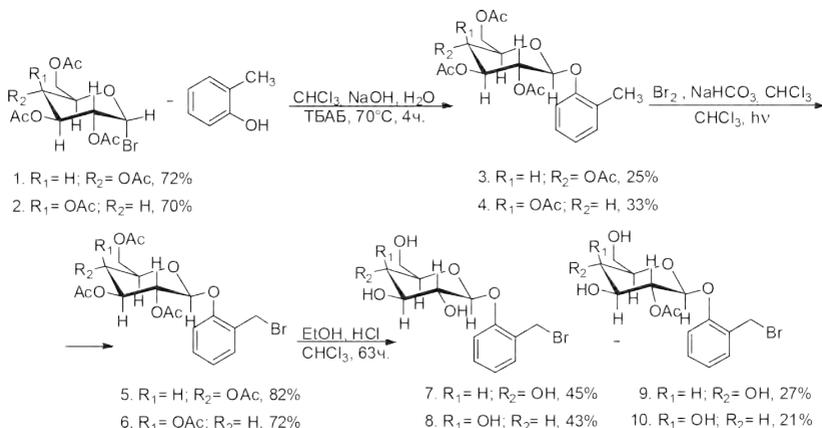
Фенолгликозиды широко распространены в растительном мире и обладают большим спектром биологической активности. Они содержатся в различных частях растений семейства ивовые, одним из которых является кора осины. Осина содержит большой спектр полезных веществ, на ее основе изготавливаются масса средств, которые обладают противовоспалительными, жаропонижающими и мочегонными качествами.

Салицин является одним из наиболее известных представителей фенолгликозидов. Он широко используется в фармацевтике, обладает антиоксидантными, а так же противовоспалительными, жаропонижающими свойствами и используются в качестве анальгетиков [1].

Как известно введение галогенов в фармпрепаратах может значительно увеличивать и изменять биологическую активность. В литературных источниках не упоминаются способы синтеза этих гликозидов. Поэтому целью нашей работы является получение брометиленовых производных фенолгликозидов, в которых гидроксил салицина замещен на бром.

Основным составляющим компонентом является глюкоза и галактоза, поэтому стадии получения нашего вещества начинаются с получения ацетобромглюкозы 1 и ацетобромгалактозы 2, после чего провели

гликозилирование *o*-крезола с использованием КФП (тетрабутил аммоний бисульфат) в двухфазной системе. Затем полученные гликозиды 3 и 4 бромировали радикально на свету, с получением монобромпроизводного 5 и 6. Далее проводили удаление ацетильных групп. Реакция потребовала 29 часов для соединения 5 и 26 часов для соединения 6, после чего продукты разделяли посредством колоночной хроматографии.



При селективном снятии ацетильных групп в системе CHCl<sub>3</sub>-EtOH-HCl [2] нами были получены как гликозиды без ацетильных групп (гликозиды 7 и 8), так и продукты неполного дезацетилирования 9 и 10, содержащие ацетильную группу у 2'-атома гидроксила моносахарида. Таким образом, нами впервые были получены гликозиды 7, 9, а также галактозиды 8, 10. Структура этих гликозидов такова, что, имея высоко-реакционноспособную бромметиленовую группу, они могут выступать в качестве хороших алкилирующих агентов. Такое свойство химических соединений широко применяется в лечении рака.

Таким образом, нами впервые предложена система для селективного снятия ацетильных групп при наличии в соединении реакционноспособных C-Hal связей и получены гликозиды 7–10, которые не удается получить другим путем.

### Список литературы

1. Lee, Hye-Suk. et al. Bull Kor Chem Soc, 2012.– 33(9).– 3004.
2. Stepanova et al. Carbohydr. Res., 2014.– 388.– 105.

## Некоторые особенности реакционной способности арилиодоксолов в реакциях нуклеофильного замещения

Д.Ю. Свитич

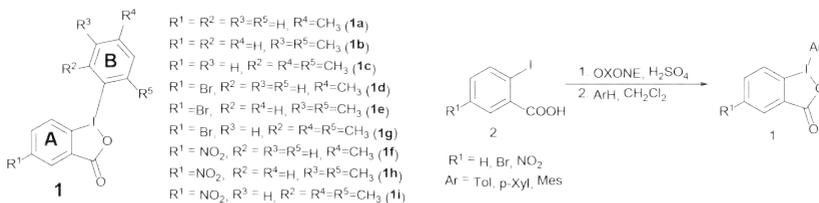
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dyus@tpu.ru

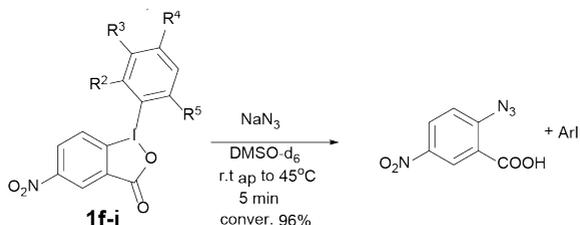
Иодониевые соли, как представители соединений поливалентного иода приобрели особую популярность в последние годы в связи с возможностью их использования как прекурсоров в синтезе трейсеров для ПЭТ [1–4].

Нами была поставлена цель выявить влияние электронных и стерических (орто-эффекта) эффектов заместителей в циклах А и В на реакционную способность арилиодоксолов. Для этих целей мы синтезировали арилиодоксолы 1 из соответствующих 2-iodбензойных кислот 2 с выходами 56–92%.



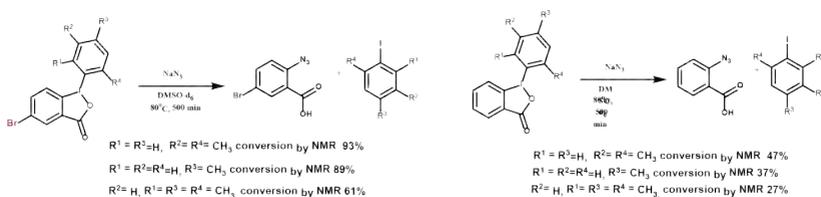
На следующем этапе мы исследовали реакционную способность арилиодоксолов в реакции азидирования. В одинаковых условиях в ампуле для ЯМР к арилиодоксолам 1a–i в ДМСО- $d_6$  добавляли  $NaN_3$  и нагревали до 80 °С. Для оценки степени конверсии исходных арилиодоксолов была использована  $^1H$  ЯМР спектроскопия. Было установлено, что в случае 1a–g при нагревании от 20 °С до 45 °С в течение 5 мин конверсия составила менее 1%, в то время в случае 1f–i в этих же условиях конверсия была более 96% и не зависела от положения метильных групп в кольце В (схема 2). Таким образом, электронный эффект заместителя в кольце А является важным фактором в реакции восстановительного элиминирования арилиодоксолов в присутствии нуклеофила и протекает с образованием азид-нитробензойной кислоты и соответствующего арилиодида.

Дальнейшее нагревание арилиодоксолов 1a–g при 80 °С в течении



**Схема 2.** Схема реакции азидирования арилидоксалов 1f-i

500 мин показало, что арилидоксалы 1d-g с умеренной электроноакцепторной группой (Br) претерпевают реакцию восстановительного элиминирования с конверсией до 91% (схема 3). В случае арилидоксала 1a-c в этих же условиях конверсия не превышала 47% (схема 3).



**Схема 3.** Схема азидирования арилидоксала 1a-g

Таким образом, скорость реакции восстановительного элиминирования арилидоксалов в присутствии азиды натрия подчиняется в первую очередь влиянию электронных эффектов заместителей в кольце А, а наличие метильных групп в орто-положении кольца В снижает скорость восстановительного элиминирования и протекания ароматического нуклеофильного замещения.

### Список литературы

1. Zhdankin, V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds. John Wiley & Sons: Chichester, 2013.– P.468.
2. Yusubov, M.S.; Svitich, D.Yu.; Larkina, M.S.; Zhdankin, V.V. Applications of iodonium salts and iodonium ylides as precursors for nucleophilic fluorination in Positron Emission Tomography. ARKIVOC 2013, (i), 364–395.
3. Yusubov, M.S.; MaskaeV, A.V.; Zhdankin, V.V. Iodonium salts in organic synthesis. ARKIVOC 2011, (i), 370–409.
4. E.A. Merritt, B. Olofsson. Diaryliodonium Salts: A Journey from Obscurity to Fame // Angew. Chem. Int. Ed., 2009.– 48.– 9052–9070.

## Синтез производных 3-циклогексил-1,2,3-бензотриазин-4-онов из орто-триазенилбензойных кислот

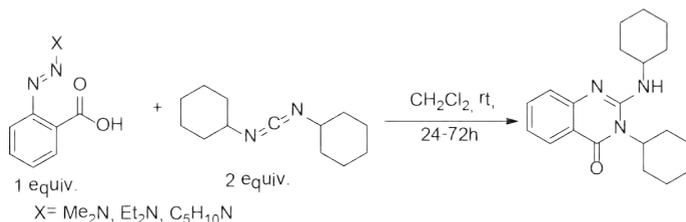
Н.С. Солдатова, К.В. Орлова

Научные руководители – к.х.н., инженер-исследователь М.Е. Трусова;  
к.х.н., инженер-исследователь П.С. Постников

*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [soldatovans@tpu.ru](mailto:soldatovans@tpu.ru)

Одним из развивающихся направлений синтеза гетероциклических соединений являются реакции гетероциклизации триазенов. Однако данные реакции протекают, как правило, в присутствии катализаторов на основе различных переходных металлов [1–3]. Ранее нами было показано, что орто-триазенилбензойные кислоты могут вступать в реакции гетероциклизации с образованием 3-циклогексил-2-(циклогексиламино)хиназолин-4(3H)-она.

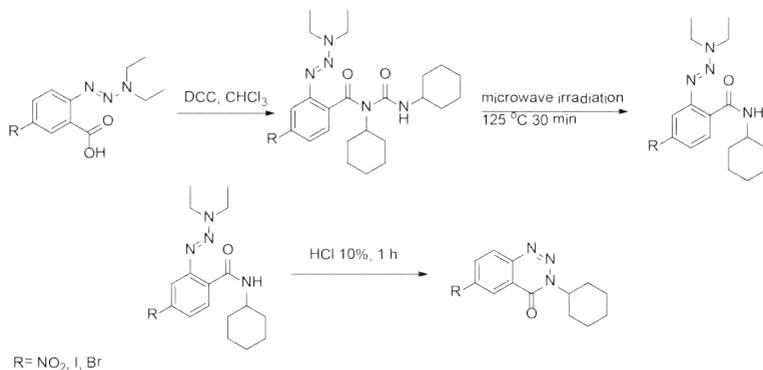


**Схема 1.** Синтез 3-циклогексил-2-(циклогексиламино)хиназолин-4(3H)-она

При изучении реакционной способности других субстратов было обнаружено, что производные 2-триазенилбензойных кислот, имеющие электроноакцепторный заместитель в ароматическом кольце, реагируют с DCC с образованием соответствующих N-циклогексил-N-(циклогексилкарбамоил)-2-(3,3-диэтилтриаз-1-ен-1-ил) бензамида. Данные соединения при нагревании в микроволновом реакторе разлагаются, в результате чего образуются соответствующие 2-триазенилбензамида. В присутствии соляной кислоты при нагревании полученные 2-триазенилбензамида превра-

**Таблица 1.** Результаты синтеза 3-циклогексил-1,2,3-бензотриазин-4-онов из орто-триазенилбензойных кислот

R	Выход, %
NO <sub>2</sub>	91,3
I	98
Br	74,9



**Схема 2. Синтез бензотриазинонов из орто-триазенилбензойных кислот**

щаются в бензолдиазоний хлориды, которые сразу же вступают в реакцию внутримолекулярной циклизации, в результате которой образуются циклогексил-1,2,3-бензотриазин-4-оны.

Реакции на каждой стадии идут с количественными выходами (таблица 1), что обуславливает высокие выходы конечных продуктов. Структуры всех продуктов подтверждены с помощью методов ГХ-МС, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C.

### Список литературы

1. С.Wang, H. Sun, Y. Fang and Y. Huang *Angewandte Chemie*, 2013.– 125.– 5907–5910.
2. Y. Fang, C. Wang, S. Su, H. Yu, Y. Huang *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2014.– 12.– 1061–1071.
3. S.P. McClintock, N. Forster, R. Herges, M.M. Haley *Journal of Organic Chemistry*, 2009.– 74.– 6631–6636.

## Определение amino и жирных кислот в растении «*Cichorium L.*»

А.М. Тилеули, А.А. Кудайберген

Научный руководитель – к.х.н., доцент К.Б. Бажикова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
050040, Казахстан, Алматы, пр. аль-Фараби, 71, aigul-114@mail.ru

*Cichorium L.* часто применяется в народной медицине как лекарственные вещества. Это растение богата биологическими активными веществами, поэтому его применяют как настой при лечении многих

заболевании [1].

Аминокислоты, это структурные химические единицы. Организм использует их для собственного роста, восстановления, укрепления, а также для выработки различных гормонов, антител и ферментов. Всего существует 21 аминокислот, из них 9 входят в категорию незаменимых, остальные, соответственно, называются заменимыми.

К незаменимым аминокислотам относятся гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, фенилаланин, треонин, триптофан и валин. Треонин играет большую роль в процессах синтеза жирных кислот, липидов, углеводов. Цистеин, цистин и метионин являются источниками органической серы в тканях и органах. При недостатке триптофана замедляется функция половых желез. Заменимые аминокислоты – это аланин, аргинин, аспарагин, аспартовая кислота, глутаминовая кислота, глутамин, глицин, пролин, серин и таурин.

Жирные кислоты – в организме могут находиться в свободном состоянии, либо выполнять роль строительных блоков для большинства классов липидов. В природе обнаружено свыше 200 жирных кислот. Практически значительное распространение имеют более 20 жирных кислот. Все они содержат четное число углеродных атомов, главным образом от 12 до 24. Среди них преобладают кислоты, имеющие  $C_{16}$  и  $C_{18}$  (пальмитиновая, стеариновая, олеиновая и линолевая). По этой причине основной нашей целью является исследование состава и строения этого растения. Определение количества аминокислот, жирнокислот, углеводов, белков [2–3].

Объектом исследования стало растение *Cichorium L.* произрастающее в горных местностях города Алматы.

В качестве сырья была использована заранее высушенная надземная и подземная часть растения *Cichorium L.* Качественный и количественный состав amino и жирных кислот было проведено методом газо-жидкостной хроматографии. Анализ проводился на хроматографе «CARLO-ERBA-420».

Высушенное, измельченное сырье экстрагируют смесью хлороформ-метанол (2:1) в течение 5 минут, экстракт отфильтровывают через бумажный фильтр и концентрируют досуха. Затем к полученному экстракту добавляют 10 мл метанола и 2–3 капли хлористого ацетила и далее проводят метилирование при 60–70 °С в специальной системе в течение 30 минут. Метанол удаляют с помощью ротационного испарителя, а образцы экстрагируют 5 мл гексана и анализируют используя газовый хроматограф «CARLO-ERBA-420» в течение 1 часа. Анализ аминокислот же проводится идентичным образом, но более тяжелых

условиях [4].

С использованием газо-жидкостной хроматографии определены аминокислотный и жирнокислотный состав надземной части и корневой системы *Cichorium L.* Аминокислотный состав надземной части и корневой системы растений почти одинаковы, из них в большем количестве содержатся глутамат, аспаратат, аланин, пролин, лейцин, изолейцин. В надземных частях растений большей степени доминируют линолиновые и олеиновые кислоты, а корневой системе олеиновые, линолиновые и пальмитиновые кислоты.

По результатам исследовательских работ в составе *Cichorium L.* было определено 20 аминокислот и 8 жирнокислот, а также рассмотрены выгодные условия определения количества биологических активных веществ в растениях.

### Список литературы

1. Даников Н. Целебный цикорий.– М.: Эксмо, 2012.– 3 с.
2. Туртаева Г.О., Каржаубекова Ж.Ж., Есқалиева Б.Қ., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.А., Достанова Р.Х. Полифенолы некоторых видов растений семейства Маревых доновая кислота // Матер. межд. науч. конф. «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений», 2003.– С.149.
3. Есқалиева Б.Қ., Бурашева Г.Ш., Чаудри И.М., Абилов Ж.А. Жирные кислоты и фармакологическая активность Климакоптеры // Фарм. бюлл., 2003.– №11.– С.37–38.
4. Adams R. Determination of aminoacids profiles biological samples be gas chromatography. // J. Chromatographie, 1974.– Vol.95.– №2.– P.188–212.

## Полифтораренсульфонилбромиды. Получение и некоторые превращения

Д.О. Усатенко, Р.А. Бредихин

Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией В.Е. Платонов

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9*

*Новосибирский национальный исследовательский  
государственный университет  
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, bred@nioch.nsc.ru*

Аренсульфонилгалогениды находят широкое применение в тонком органическом синтезе, однако среди полифторароматических соединений сульфонибромиды и сульфонилиодиды практически неизвестны.

Нами найдено, что полифтораренсульфонилбромиды получают с

высокими выходами при действии на полифторарентиолы или полифтордиарилдисульфиды брома в присутствии азотной кислоты [1] или пероксида водорода (Схема 1). Полифтораренсульфонилоиды таким способом получить не удастся – основным процессом, по-видимому, является окисление полифторарентиола в соответствующую полифтораренсульфоновую кислоту.

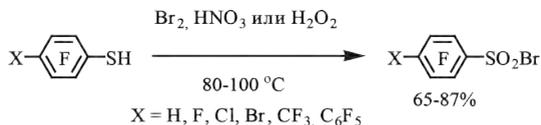


Схема 1.

Попытка обмена атома брома пентафторбензол-сульфонилбромидом в реакции с иодидом калия в ацетонитриле приводит к образованию иодпентафторбензола и пентафторбензола (Схема 2).

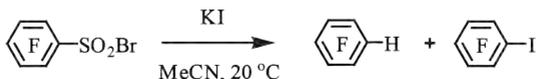


Схема 2.

Целевые полифтораренсульфонилбромиды вступают в реакции присоединения с непредельными соединениями. Например, при микроволновом нагреве пентафторбензолсульфонилбромидом с гексеном-1 без растворителя получается 2-бром-1 пентафторбензолсульфонилгексан с высоким выходом (Схема 3). Необходимо отметить, что соответствующие пентафторбензолсульфонилхлориды вступают в реакции присоединения только в присутствии рутениевого катализатора при нагревании [2].

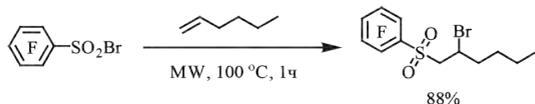


Схема 3.

Нами показано, что процесс присоединения ускоряется в присутствии инициаторов радикальных реакций, например, азо(бис-изо-бутиронитрила) или трет-бутилбензоилпероксида или под действием

УФ-освещения и, напротив, замедляется в присутствии 1,4 гидрохинона. Совокупность полученных данных свидетельствует в пользу радикального характера процесса.

Результатом реакции полифтораренсульфонилбромидов с бромистым аллилом является образование эквимольных количеств соответствующего аллилполифторарилсульфона и 1,2,3 трибромпропана [3] (Схема 4).

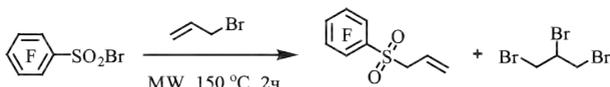


Схема 4.

Установлено, что при взаимодействии пентафторбензолсульфонилбромида с бромистым аллилом в 1,4 диоксане в присутствии цинковой пыли образования трибромпропана удастся избежать. В гексане превращение не происходит, тогда как в ацетонитриле преобладающим продуктом реакции является пентафторбензол.

### Список литературы

1. Bredikhin R.A., Maksimov A.M., Platonov V.E., Kireenkov V.V. // J. Fluorine Chem., 2010.– Vol.131.– №1.– P.13–16.
2. Kamigata N., Sawada H., Suzuki N., Kobayashi M. // Phosphorus, Sulfur, And Silicon And The Related Elements, 1984.– Vol.19.– №2.– P.199–203.
3. Бредихин Р.А., Максимов А.М., Платонов В.Е. // Журн. орган. хим., 2011.– Т.43.– Вып.3.– С.396–400.

## 2-Иодоксибензойная кислота (IBX) реагент для иодметоксилирования алкенов и алкинов

Ю.П. Устименко

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, juliya08-11@mail.ru*

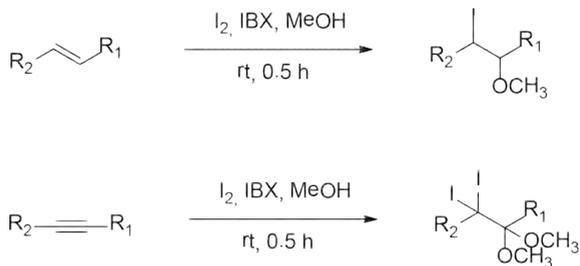
Интенсивное изучение производных поливалентного йода привело к созданию множества реагентов на его основе, которые обладают различными свойствами, каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, и, следовательно, привлекают пристальное внимание [1–3]. Большинство из них являются экологически чистыми и универсальными реагентами для различных синтетически важных окислительных

превращений [4]. Соединения поливалентного йода (V) имеют широкое применение, они являются селективными окислителями, обычно используемые в тонком органическом синтезе, частности, в синтезе природных соединений [1–4]. Продуктом восстановления реагентов на основе поливалентного йода часто является йодбензол и его производные. При этом возникают трудности с удалением йодбензола из реакционной смеси за счет высокой растворимости в большинстве органических растворителей.

Мы впервые предлагаем для реакций иодметоксилирования алкенов и алкинов 2-иодоксибензойную кислоту в качестве окислителя. Восстановленная форма реагента (2-иодбензойная кислота) удаляется из реакционной массы добавлением анионитов, как в случае 3-иодозилбензойной кислоты [5].

2-Иодоксибензойная кислота (IBX) и её производные (например, Десс-Мартина periodinane – DMP), широко используются в реакциях окисления [1, 2].

2-Иодоксибензойную кислоту получали путем окисления 2-иодбензойной кислоты OXONE в воде, выход продукта составил 86%. Реакцию иодметоксилирования проводили в метаноле в присутствии йода при комнатной температуре в течение 0,5 часа. Общие схемы подготовки алифатических иодпроизводных с использованием IBX представлены ниже (рис. 1).



**Рис. 1.** Общая схема иодметоксилирования алкенов и алкинов

Таким образом, была исследована реактивность IBX в реакциях электрофильного присоединения к ненасыщенным соединениям. В качестве субстратов использовали алифатические и ароматические алкены и алкины. В результате, были получены продукты в реакциях иодметоксилирования с хорошими выходами. Этот путь создания алифатических иодпроизводных достаточно прост, кроме того, он не требует дополнительной очистки колоночной хроматографией.

### Список литературы

1. Zhdankin, V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds. John Wiley & Sons: Chichester, 2013.– P.468.
2. Zhdankin, V.V.; Stang, P.J. Chemistry of Polyvalent Iodine. Chem. Rev., 2008.– 108.– 5299–5358.
3. Hypervalent Iodine Chemistry, (Ed.: T. Wirth), Springer, Berlin, 2003.
4. Yusubov M.S., Zhdankin V.V. Curr. Org. Synth., 2012.– Vol.9.– 247–272.
5. Yusubov M.S., R.Ya. Yusubova, A. Kirschning, Joo Yeon Park, Ki-Whan Chi. m-Iodosylbenzoic acid, a tagged hypervalent iodine reagent for the iodo-functionalization of alkenes and alkyne // Tetrahedron Letters, 2008.– Vol.48.– №9.– P.1506–1509.

## Разработка синтеза природного фенолгликозида – трихозида

Д.Д. Федорова

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Степанова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, penene10@yandex.ru

На сегодняшний день в растительном мире известно около сотни различных фенолгликозидов. В группу гликозидов простых фенолов относят такие гликозиды, которые при гидролизе расщепляются на агликаны, содержащие одну или несколько гидроксильных фенольных групп при одном фенольном кольце [1].

Природные фенольные соединения обладают высокой биологической активностью. Препараты на основе фенольных соединений широко используются в качестве противомикробных, антиоксидантных, противовоспалительных, вяжущих, тонизирующих, слабительных, гипотензивных, диуретических средств [2].

Одним из представителей фенолгликозидов является Трихозид 1 (рис. 1). Трихозид – это природный фенолгликозид, который впервые был найден в коре северного черного тополя *Populus nigra* [3]. Лекарственные препараты, изготовленные на основе коры тополя – давно известные народные средства для лечения массы заболеваний. В народной медицине почки черного тополя используются с давних времен. Сам трихозид,

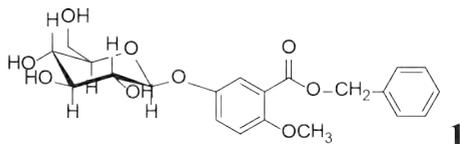


Рис. 1.

который содержится в коре тополя, обладает противовоспалительным, антисептическим, обезболивающим, смягчающим, жаропонижающим и успокаивающим нервную систему действием.

Несмотря на большой диапазон целебных свойств и ценность трихозида для медицинской химии, в литературе нет каких-либо упоминаний о попытках синтеза. Наибольшую сложность при разработке синтетических подходов к синтезу этого гликозида составляет получение базовой части агликона – 5-гидрокси-2-метоксибензойной кислоты **2**.

Поэтому целью нашей работы были разработка методики синтеза природного гликозида – трихозида и получение 5-гидрокси-2-метоксибензойной кислоты.

Синтез трихозида проходил по следующей схеме:

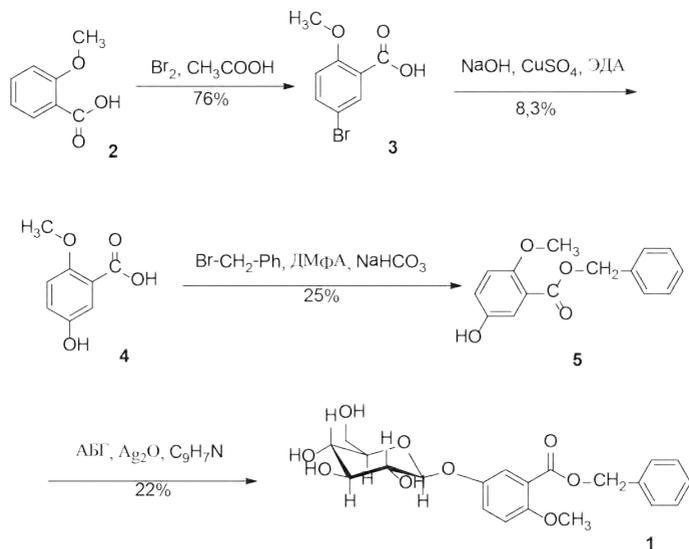


Рис. 2.

Получали из о-метоксибензойной кислоты **2** 5-бром-2-метоксибензойную кислоту **3**, затем замещали бром на гидроксигруппу с использованием лиганда – этилендиамина, получили нужную нам кислоту **4**. С помощью бензилбромид и ДМФА получили агликон **5**. Затем проводили гликозилирование с использованием хинолина, оксида серебра и АБГ, получили гликозид – трихозид **1**.

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов

вели методом ТСХ. Детектирование пятен проводили в фильтрованном УФ-свете. Чистоту вещества доказывали ВЭЖХ – анализ проводили на жидкостном хроматографе.

Доказательство структуры полученных соединений проводилось методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

Таким образом нами предложена простая удобная схема синтеза 2-метокси-5-гидрокси бензойной кислоты 4, начиная с простых и легкодоступных субстратов, занимающая всего три стадии. Впервые был получен агликон трихозида, а затем сам трихозид.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука», проект №2387.

### Список литературы

1. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. // Химический анализ лекарственных растений, 1983.– С.176.
2. Карпук В.В. // Фармакогнозия, 2011.– С.341.
3. Irwin A. // Phytochemistry, 1968.– №4.– P.825.

---

## Непрямое электроокисление бутанола

О.Ю. Федорова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ksy.9308@mail.ru*

Алифатические спирты являются сравнительно дешевым исходным сырьем для получения карбоновых кислот, которые широко востребованы в различных отраслях современного промышленного производства. При этом окисление спиртов до соответствующих карбоновых кислот является одним из основных процессов в органическом синтезе [1], который протекает с использованием сравнительно дорогих и токсичных химических окислителей (перманганат калия, соединения хрома и т.п.).

Целью данной работы являлось исследование возможности окисления бутанола окислительной системой, генерируемой электрохимически в водных растворах серной кислоты и ее солей.

Эксперименты проводили на лабораторной установке, состоящей из бездиафрагменного электролизера со свинцовыми электродами и источника постоянного тока при комнатной температуре и плотности тока 0,05–0,07 А/см<sup>2</sup>. Начальная концентрация бутанола составляла 29 г/л, продолжительность окисления – 40 мин. В качестве электролитов использовали:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (I),  $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (II),  $\text{KHSO}_4$  (III),  $\text{KHSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (IV),

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (V). Содержание окислителей, образующихся при электролизе определяли йодометрическим титрованием. Процесс окисления бутанола отслеживали, снимая УФ-спектры поглощения на спектрометре Evolution 201. Состав и содержание компонентов электролитов взяли в соответствие с [2].

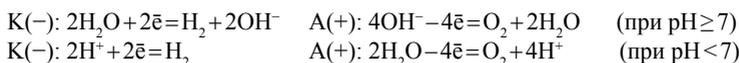
Результаты замера удельной электропроводности ( $\kappa$ , См/м) данных растворов представлены в таблице 1, из которой видно, что добавление кислоты в растворы солей увеличивает электрическую проводимость растворов, но максимальное значение  $\kappa$  наблюдается для сернокислотных растворов.

**Таблица 1.** Электропроводность электролитов

Электролит	I	II	III	IV	V
Концентрация, моль/л	0,2	0,2/0,05	0,2	0,2/0,05	0,5
Электропроводность, См/м	1,30	1,31	1,35	1,60	1,61

Образование окислительной системы в исследуемых растворах происходит следующим образом:

- 1) В случае электролиза солей, если металл в ряду стандартных электродных потенциалов расположен до водорода, то вместо него электролизу подвергается вода:



В отсутствие диафрагмы происходит смешивание катодных и анодных растворов и протекает реакция нейтрализации.

- 2) При электролизе кислот, например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , особенно при больших плотностях тока, на электродах протекают следующие процессы:



- 3) В таких же условиях, но при электролизе  $\text{KHSO}_4$ , происходит выделение персульфата калия:



Таким образом, в зависимости от состава электролита, в окисление алифатического спирта, могут принимать участие следующие окислители:  $\text{O}_2$  (I),  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (II),  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (III),  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (IV),  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (V). Исследования показали, что суммарное содержание пероксидов и гидропероксидов при 40 минутном электролизе данных растворов изменя-

ется в диапазоне от 5 до 100 ммоль/л: 5 (I), 44 (II), 8 (III), 3 (IV), 100 (V). В результате, бутанол постепенно окисляется в масляную кислоту, что подтверждается данными спектроскопии (табл. 2).

**Таблица 2.** Изменение оптической плотности электролита (IV) во времени

$\lambda$ , нм	0 мин	10 мин	20 мин	30 мин	40 мин
280	0,56	0,31	0,23	0,23	0,23
210	0,00	1,88	2,83	3,19	3,19

Так как со временем в УФ-спектре исчезает полоса поглощения на 280 нм (характерная для гидроксильной группы) и появляется новая полоса при 200–210 нм – характерная для карбоксильной группы, можно предположить, что происходит образование масляной кислоты.

### Список литературы

1. Чаенко Н.В., Корниенко Г.В., Кошелева А.М., Корниенко В.Л. // Тезисы докладов конференции ОргХим-2013. С.-Петербург, 2013.– С.151–152.
2. Г.А. Колягин, В.Л. Корниенко // XVII Всероссийское совещание по электрохимии органических соединений с международным участием: тез. докл., 2010.– С.61–61.

### Простой синтез пиразолсодержащих дитиозфиров

Н.П. Чернова<sup>1</sup>, Н.А. Пирманова<sup>2</sup>, Т.Д. Джиеналыев<sup>2</sup>  
Научный руководитель – д.х.н, профессор А.С. Потапов

<sup>1</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова  
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46

<sup>2</sup>Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [vihenka355@mail.ru](mailto:vihenka355@mail.ru)

Органические соединения с двумя и более пиразольными циклами являются хелатообразующими лигандами, которые могут образовывать комплексы с ионами переходных металлов. Структура комплексов, содержащих дополнительные донорные атомы, может быть весьма интересной и разнообразной.

Лиганды, содержащие атомы азота, кислорода и серы в линкере между гетероциклами, представляют интерес в качестве ингибиторов коррозии стали [1], а их комплексы с ионами хрома (III) и палладия (II) проявляют каталитическую активность в реакции олигомеризации этилена [2]. Бис (пиразольные) комплексы с нитратом меди (II) проявляют



онных соединений.

Достоинством предлагаемого нами метода синтеза дитиоэфиров является отсутствие необходимости выделять промежуточные дитиолы, которые токсичны и имеют крайне неприятный запах.

### Список литературы

1. Tebbji K., Bouabdellah I., Aouniti A., Hammouti B., Oudda H., Benkaddour M., Ramdani A. // *Mater. Lett.*, 2007.– Vol.61.– P.799–804.
2. Junges F., Kuhn M.C.A., Dos Santos A.H.D.P., Rabello C.R.K., Thomas C.M., Carpentier J.F., Casagrande Jr O.L. // *Organometallics*, 2007.– Vol.26.– P.4010–4014.
3. Potapov A.S., Nudnova E.A., Domina G.A., Kirpotina L.N., Quinn M.T., Khlebnikov A.I., Schepetkin I.A. // *Dalton Trans.*, 2009.– P.4488–4498.
4. Reger D.L., Pascui A.E., Smith M.D., Jezierska J., Ozarowski A. // *Inorg. Chem.*, 2012.– Vol.51.– P.7966–7968.
5. Grogan C.H., Leonard M.R., Emmet R. // *J. Org. Chem.*, 1955.– Vol.20.– P.50–59.

---

## Описание фазового равновесия пар-жидкость в производстве метиламинов

М.В. Чупрова

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.А. Семенов

*Ангарская государственная техническая академия*

*665835, Россия, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60, setepov\_ja82@mail.ru*

Ректификация является одним из основных способов разделения жидких смесей на фракции или чистые компоненты. В промышленности данный процесс реализуется в противоточных массообменных колоннах. Строгий расчет ректификации невозможен без описания фазового равновесия пар-жидкость для компонентов разделяемой смеси.

Реакционная смесь, образующаяся в производстве метиламинов и направляемая в дальнейшем на ректификацию, представляет собой смесь из шести компонентов: аммиак ( $\text{NH}_3$ ), монометиламин (ММА), диметиламин (ДМА), триметиламин (ТМА), метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Указанные вещества относятся к различным классам соединений. Их молекулы существенно отличаются друг от друга по своим размерам и формам. Такая смесь имеет ярко выраженный неидеальный характер с наличием большого числа азеотропов и широким диапазоном температур кипения компонентов.

Для описания равновесия между паром и жидкостью нами была

использована модель UNIQUAC, которая позволяет рассчитать долю коэффициентов активности на основе данных о размерах и форме молекул компонентов. Остаточная часть коэффициентов активности определяется различием энергий взаимодействия компонентов друг с другом. Расчет её осуществляется с помощью параметров бинарного взаимодействия компонентов  $\tau_{ij}$ , которые удастся оценить на основе имеющихся экспериментальных данных по фазовому равновесию смесей [1]. С этой целью была выполнена обработка большого объема экспериментальных данных по равновесию между паром и жидкостью двух-, трех- и четырехкомпонентных смесей [2–11]. Для описания коэффициентов  $\tau_{ij}$  модели UNIQUAC в широком диапазоне температур использовалось выражение вида:

$$\tau_{ij} = \exp(A_{ij} - \Delta U_{ij}/RT).$$

где  $R = 1,97842$  ккал/(кмоль К)

В табл. 1 и 2 представлены полученные значения коэффициентов  $A_{ij}$  и  $\Delta U_{ij}$ . С помощью их были рассчитаны равновесные составы пара и температуры кипения для разных составов жидкости на тарелках ректификационной колонны.

**Таблица 1.** Значение параметров  $A_{ij}$

	NH <sub>3</sub>	ММА	ТМА	ДМА	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
NH <sub>3</sub>	–	0,75962	0,56177	0,77326	–1,78698	–0,1562
ММА	0,7427	–	0	0,76864	–2,06636	0
ТМА	1,45568	0	–	–0,61117	0	0
ДМА	0,27284	–1,3581	2,2751	–	1,05768	0
CH <sub>3</sub> OH	1,86087	1,08115	0	–4,61628	–	–0,83889
H <sub>2</sub> O	–0,48725	0	0	0	1,83191	–

**Таблица 2.** Значение параметров  $\Delta U_{ij}$

	NH <sub>3</sub>	ММА	ТМА	ДМА	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
NH <sub>3</sub>	–	710,17	686,64	683,51	–1634,82	–884,52
ММА	537,81	–	–60,689	131,95	–1873,79	–1174,95
ТМА	1602,48	328,31	–	–724,76	320,67	–293,13
ДМА	530,22	–281,51	2092,7	–	85,17	–74,054
CH <sub>3</sub> OH	751,01	474,29	206,93	–2784,31	–	–963,65
H <sub>2</sub> O	–907,66	3263,91	494,59	–93,582	1892,16	–

### Список литературы

1. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии.– М.: Мир, 1989.– 640 с.
2. Pape D., Roscher T. // Leuna protocol, 1974.– P.1251.
3. Preuss H. Determination of the vapor-liquid equilibria in 14 binary systems of the methylamine synthesis // Leuna protocol, 1988.– P.11301.
4. Isoire J., Pfertzel R. // Chim. Ind. Genie Chim., 1961.– Vol.86.– P.101–109.
5. Roscher T., Pape D. // Leuna protocol, 1972.– P.7311.
6. Stuerz H. // Leuna protocol, 1972.– P.7312.
7. Hacker I., Lucas K., Gelbin D. // Chemische Technik (Leipzig), 1964.– Vol.16.– P.75–80.
8. Niepel W., Novak J. P., Matous J., Sobr J. // Chemické Zvesti, 1972.– Vol.26.– P.44–48.
9. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие.– М.: Наука, 1966.– 1440 с.
10. Schafer D., Vogt M., Perez-Salado Kamps A. // Fluid Phase Equilibria, 2007.– Vol.261.– P.306–312.
11. Qiu Z., Gao D., Yu S. // Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao, 2004.– Vol.18.– P.542–546.

---

## Получение диарилиодониевых солей и изучение их свойств в реакциях с наночастицами меди

А.В. Шандыбина

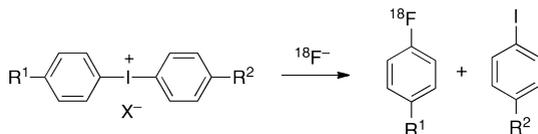
Научные руководители – к.х.н., доцент Р.Я. Юсубова;  
д.х.н., профессор М.С. Юсубов

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, avs66@tpu.ru*

Соединения поливалентного иода (СПИ) занимают ключевое место среди реагентов органического синтеза. Особенно интересными являются трансформации с использованием органических соединения иода в III и V валентном состоянии. Уникальность данных реагентов заключается в том, что они участвуют в окислительных процессах с образованием C–C- и C–X-связей, где X=O, N, S, Se, F, Cl, Br, I и т.д. Данной теме посвящено огромное количество работ химиков-синтетиков [1, 2].

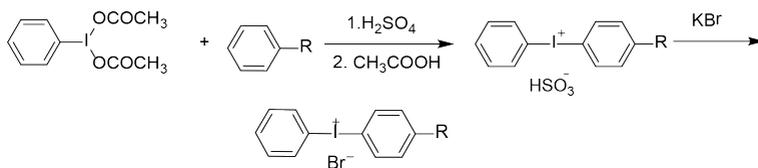
Диарилиодониевые соли, обнаруженные более ста лет назад, являются наиболее изученными среди иодиниевых солей. Интерес к данным соединениям не ослабевает до сих пор, в связи с тем, что отдельные представители соединений поливалентного иода (+3) приобрели особую популярность в последние годы так как могут быть использованы в качестве прекурсоров в синтезе трейсеров для ПЭТ-диагностики. На

сегодняшний день, одним из перспективных путей введения атома фтора-18 в структуру органических соединений является разложение иодониевых солей в присутствии ионов  $^{18}\text{F}^-$  [3(a), 3(b)].



В данной работе были синтезированы диарилиодониевые соли с различными заместителями в ароматическом компоненте и изучена их реакционная способность в присутствии наночастиц меди.

Синтез диарилиодониевых солей проводили с использованием дицетоксиодобензола и ароматического компонента в присутствии смеси серной и уксусной кислот.

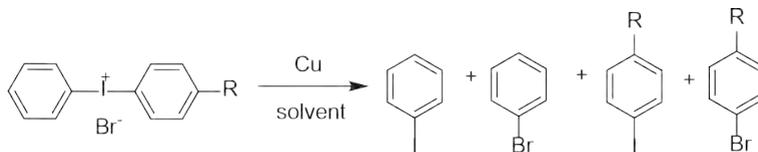


В качестве нуклеофилов были использованы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Также был изучен однореакторный метод получения диарилиодониевых солей с использованием в качестве окислителя OXONE.

На следующем этапе нашей работы исследовалась реакция полученных иодониевых солей в присутствии наночастиц меди [4]. Было выявлено (по данным ГХ-МС), что присутствие наночастиц меди приводит к реакциям восстановительного разложения иодониевых солей в мягких условиях.

В дальнейшем планируется исследование данного типа реакций в присутствии различных нуклеофилов.



solvent=MeCN, DMF

**Список литературы**

1. Zhdankin, V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds. John Wiley & Sons: Chichester, 2013.– 468 p.
2. Hypervalent Iodine Chemistry, (Ed.: T. Wirth), Springer, Berlin, 2003.
3. (a) M.S. Yusubov, A.V. Maskaev, V.V. Zhdankin. Iodonium salts in organic synthesis // ARKIVOC, 2011, (i) 370–409; (b) Yusubov, M.S., Svitich, D.Yu., Larkina, M.S., Zhdankin, V.V. Applications of iodonium salts and iodonium ylides as precursors for nucleophilic fluorination in positron emission tomography // ARKIVOC 2013 (i)6 364–395.
4. E.A. Merritt, B. Olofsson. Diaryliodonium Salts: A Journey from Obscurity to Fame // Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 9052 – 9070; S.L. Pimlott, A. Sutherland. Molecular tracers for the PET and SPECT imaging of disease // Chem. Soc. Rev., 2011.– 40.– P.149–162; Charlotte Hollingworth and Veronique Gouverneur. Transition metal catalysis and nucleophilic fluorination // Chem. Commun, 2012.– 48.– P.2929–2942.

## Секция 3

**Теоретические и  
прикладные аспекты  
физической и  
аналитической химии****Возможности и перспективы вольтамперометрических  
методов в медицине и экологии**

Г.Б. Слепченко, д.х.н., профессор

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

Возросшие требования к контролю различных объектов от фармацевтической продукции до экологических объектов указывают аналитикам новые пути разработки современных высокочувствительных методов, позволяющих определять широкий спектр органических веществ и неорганических элементов в нано количествах. Для решения данной проблемы используют не только рекомендованные в нормативных документах методы: спектрофотометрические, хроматографические и др., но и класс электрохимических методов, а именно вольтамперометрических. Среди вольтамперометрических методов для разработки условий определения компонентов используются такие варианты как адсорбционная, инверсионная, циклическая, дифференциальная импульсная, квадратно-волновая вольтамперометрия. Применяются электроды различных типов: ртутно-капающие, ртутно-пленочные, графитовые и пирографитовые, стеклоуглеродные. В ряде случаев возможно применение для определения модифицированных угольно - пастовых электродов, чувствительных к определенному типу органических соединений на уровне микро - и наногаммовых содержаний. Среди способов предварительной подготовки биологических проб и фармпрепаратов не потеряли значения методы классического мокрого и сухого озоления, а также более быстрые и эффективные способы пробоподготовки с использованием физических воздействий: УФО, МВ и УЗ. Методы пробоподготовки, не связанные с полным озолением матрицы: использование различных экстракционных систем с воздействием акустических и

электромагнитных полей.

Использование разнообразных модификации вольтамперометрического метода позволяет проводить серийные анализы в мутных и окрашенных средах, определять  $10^{-7}$ – $0^{-5}$  моль/л примесей с высокой разрешающей способностью при малых объемах или навесках биологических субстанций и фармпрепаратов.

В НИЛ микропримесей ТПУ имеются данные по разработке и применению вольтамперометрической многоэлементной методики анализа проб волос на содержание девяти микроэлементов: кадмия, кобальта, меди, никеля, марганца, свинца, мышьяка, селена и цинка.

Выполнены исследования и разработана вольтамперометрическая методика определения урана в моче на уровне 0,0001 мг/л ( $5,10^{-10}$  моль/л).

Изучено вольтамперометрическое поведение ряда основных элементов (Hg, I, Se, As и Fe), а также ряда органических соединений – антибиотиков (левомицетина, стрептомицина, тетрациклина, азитромицина и др.), водо- и жирорастворимых витаминов (B1, B2, C, E и др.) и флавоноидов (кверцетина, рутина, гесперидина и др.) и установлены условия их количественного определения. Показана возможность определения органических соединений в фармпрепаратах и биологических объектах.

Органические соединения ароматического ряда (фенол, анилин и их производные, гетероциклические соединения) являются одними из наиболее токсичных и биологически устойчивыми загрязнителями сточных вод и наиболее часто привлекают исследователей для разработки экспрессных методик их определения. Наряду с существующими на данный момент методами определения данных классов органических веществ (хроматография, фотометрия и др.), электрохимические методы контроля (в том числе и вольтамперометрия) находят всё большее применение благодаря своей чувствительности, селективности и экспрессности.

Нами проведены исследования и выбор условий по определению различных классов органических веществ, наиболее часто присутствующие в водах. Так, например, содержащих amino- и гидроксигруппы, гетероциклические соединения на стеклоуглеродном электроде окисляются в широкой области потенциалов. Показано, что ароматические аминосоединения окисляются сложнее ароматических соединений, содержащих гидроксильную группу, но легче гетероциклических соединений.

Нами изучено взаимное влияние определяемых органических сое-

динений в каждом классе. Было изучено мешающее влияние металлов и неметаллов в широком диапазоне определяемых содержаний. Проведена оценка величины систематической погрешности в определении концентрации элемента и обоснован выбор условий или полностью исключающих погрешность, или ограничивающих ее, приемлемой в условиях опыта, величиной.

Таким образом, нами показано, что вольтамперометрическими методами возможна как идентификация классов органических веществ в биологических и экологических объектах, так и количественное определение широкого ряда органических соединений и элементов с высокими метрологическими требованиями к выполнению измерений.

---

## **Стабильность ряда борфторидных комплексов дипирролилметенов в протонодонорных средах**

Ю.В. Аксенова

Научный руководитель – д.ф.м.н, профессор Р.Т. Кузнецова

*Томский государственный университет*

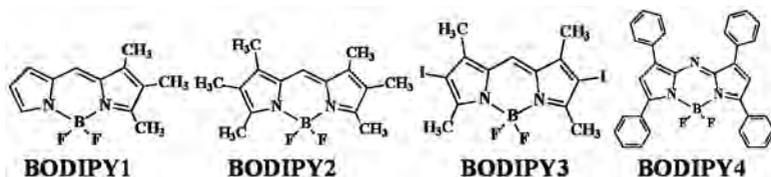
*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, juliya1711@rambler.ru*

Повышенный интерес к борфторидным комплексам дипирролилметенов (BODIPY) связан с их уникальными фотохимическими и фотофизическими свойствами (высокая эффективность люминесценции, хорошая фотостабильность при облучении), что обуславливает перспективность их применения в различных областях науки, техники и медицины [1]. Для успешного практического использования соединений необходимы знания об особенностях поведения в различных средах, в том числе и протонодонорных. В связи с этим целью работы является изучение спектральных свойств комплексов BODIPY в средах различной кислотности, что позволит выявить необходимые структуры для практического использования в оптических устройствах.

В работе представлены результаты изучения ряда BODIPY-комплексов (рис. 1). Синтез и проверка на индивидуальность данных соединений проведена методами масс-спектрометрии, ПМР и ИК-спектроскопии в ИХР РАН [2]. В качестве растворителей использовались этанол (96%) и этилацетат марки ХЧ. Для подкисления растворов использовался раствор соляной кислоты с концентрацией 33% марки ОСЧ.

Спектры поглощения, флуоресценции и квантовые выходы излучения определялись на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь).

Согласно литературным данным по изменению структуры алки-



**Рис. 1.** Структурные формулы и обозначения изученных соединений: BODIPY1 (триметил-BODIPY), BODIPY2 (гексаметил-BODIPY), BODIPY3 (дйод-тетраметил-BODIPY), BODIPY4 (мезо-аза-тетрафенил-BODIPY)

лированных комплексов в подкисленных средах [3], присоединение протона происходит к самому электроотрицательному центру – атому фтора с последующей диссоциацией связи B–N, выходом из комплекса  $\text{BF}_2$  и образованием протонированного лиганда. Для оценки стабильности BODIPY комплексов в данной работе выбрана величина  $-\lg[\text{HCl}] = -\lg[\text{H}^+]$ , при которой диссоциация комплекса и образование протонированного лиганда осуществилось на 50%. Для определения данной величины изучались водно-этанольные растворы комплексов BODIPY с различным содержанием соляной кислоты методом спектрофотометрического титрования.

При этом происходили изменения электронных спектров поглощения и флуоресценции с переходом от BODIPY-комплекса к протонированному лиганду с наличием изобестической точки, по которым строились кривые титрования: зависимость относительного изменения поглощения или флуоресценции на выбранной длине волны. По смещению максимумов поглощения нейтрального комплекса и протонированного лиганда были оценены характеристики стабильности в возбужденном Франк-Кондоновском состоянии с использованием циклов Ферстера.

Показано, что для алкил- и галоген-BODIPY слишком мала вероятность для фотодиссоциации комплексов в нейтральных протондонорных растворителях: для этого необходимы сильно подкисленные среды, что согласуется с утверждением о высокой фотохимической стабильности лазерных красителей класса алкил-BODIPY в этаноле [4]. Введение донорных заместителей в лиганд уменьшает, а акцепторных – увеличивает стабильность комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-90011-Бел\_а) и гранта Президента РФ НШ-13005.2014.2.

### Список литературы

1. Ulrich G., Ziessel R., Harriman A. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008.– V.47.– P.1184–1201.
2. Yutanova S.L., Berezin M.B., Semeikin A.S. et al. // *Rus. J. Gen. Chem.*, 2013.– V.83.– P.545–550.
3. Rumyantsev E.V., Alyoshin S.N., Marfin Yu.A. // *Inorg. Chem. Acta.*, 2013.– V.408.– P.181–187.
4. Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Solodova T.A. et al. // *Opt. and Spectr.*, 2013.– V.115.– P.708–717.

---

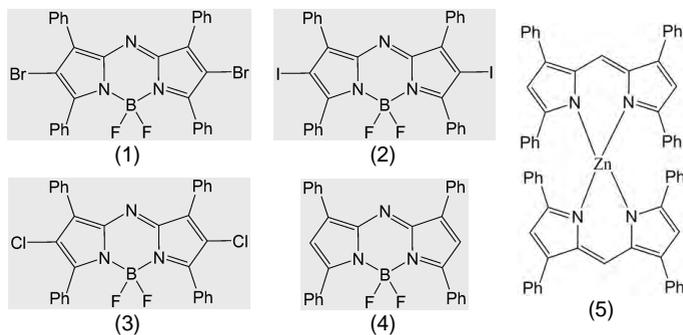
## **Исследование фотоники борфторидных аза-замещенных комплексов дипиррометенов с p- и d-элементами**

Д.Е. Башкирцев, Ю.В. Аксенова, А.А. Прокопенко  
Научный руководитель – д.ф.м.н, профессор Р.Т. Кузнецова

*Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36  
rector@tsu.ru, danil.bashkirtsev@gmail.com*

Изучение дипиррометенов различного строения является одним из успешно развивающихся направлений современной химии. Повышенный интерес к данному классу соединений связан с их широким распространением во многих отраслях науки и практического применения [1]. Наиболее перспективными представителями данного семейства являются производные борфторидных комплексов дипиррометенов (BODIPY) с p- и d-элементами, обладающие уникальными фотохимическими характеристиками. Для успешного применения дипиррометеновых комплексов и создания различных оптических устройств на их основе необходимо систематическое исследование фотохимических и фотофизических свойств и установление их связи с особенностями строения комплексов. В связи с этим целью данной работы было изучение спектрально-люминесцентных свойств растворов ряда BODIPY-комплексов. Спектрально-люминесцентные свойства изучены методами электронной и люминесцентной спектроскопии.

Объектами исследования в данной работе являются борфторидные комплексы дипиррометенов (рис. 1), синтезированные в Институте химии растворов РАН, с соблюдением контроля чистоты соединений. Состав и структура соединений подтверждены данными ПМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. В качестве растворителей использовались этанол (96%) и этилацетат марки ХЧ. Измерение спектров поглощения, флуоресценции и квантовых выходов излучения методом



**Рис. 1.** Структурные формулы и обозначения изученных соединений : 1 –  $Br_2(Ph)_4-N-BODIPY$ ; 2 –  $I_2(Ph)_4-N-BODIPY$ ; 3 –  $Cl_2(Ph)_4-N-BODIPY$ ; 4 –  $(Ph)_4-N-BODIPY$ ; 5 –  $Zn[(Ph)_4dpm]_2$

эталона с погрешностью 10% производилось на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь) с соблюдением методик измерения. Спектры флуоресценции, фосфоресценции, возбуждения люминесценции и времена жизни долгоживущего излучения с погрешностью 10% в замороженном (77 K) недегазированной этаноле измерены на спектрометре CARY ECLIPSE (Varian) с криостатом Optistat-DN-100 (Oxford Instrument).

Аза-замещенные борфторидные комплексы дипирролилметенов характеризуются высокоинтенсивными максимумами поглощения в области 642–648 нм, отвечающими электронному переходу  $S_0-S_1$ , и низкоэффективной флуоресценцией в области 671–674 нм, благодаря эффекту «тяжелых» атомов, увеличивающих интеркомбинационную конверсию.

При замене комплексообразователя бора на цинк, флуоресценция исчезает, наряду с полосой  $S_0-S_1$  перехода наблюдается более коротковолновой максимум (590 нм), изменяющий форму спектра, что связано, предположительно, с повышением неплоскостности комплексов и увеличением доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения.

Комплекс цинка обладает долгоживущим излучением в виде фосфоресценции и замедленной флуоресценции в замороженных растворах. Отсутствие фосфоресценции для галогенированных BODIPY соединений может быть связано с эффективным тушением триплетов кислородом, поэтому, предполагается, что дальнейшее изучение этих комплексов необходимо проводить в среде, свободной от кислорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 14-03-90011\_Бел-а) и гранта Президента РФ (№)НШ-1305.2014.2.

### Список литературы

1. Р.Т. Кузнецова, Ю.В. Аксенова, Д.Е. Башкирцев, А.А. Прокопенко, Е.Н. Тельминов, Г.В. Майер, Н.А. Дудина, Е.В. Антига, Ю.А. Никонова, М.Б. Березин, А.С. Семейкин // Оптика и Спектроскопия, 2015.– Т.49.– №1.– С.18–25.

### Определение молочной кислоты электрохимическими методами

С.С. Бойченко, А.А. Орешина

Научные руководители – к.х.н., доцент Дубова Н.М.;  
инженер Максимчук И.О. кафедры ФАХ ИПР ТПУ

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, boychenko-stanislav@mail.ru*

Молочная кислота (МК) одна из простейших гидроксикарбоновых одноосновных кислот, являющаяся конечным продуктом тканевого обмена практически всех живых организмов, а также натуральным или искусственным компонентом многих пищевых продуктов. МК относится к числу наиболее важных для анализа веществ и её содержание в биологических жидкостях дает представление о здоровье человека, является маркером ряда заболеваний. Существуют различные методы определения МК, такие как ферментно-флуоресцентный, жидкостной хроматографии и полярографии [1] и др. Одними из перспективных являются электрохимические методы анализа: вольтамперометрия, потенциометрическое (ПТ) амперо-метрическое титрование (АТ). Для них характерны высокая чувствительность, селективность, легкость автоматизации; они не требуют дорогостоящего оборудования [2]. Сведения по определению МК электрохимическими методами немногочисленны.

Целью исследования является разработка условий и методик определения МК различными электрохимическими методами.

Определение концентрации МК методами ПТ и АТ проводилось на электрохимическом стенде. В качестве индикаторных электродов использовали стеклянный и платиновый электрод; электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод. ПТ основано на использовании реакции нейтрализации и построении интегральной кривой титрования в координатах  $\text{pH} - V_{\text{титр.}}$ , из которой находилась эквивалентный объем щелочи.

В основе определения МК методом АТ лежало изучение её влияния на предельный ток восстановления  $\text{Mo(VI)}$ , так как из литературных данных известен эффект ингибирования МК этого процесса [1]. Иссле-

дование проводили на Pt-электроде в различных фоновых электролитах ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{KH}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) при различном значении pH (1–9). Для выбора потенциала (E), при котором наблюдался диффузионный ток восстановления Mo(VI), снималась поляризационная кривая: зависимость тока восстановления Mo(VI) от E (рис. 1). Значение

$E_{\text{диф.}} = -1,8 \text{ В}$ . Выбран фоновый электролит, на котором наблюдалась линейная зависимость I диф. от концентрации Mo(VI) в растворе:  $0,1 \text{ M NaNO}_3$ , pH=1. Кислую среду создавали добавлением азотной кислоты.

Добавление МК сопровождалось ингибированием процесса электровосстановления Mo и уменьшением  $I_{\text{диф.}}$ .

Проведенные исследования показали, что определение МК методом ПТ позволяет определять ее концентрацию в диапазоне  $1 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, что значительно меньше, чем при определении методом АТ. Разработаны методики определения МК методом ПТ в некоторых пищевых продуктах. Правильность методики оценивали методом «введено-найдено» и сравнением результатов полученных методом вольтамперометрии [3]. Погрешность определения не превышала 10–15%.

### Список литературы

1. Кулаева Л.Т., Сирко В.Н., Макарова Л.М. Полярографический анализ содержания молочной кислоты, 1999.– С.86–87.
2. Осипова Е.А. Электроаналитические методы и проблема охраны окружающей среды, 2001.– С.39–51.
3. Максимчук И.О., Слепченко Г.Б., Бакибаев А.А. Способ количественного определения молочной кислоты методом вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде, Публикация патента 27.08. 2014.

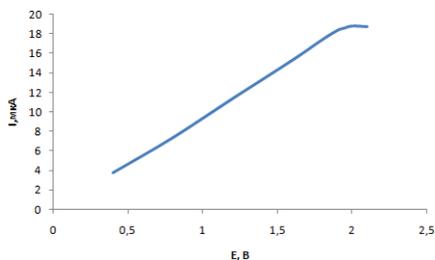


Рис. 1. Зависимость тока восстановления Mo(VI) от E. Фон:  $0,1 \text{ M NaNO}_3$ , pH=1;  $C(\text{Mo}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л

## **Поверхностный молекулярный импринтинг метиленового синего в иммобилизованную белковую матрицу**

Е.В. Булатова, Н.Г. Таныкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю.Ю. Петрова

*Сургутский государственный университет*

*628412, Россия, ХМАО – Югра, г. Сургут, пр. Ленина, 1, bulatova\_e\_v@mail.ru*

Методы получения органических полимеров для молекулярного распознавания разработаны достаточно хорошо. Однако полимерные матрицы обладают рядом недостатков, обусловленных их «объемностью», в том числе невысоким эффективным числом сайтов распознавания и недостаточной проницаемостью по отношению к молекулам темплата. Один из вариантов решения данной проблемы – поверхностный молекулярный импринтинг, который позволяет повысить доступность сайтов распознавания, а также увеличить их количество, например, путем фиксации полимера на поверхности частиц с высокой удельной площадью поверхности. Иммобилизация полимеров способствует, кроме того, улучшению и прочих их характеристик. Так, иммобилизация биополимеров (белков) с последующей химической модификацией (шивкой для формирования сайтов распознавания) снижает их склонность к набуханию, повышает термостабильность и устойчивость к действию растворителей.

В рамках данной работы предполагалось осуществить молекулярный импринтинг в белковую матрицу, ковалентно связанную на поверхности носителя – модифицированного мезопористого  $\text{SiO}_2$ , с целью получения высокоселективного сорбента для концентрирования и последующего определения биологически активных веществ или суперэтокотоксикантов в качестве темплатов, биосовместимых или связываемых с импринтируемой матрицей.

Новизна работы заключается в методе молекулярного импринтирования, который не предполагает использования принципа предорганизации: вместо получения комплексов мономер-темплат с последующей полимеризацией используется внедрение молекул темплата в предварительно привитую (например, карбодимидной шивкой) в среде натрий-фосфатного буфера (рН 7,4) белковую матрицу (бычий сывороточный альбумин, БСА) на поверхности химически модифицированного  $\text{SiO}_2\text{-COOH}$  с последующей шивкой белка глутаровым альдегидом для получения «молекулярных отпечатков» темплата. Для реализации предложенного принципа использовали метиленовый синий (МС), спо-

собный связываться с БСА, в качестве темплата. Концентрацию вымываемого МС в этаноле и степень вымывания К (%) контролировали спектрофотометрически при 293 и 654 нм, а вымывание БСА оценивали при 220 нм.

Степень импринтинга МС составила 96%. Степень вымывания темплата этанолом при комнатной температуре в течение 1 ч составила 90%, через 7 часов 99,5%. Слабо связанный БСА в этих условиях вымывается в 1–2 отмывки по 1 ч. Было показано, что действие ультразвука приводит к значительному вымыванию белка. Поэтому оптимальными условиями отмывки темплата этанолом выбрали 5–9 ч при комнатной температуре и осторожном перемешивании, или кратковременное вымывание при нагревании при температуре до 45 °С, хотя последнее требует уточнения.

Сорбцию МС из  $2 \cdot 10^{-5}$  М в этаноле в течение 3 ч практически не наблюдали (для неимпринтованного образца она составила не более 4%). Степень извлечения МС из водного раствора (рН 7,4) значительно выше, при этом максимальная степень извлечения для импринтированного и неимпринтированного образцов через 1 ч составила 83 и 77%. Через 5 мин импринтированный образец извлекает 50% МС, а импринтинг фактор составил 1,5. Было показано, что сорбция МС из водного раствора подчиняется кинетике псевдо-второго порядка.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «УМНИК», договор №0005443, УФО, Ханты-Мансийский Автономный округ – Югра АО).

---

## **Флуориметрическое определение бактериологических показателей качества природных вод**

Е.В. Булычева, О.А. Воронова, Е.В. Тимофеева  
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kosma13@yandex.ru*

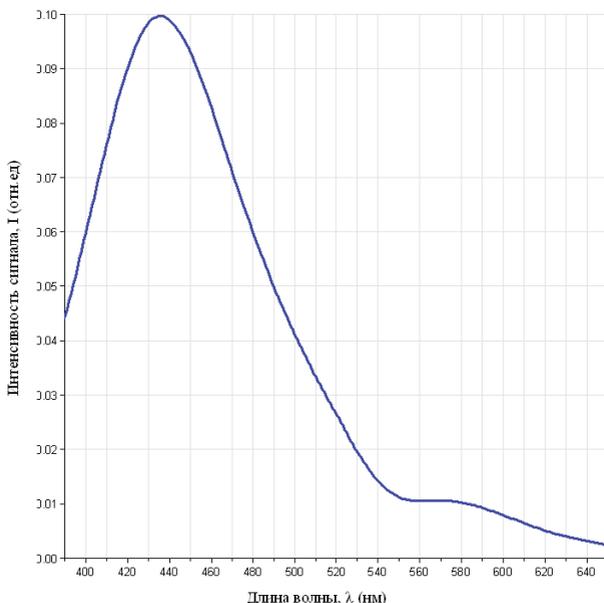
### **Введение**

На сегодняшний день, по данным Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ), почти три миллиарда жителей нашей планеты употребляют некачественную воду. По статистике от употребления грязной воды, в мире ежегодно умирает 18 миллионов взрослых и 4 миллиона детей.

Качество природных вод – это совокупность их свойств, обусловленные характером и концентрацией содержащихся в воде примесей [1]. Одним из важнейших показателей качества природных вод являются бактериологические показатели, так как более половины случаев отравлений некачественной водой связано с содержащимися в ней микроорганизмами.

Создание чувствительных, экспрессных, точных и простых методик определения содержания бактерий в природных водах является актуальной задачей химиков-аналитиков всего мира. В последнее время стремительно развиваются инструментальные методы определения данного показателя. Например, метод нефелометрии, метод проточной цитометрии и т.д., однако, данные методы обладают рядом недостатков: высокая стоимость оборудования, необходимость оптической прозрачности среды и определенное минимальное содержание микроорганизмов в объекте исследования.

Перечисленных недостатков лишен флуоресцентный анализ, обладающей высокой чувствительностью, селективностью, простотой аппаратного оформления и экспрессностью.



**Рис. 1.** Спектр регистрации флуоресценции пробы воды из р. Ушайка

### Экспериментальная часть

Использование флуоресцентного анализа для определения бактериальной загрязненности природных вод основано на измерении интенсивности сигнала от внутриклеточного метаболита никотинамидадениндинуклеотид (NADH), которая напрямую зависит от количества микроорганизмов в объекте. Определяя по градуировочной зависимости количество бактерий, можно сделать вывод о степени бактериальной загрязненности исследуемой воды [2].

Для анализа была взята проба воды из р. Ушайка. Условия регистрации спектров флуоресценции были выбраны в соответствии с ранее проведенными исследованиями [3]. На рисунке 1 представлен спектр регистрации флуоресценции анализируемого образца.

Интенсивность флуоресцентного сигнала составляет 0,1 отн.ед. При пересчете по градуировочной зависимости в количественную характеристику, получили содержание бактерий  $3 \cdot 10^6$  КОЕ, что соответствует умеренно-загрязненной воде.

### Список литературы

1. Алексеев Л.С. Контроль качества воды: Учебник.– 3-е изд., перераб. и доп.– М.: ИНФРА-М, 2004.– 154 с.
2. ГОСТ 17.1.3.07-82 «Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков».
3. E.V. Bulycheva et al. Fluorescence Analysis of E. coli Bacteria in Water // Procedia Chemistry 10 (2014) 179–183.

---

### Изотопная масс-спектрометрия биогенных элементов при анализе объектов окружающей среды

П.А. Акулов<sup>1,2</sup>, О.В. Ветрова<sup>2</sup>, В.Н. Мелков<sup>2</sup>  
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Г.В. Симонова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pitakul@mail.ru

<sup>2</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем  
Сибирского отделения Российской академии наук  
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 10/3, vetrova.o.v@mail.ru

Основной принцип масс-спектрометрии – перевод нейтральных частиц в заряженные ионы, которые разделяются по величине отношения массы к заряду ( $m/z$ ). На основании общей картины распределения ионов по их массам (масс-спектр) можно идентифицировать химические

соединения.

Важная информация заключается также в изотопном составе химических элементов. Эту информацию можно извлечь с помощью масс-спектрометрии изотопных отношений. В этом методе определяется отклонение изотопного отношения элементов изучаемого образца по отношению к стандарту. Например, для углерода измеряется отклонение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  образца относительно стандарта, ископаемого моллюска *Belemnitella americana*.

Глобальный геохимический цикл и природные процессы регулируют реакции изотопного обогащения органических и неорганических соединений в природе, при этом важную роль в природных процессах играют биогенные элементы (C, O, H, N, S) [1].

Различие в массах молекул, построенных из разных изотопов того или иного элемента, приводит к различию их физических и физико-химических свойств. Например, при испарении воды с поверхности океана происходит обогащение атмосферной влаги легкими изотопами. Состав воды, выпадающей в качестве осадков, и состав грунтовых вод зависит от удалённости места суши от океана. Интерпретация изотопных отношений кислорода и водорода служит прекрасным средством индикации параметров окружающей среды [2]. Изотопный состав углерода является важным показателем, позволяющим изучить глобальный геохимический цикл этого элемента [3]. Нефть, уголь и, особенно, природный газ содержат относительно небольшое количество тяжелого изотопа  $^{13}\text{C}$ . Живые организмы также имеют специфический изотопный состав. Например, в растениях в процессе фотосинтеза происходит их обогащение легким изотопом  $^{12}\text{C}$ . При этом изотопный состав углерода тесно связан с видовой принадлежностью растения [4].

Изотопный анализ выполняется с помощью специального масс-спектрометра изотопных отношений. Комбинация его с газовым хроматографом увеличивает аналитические возможности метода. Инструментальным воплощением метода является изотопный хромато-масс-спектрометрический комплекс.

Практические применения изотопной масс-спектрометрии очень многообразны (геология, геохимия, экология, нефтехимия, археология, палеоклиматология, биология, медицина, криминалистика).

Конкретный пример возможностей данного метода – исследование изотопного состава гуминовых кислот, выделенных из образцов луговых почв (с. Киреевск).

Изотопное отношение было определено на изотопном масс-спектрометре (IRMS, Finnigan Delta V Advantage, Thermo Fisher Scientific),

соединенном с элементным анализатором (Flash EA 2000, Thermo Fisher Scientific). Элементный анализатор соединен с IRMS через систему Conflo IV (Thermo), которая дозирует образцы и газы сравнения. Данный тандем позволяет анализировать  $\delta(^{13}\text{C})$  и  $\delta(^{15}\text{N})$  одновременно.

Результаты анализов, полученные нами, с помощью изотопного масс-спектрометра, а также радиоуглеродные даты дают возможность судить о биогеохимических процессах, протекающих в почвах, осадках и могут быть полезны в построении палеоэкологических и палеоклиматических реконструкций.

### Список литературы

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды.– М.: Техносфера, 2013.– 632 с.
2. Севастьянов В.С. Проблемы аналитической химии.– Т.15.: Изотопная масс-спектрометрия легких газообразующих элементов.– М.: Физматлит, 2001.– 240 с.
3. Токарев М.И., Файнберг В.С., Ходеев Ю.С. Современные возможности и перспективы масс-спектрометрии легких элементов // Масс-спектрометрия, 2004.– Т.1(3).– С.179–190.
4. Glaser B. Compound-specific stable-isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) analysis in soil science // Journal of plant nutrition and soil science, 2005.– V.168.– P.633–648.

---

## Вольтамперометрическое исследование электрохимических свойств малахитового зелёного

Д.А. Вишенкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vishenkova\_darya@mail.ru*

Малахитовый зелёный (МЗ) катионный *n*-метилированный диаминотрифенилметановый краситель [1], используемый для окраски шелка, хлопка, кожи и бумаги, окрашивания микроскопических препаратов, как кислотно-основной индикатор, в криминалистике – для обнаружения пятен крови. Кроме того, соединение обладает мощными антигрибковыми, антибактериальными и антипаразитарными свойствами, в частности, демонстрируя эффективность в отношении ихтиофтириоза и грибка сапролегнии, поражающего икру рыб. Однако, несмотря на ряд положительных свойств МЗ токсичен и опасен для многих живых организмов, включая млекопитающих, способен вызывать поражение пече-

ни, обладает мутагенными свойствами, вызывает хромосомные аномалии, и, предположительно, является канцерогеном [2].

В данной работе исследования электрохимического поведения МЗ проводились с целью его дальнейшей идентификации в различных объемах, а также для доказательства возможности применения МЗ в качестве сенсора, при определении электрохимически неактивных соединений, таких как гепарин.

Все исследования по изучению электрохимических свойств МЗ выполнялись на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «Томьянлит», г. Томск) с трёхэлектродной системой, включающей индикаторный ртутно-пленочный электрод, хлорид серебряный электрод сравнения и вспомогательный платиновый электрод.

Электрохимические свойства МЗ изучались методом циклической и катодной инверсионной вольтамперометрии с постоянно-токовой развёрткой потенциала. По результатам циклической вольтамперометрии было получено, что МЗ электрохимически активен только в катодной области, на основании чего можно выдвинуть предположение о необратимости протекания электродного процесса. Изучение влияния рН на пик электровосстановления МЗ показало, что величина тока достигает своего максимума при  $\text{pH}=1,65$ . Более того, в работе исследовалось световое воздействие на сигнал от красителя, по результатам которого было получено, что сигнал МЗ на свету имеет меньшую интенсивность, чем сигнал от раствора красителя, находившегося в темноте, почти в 2 раза. На основании этого все дальнейшие исследования с использованием МЗ проводились в темноте при рН фонового электролита 1,65.

В ходе работы исследовано влияние потенциала накопления на величину тока электровосстановления МЗ на РПЭ при постоянном времени накопления (30 с) в области потенциалов от  $-2$  до  $0$  В. С уверенностью можно сказать, что максимальный ток восстановления МЗ на РПЭ при его концентрации в ячейке  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> достигается при потенциале накопления  $-0,2$  В. Также были записаны вольтамперные кривые в зависимости от скорости развертки потенциала (от  $40$  до  $300$  мВ/с), построенный по полученным данным график  $I=f(\sqrt{W})$  носил полностью линейный характер. Данные зависимости указывают на наличие адсорбции МЗ на поверхности РПЭ.

В результате исследования при подобранных оптимальных условиях эксперимента, выполнено определение МЗ в модельных средах, а также представленная в данной работе электрохимическая система, имеющая в своём составе МЗ, была успешно применена для косвенного

определения гепарина в лекарственных препаратах [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» и гранта РФФИ «Мой первый грант» №14-03-31562.

### Список литературы

1. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия.– М.: Химия, 1979.– С.748–749.
2. Shivaji Srivastava, Ranjana Sinha, D. Roy . Review. Toxicological effects of malachite green // Aquatic Toxicology, 2004.– Vol.66.– №3.– P.319–329.
3. Vishenkova D.A. , Korotkova E.I. , Dorozhko E.V. Electrochemical determination of heparin in pharmaceuticals with using malachite green // Advanced Materials Research, 2014.– Vol.1040.– P.292–296.

---

## Определение холестерина в биологических объектах вольтамперометрией

К.В. Дёрина, Е.В. Дорожко

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [derinaksenia@yandex.ru](mailto:derinaksenia@yandex.ru)

Холестерин играет в организме человека существенную роль. Он является прекурсором стероидных гормонов, ряда провитаминов и желчных кислот, а также входит в состав клеточных мембран. Кроме того, уровень потребляемого холестерина играет существенную роль в клинической терапии синдрома Смита-Лемли-Опица.

Тем не менее, показано, что холестерин может являться одним из маркеров ряда сердечно-сосудистых заболеваний (атеросклероза, гипертензии, церебрального тромбоза), нарушений липидного обмена и сахарного диабета. Согласно официальной статистике Всемирной Организации здравоохранения смертность от сердечно-сосудистых заболеваний в 2012 году составила 17,5 миллиона человек (31 % всех случаев смерти в мире).

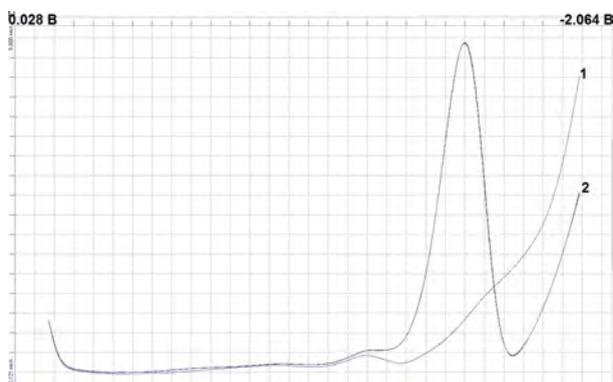
На сегодняшний момент существуют аналитические методы, позволяющие измерять содержание холестерина в биологических объектах различной природы. Наиболее широко в практике применяются спектрофотометрические, ферментативные и хроматографические методы. Каждый из существующих методов обладает некоторыми недостатками. В последнее десятилетие широкое применение в науке и технике нашли сенсоры позволяющие определять содержание биологически активных веществ с высокой точностью, селективностью и экспрессно в

пробах малого объема.

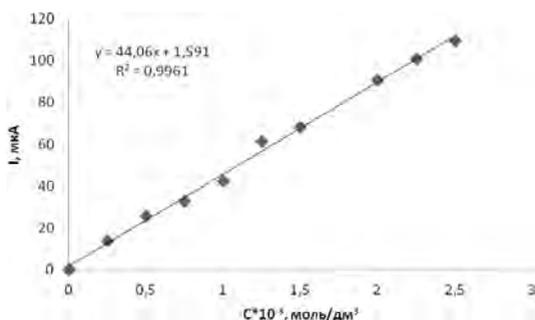
Целью данной работы явилась разработка методики определения холестерина при помощи вольтамперометрического сенсора.

Для определения применялся вольтамперометрический анализатор тиоловых соединений АТ (ООО НПП «Полиант», Томск). В качестве рабочего использовался графитовый электрод с иммобилизованными на поверхности ферментами (смесь холестерин оксидазы, холестерин эстеразы и пероксидазы хрена), в качестве электродов сравнения и вспомогательного – хлоридсеребряный электрод. В качестве фоновой электролита использовался фосфатный буфер с  $\text{pH}=6,86$ .

Предполагается прямое электрохимическое взаимодействие (окисление) холестерин оксидазы и потом холестерина с получением холестеона. Также предполагается наличие химического взаимодействия меж-



**Рис. 1.** Вольтамперометрическая кривая в отсутствие аналита (1) и в присутствии 10 мкл пробы крови человека (2)



**Рис. 2.** Зависимость сигнала перекиси от содержания холестерина в электрохимической ячейке

ду кислородом, содержащимся в порах рабочего электрода (применяется пористый графит) с холестерин оксидазой с образованием также холестерона и перекиси водорода. В случае отсутствия пероксидазы хрена на поверхности графита перекись, образующаяся при взаимодействии холестерина и кислорода, содержащегося в порах может оказывать мешающее влияние на получаемый электрохимический сигнал, служащий откликом сенсора. Для подтверждения последнего пункта было проведено исследование влияния пористости материала на сигнал. Для этого следует в качестве подложки применялся стеклоуглеродный электрод, на который иммобилизовали фермент. Поскольку при отсутствии пероксидазы хрена калибровочная кривая будет иметь достаточно линейный вид, высказанное предположение было принято верным.

В ходе исследования был получен сигнал перекиси. Внесение в ячейку холестерина в эквивалентных количествах приводило к релевантному изменению полученного сигнала перекиси. Благодаря применению вольтамперометрии, удалось повысить устойчивость работы сенсора по сравнению с ранее описанными в литературе. Помимо этого, полученный сенсор обладает достаточно высокой чувствительностью и позволяет получить отклик при содержании холестерина более  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> и более. Также сенсор обладает высокой стабильностью работы (не менее 14 дней). Полученная зависимость отклика от концентрации холестерина в ячейке была линейна в широком интервале от  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> до  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, применение сенсора может служить целям простого и достаточно точного содержания холестерина в крови пациента.

Работа выполнена при поддержке гранта Государственного Задания «Наука» и проекта ВИУ\_ИПР\_109\_2014.

---

## **Сенсор на основе ацетилацетонатов металлов для определения паров органических веществ в воздухе**

А.В. Егошина, Е.А. Газиева, И.В. Кирсанова  
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.А. Гавриленко

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dce@mail.ru*

На основе поверхностных слоев  $\text{Me}(\text{acac})_n$  предложено проводить измерение влажности или присутствия паров нуклеофильных веществ в воздухе. Поскольку у  $\text{Me}(\text{acac})_n$  наблюдается сильное влияние влагопоглощения на электрическую проводимость системы, основными тре-

бованиями, предъявленными к модифицирующим добавкам, являются высокая чувствительность к парам воды и достаточно сильное изменение проводимости в процессе влагопоглощения. Для исследования изготовлены образцы в виде тонких покрытий на подложках оксида алюминия. Для определения быстроты формирования электрического сигнала – отклика на влажность получены зависимости электропроводности и влагопоглощения от времени выдержки в средах с различной влажностью, в течение 20 минут равновесие полностью стабилизируется, затем значение электропроводности и влагосодержания существенно не изменяются.

Возрастание электропроводности, при увеличении влажности определяется повышением влагосодержания хелатных композиций. Кроме того, при поглощении паров воды возможно ослабление межмолекулярных связей внутри хелата за счет конкурирующего взаимодействия лигандов и координируемых нуклеофильных молекул, которые имеют более высокое значение диэлектрической проницаемости.

Первые порции сорбированной влаги взаимодействуют с наиболее ионизированными группами системы, образуя при этом первичную сферу гидратации, что не способствует значительному росту электропроводности. Дальнейшее возрастание электрической проводимости обусловлено наличием в хелатной композиции слабосвязанной воды, за счет процесса вторичной гидратации, что будет увеличивать степень диссоциации ионогенного модификатора, приводящую к повышению концентрации и подвижности носителей заряда.

Исследуемые системы обнаружили хорошую обратимость процессов сорбции паров воды и электрического сигнала. Полученные результаты можно объяснить наличием в  $\text{Me}(\text{acac})_n$  воды в конденсированном состоянии, что способствует полноте десорбции при понижении влажности. При многократном циклировании пленки сохраняли свои свойства и показали хорошую воспроизводимость в качестве датчиков воды и нуклеофильных соединений спиртов и анилина.

$\text{Al}(\text{acac})_3$  и  $\text{Zl}(\text{acac})_4$  показали самую низкую чувствительность.  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  показал наибольшую чувствительность к газу. Однако, зафиксировано снижение чувствительности пленок при длительном, более 72 ч контакте с воздухом. После прогревания в течение 3 ч структура стабилизируется и отклик становится линейным во всем диапазоне исследуемых концентрации, что связано с обратимым процессом сорбции влаги и её удалением в процессе нагревания.

Калиброванные смеси газов и паров тестовых веществ при комнатной температуре служили модельными объектами для испытания сен-

сорных свойств полученных слоев ацетилацетонатов металлов. Целью являлось определение паров метанола в воздухе, как одного из опасных компонентов атмосферы рабочих зон. Линейные отклики зафиксированы для углеводов в диапазоне концентраций 10–400 ppm. Для метанола в данном диапазоне зависимость симбатно нелинейная, что связано с накоплением сорбционных слоев и, соответственно, снижением чувствительности электрохимического сигнала при возрастании концентрации метанола. Следует отметить, что пары воды также снижают чувствительность, что связано с конкурентным механизмом образования внешнесферного комплекса ацетилацетоната металла с нуклеофильной молекулой. Восстановление работоспособности сенсора зафиксирована при использовании осушительной трубки или кратковременного нагрева до 60 °С. Установлено, что разработанный сенсор фиксирует сигнал пропорциональный содержанию углеводов в воздухе, что подтверждено использованием стандартного анализатора, но с более высокой чувствительностью и воспроизводимостью сигнала  $Sr < 0,13$ . Органические вещества могут быть определены до содержания 20 ppm при влажности воздуха менее 50 %.

### Список литературы

1. Gavrilenko M.A., Slizhov Yu.G., Faustova Zh.V., Kasymova T.A., Gavrilenko N.A. // *Advanced Mat. Res.*, 2014.– V.1040.– P.448–452.
2. Gavrilenko M.A., Kasymova T.A., Gavrilenko N.A. // *Procedia Chem.*, 2014.– V.10.– P.103–107.
3. Faustova Zh.V., Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A. // *Rus. J. Phys. Chem.*, 2013.– V.87.– №8.– P.1215–1217.

---

## Определение водорастворимых оксалат-ионов в почвах методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием

М.Г. Камбалина, Е.Ю. Каричева

Научный руководитель – к.г.-м.н., заведующий лабораторией А.А. Хвощевская

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, mari\_kambalina@mail.ru*

Определение щавелевой кислоты и ее солей (оксалатов) в почвах необходимо при агрохимической, мелиоративной и гигиенической оценке их качества, т.к. они являются индикатором загрязнения почв отходами различных производств (текстильной и др.) [1].

Для определения оксалат-ионов в почвах преимущественно ис-

пользуется метод капиллярного электрофореза [2]. В последнее время наибольшую популярность в определении низкомолекулярных кислот приобретает метод ионной хроматографии, имеющий более низкий предел обнаружения [3].

Цель работы: подбор условий и параметров определения водорастворимых оксалат-ионов в почвах методом ионной хроматографии.

Реактивы. Рабочие растворы оксалат-ионов готовили из стандартных образцов (Oxalate Standard, Fluka Analytical, США,  $c=1$  мг/см<sup>3</sup>). Градуировочные растворы (0,01–10 мг/дм<sup>3</sup>) готовили последовательным разбавлением рабочего раствора непосредственно перед анализом.

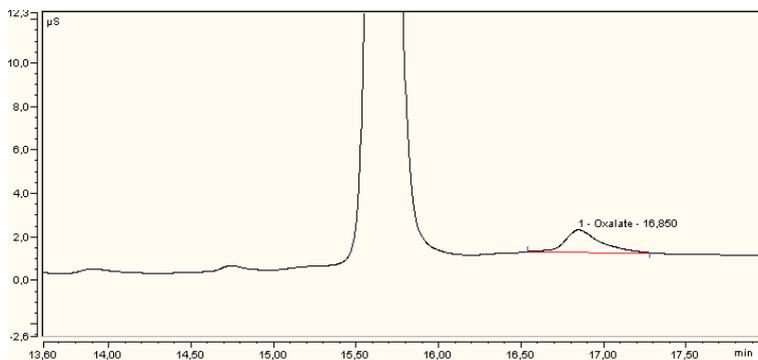
Оборудование. В качестве аналитического оборудования использовали безреагентный ионообменный хроматограф с градиентным элюированием ICS-2000 (Dionex, США), кондуктометрическим детектором, дегазатором, защитной колонкой-улавливателем карбонат-ионов CRD 200 (Thermo Scientific, США), разделяющей колонкой 2•50 мм IonPac AG 20 (Thermo Scientific, США) и подавителем фоновой электропроводности элюента ASRS 300 (2 мм) (Dionex, США).

Объем вводимой пробы составляет 1 см<sup>3</sup>, скорость подачи элюента – 0,25 см<sup>3</sup>/мин.

Управление прибором и обработка данных осуществляется с помощью программы Chromeleon.

Образцы и пробоподготовка. Образцы почв отобраны на территории г. Томска при проведении инженерных изысканий под строительство.

Для определения водорастворимых форм оксалат-ионов использовали фильтраты водных вытяжек, приготовленных по методике



**Рис. 1.** Хроматограмма водной вытяжки из почв (1 : 5) на колонке IonPac AG 20 (2 • 50 мм)

Е.В. Аринушкиной [4].

Результаты. На серии стандартных растворов оксалат-иона с концентрацией 5,0 мг/л экспериментально установлено время их удерживания, составляющее  $16,85 \pm 0,10$  мин.

Для устранения мешающего влияния солевой матрицы почвы и селективного выделения хроматографического пика оксалат-иона определена оптимальная величина удельной электрической проводимости исследуемого раствора 200 мкСм/см при соответствующей кратности разбавления фильтрата водной вытяжки.

Концентрация оксалат-иона определяется методом градуировочного графика. Диапазон определяемых концентраций оксалат-иона составляет 0,05–50 мг/кг.

На рисунке представлена хроматограмма водной вытяжки из почв.

Таким образом, экспериментально установлены условия определения водорастворимых оксалат-ионов в почвах методом ионной хроматографии в диапазоне от 0,05 до 50 мг/кг.

### Список литература

1. Лисицкая И.Г. Контроль качества и экологической безопасности почв и урбаноземов / Лисицкая И.Г., Петухов В.И. // Горн. инф.-анал. бюл., 2013.– 266 с.
2. ПНД Ф 16.1:2.2.3:2.2.69-10 Определение водорастворимых форм неорганических и органических анионов в почвах, грунтах, глинах, донных отложениях.– СПб.: Люмекс, 2011.– 21 с.
3. Юсенко Е.В. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2013.– Т.13.– №3.– С.369–376.

---

### Антитела яичного желтка как перспективные иммунохимические реагенты

Т.С. Турова, Е.А. Колосова

Научный руководитель – к.б.н. Д.Н. Щербаков

*Алтайский государственный университет*

*656049, Россия, Барнаул, пр. Ленина, 61, kurchanovaea@gmail.com*

IgY-технологии – это технологии, основанные на использовании птичьих желточных антител. Впервые описал феномен передачи специфических антител против столбнячного токсина из сыворотки иммунизированных кур в яичный желток Феликс Клемперер в 1893 году [1].

Антитела из желтка птиц обладают рядом характеристик, делающих их привлекательным объектом для получения и использования в

иммунохимии:

- 1) Большая продуктивность (от одной курицы IgY 30–40 г в год);
- 2) Простота отбора IgY (сбор яиц вместо забора крови);
- 3) Малое количество антигена для иммунизации;
- 4) IgY не обладает пресекающей активности с другими иммуноглобулинами, что облегчает проведение иммунохимических тестов с этим антителом [2].

Несмотря на десятилетия использования IgY для иммунохимических тестов и налаженное производство этих антител в странах Европы и США, в России отсутствует научный и технологический задел в этой области. Для организации производства необходимо разработать дешевый и простой метод выделения антител из желтка яиц. Более того, совершенствование методов в последние годы может предложить новые подходы, которые позволят удешевить и упростить алгоритмы получения препаратов этих антител.

Различные методы выделения IgY были рассмотрены у De Meulenaer и Huyghebaert [3], и могут быть разделены на три основные группы:

- 1) Осадительные методы (осаждение сульфатом натрия или полиэтиленгликолем);
- 2) Хроматографические методы (гельпроникающая хроматография и др.);
- 3) Ультрафильтрация.

В последние годы, метод осаждения полиэтиленгликолем Полсона стал наиболее эффективным и часто используемым [4]. В то же время он не лишен недостатков.

Нами был предложен следующий алгоритм. Желток, предварительно очищенный от белка фильтровальной бумагой, гомогенизировали с дистиллированной водой в соотношении 1 : 15. Полученный раствор желтка доводили до pH=5 и замораживали в течение 12 ч при  $-20^{\circ}\text{C}$ . После раствор размораживали при комнатной температуре. Последующее разделение водных и липидных частей проводили простой фильтрацией.

В супернатант добавляли хлорид натрия 8,8% массы на объем. После полного растворения осадителя раствор доводили до pH=4 и оставляли на 2 ч.

Выпавший осадок отделяли центрифугированием в течение 15 мин при  $4^{\circ}\text{C}$  при 6000 об./мин. Осадок IgY растворялся в 3 мл PBS (Na-фосфатный буфер) и диализировался в течение ночи против PBS в объеме

1 л. Утром раствор заменяли на свежий и диализировали еще в течение 3 ч.

Концентрацию белка рассчитывали в соответствии с законом Ламберта-Бера (коэффициентом молярной экстинкции 1,36). Измерение оптической плотности препарата проводилось на спектрофотометре Agilent Technologys Cary 60 UV-VIS при 280 нм.

Выход составил в среднем 50 мг с яйца.

Контрольное выделение IgY проводили методом Полсона. Выход составил 40 мг с яйца.

Для оценки сохранения биологической активности выделанных препаратов IgY, проведен иммуноферментный анализ. Проведена раститровка коммерческого Anti-Chicken конъюгата производства Sigma, меченного пероксидазой хрена, в диапазоне от 1 : 1000 до 1 : 80000. Было показано, что оба препарата сохранили биологическую активность.

Таким образом, была предложена схема выделения антител IgY из желтка кур. Предложенный метод позволяет выделять большие по сравнению с методом Полсона количества антител с сохранением их биологической активности.

### Список литературы

1. Klemperer, F. Ueber natürliche Immunität und ihre Verwerthung für die Immunisierungstherapie. Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie 31, 356–382.
2. Schade, R. & Hlinak, A. Egg yolk antibodies, state of the art and future prospects. ALTEX 13, Suppl. 1, 5–9.
3. De Meulenaer, B. & Huyghebaert, A. Isolation and purification of chicken egg yolk immunoglobulins: a review. Food and Agricultural Immunology 13, 275–288.
4. Polson, A., von Wechmar, M.B. & van Regenmortel, M.H.V. Isolation of viral IgY antibodies from yolks of immunized hens. Immunological Communications 9, 475–493.

## Влияние текстурирования границы раздела на прочность слоистого соединения при локальном механическом воздействии

Т.А. Константинова, А.И. Мамаев, В.А. Мамаева,  
А.К. Чубенко, Е.Ю. Белецкая  
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Мамаев

*Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, konstantinova.ta9@gmail.com*

Разработка и создание новых функциональных слоистых материалов стойких при эксплуатации в условиях механической нагрузки невозможна без разработки теоретических моделей, описывающих формирование границы раздела с заданным строением.

При нагружении детали вдоль покрытия, на слоистый материал действуют две силы – отрывающая и растягивающая, действующие перпендикулярно и вдоль границы раздела  $\gamma$ , соответственно:

$$F_{\perp} = \frac{F}{S(z(\Delta_x, \Delta_y))} \cdot \sin \left\{ \arctg \left[ \frac{\partial z(\Delta_x, \Delta_y)}{\partial x} \right] + \gamma \right\};$$

$$F_{\parallel} = \frac{F}{S(z(\Delta_x, \Delta_y))} \cdot \cos \left\{ \arctg \left[ \frac{\partial z(\Delta_x, \Delta_y)}{\partial x} \right] + \gamma \right\};$$

где, учитывая параметры текстурирования поверхности – высоту пиков  $a$  и  $b$  и шаг между минимумами  $m$  и максимумами  $n$ , угол

$$\text{действия } \gamma, \Delta_x = \frac{x}{2\pi n} \quad \text{и} \quad \Delta_y = \frac{y}{2\pi n} \quad .$$

За счет текстурирования происходит перераспределения максимальной силы и уравнивание тангенциальной и нормальной составляющей, увеличение площади поверхности, что приводит к уменьшению удельной нагрузки и, соответственно, к увеличению предельных механических нагрузок, которые может выдержать покрытие без разрушения.

Для выявления оптимальных параметров текстурированной поверхности покрытия воспользуемся относительной величиной  $X$ :

$$X = \frac{H_1 - H_0}{H_0} \quad ,$$

где  $H_1$  – напряжение для текстурированной поверхности,  $H_0$  – напряжение для гладкой поверхности.

Анализ зависимостей величин нагрузок от параметров текстурирования, при одинаковой внешней нагрузке по координатам  $x$  и  $y$  (рис. 1), показал, что относительная нагрузка сосредотачивается при значениях меньше единицы, то есть текстурирование границы раздела приводит к более прочному соединению покрытия с основой. Наблюдается волнообразная зависимость от величины шага.

Таким образом, показано, что напряжение отрывное и растягивающее на текстурированной поверхности всегда меньше, чем на гладкой, и при некоторых значениях параметров текстуры наблюдаются минимальные значения как отрывной, так и растягивающей нагрузки.

Из анализа зависимостей на рисунке 2 видно, что при волновом текстурировании появление дефекта приводит к резкому снижению величины нагрузки в максимумах [1].

Особенность поведения текстурированной поверхности слоистого покрытия при нагружении заключается в том, что образующиеся микротрещины замкнуты и не приводят к образованию магистральной

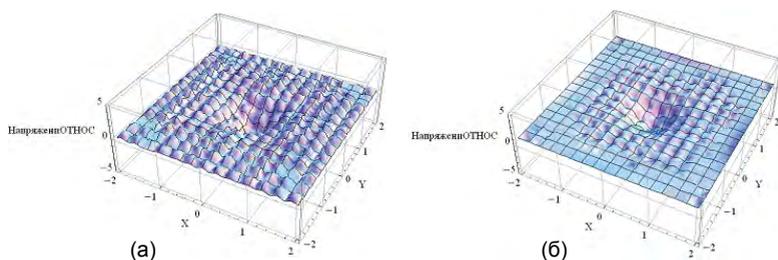


Рис. 1. Зависимость величины относительной нагрузки по координатам  $x$  и  $y$ : а) отрывная, б) растягивающая

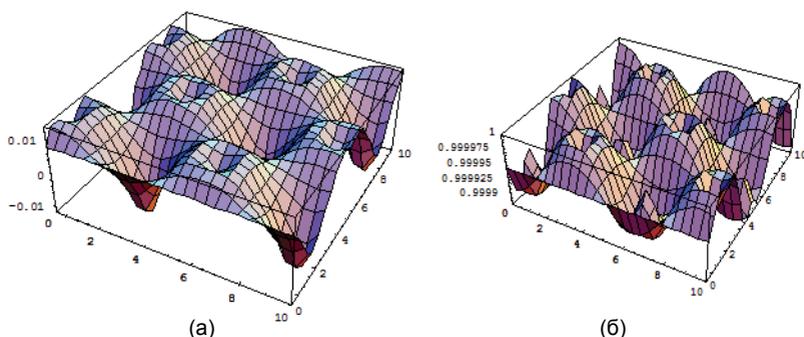


Рис. 2. Распределение а) тангенциальных и б) нормальных сил при появлении дефекта

трещины на поверхности покрытия, и снимают напряжение в этой части соединения покрытия с основой. Это приводит к уменьшению нагрузок. При дальнейшем нагружении происходит образование концентрических кольцевых трещин, которые снимают нагрузку, но не приводят к отслоению материала покрытия. Отслоение материала можно ожидать, когда кольца микротрещин начнут пересекаться.

### Список литературы

1. Мамаев А.И, Мамаева В.А., Дорофеева Т.И., Емельянова Е.Ю. // Известия высших учебных заведений. Физика, 2012.– Т.55.– №9/3.– С.78–86.

## Влияние текстурирования границы раздела на прочность слоистого соединения при локальном термическом воздействии

Т.А. Константинова, А.И. Мамаев, В.А. Мамаева,  
А.К. Чубенко, Е.Ю. Белецкая  
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Мамаев

*Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, konstantinova.ta9@gmail.com*

На сегодняшний день перед наукой поставлена такая актуальная задача, как создание новых материалов, стойких при ударном температурном точечном воздействии. И, конечно же, чрезвычайно острым остается вопрос моделирования процессов разрушения, так как полученные в процессе моделирования результаты позволяют управлять формированием слоистых материалов определенного состава и с заданной текстурой границы раздела фаз.

При нагружении детали вдоль покрытия, на слоистый материал действуют две силы – отрывающая и растягивающая, действующие перпендикулярно и параллельно границе раздела [1]. Учитывая параметры текстурирования поверхности покрытия – высоту пиков,  $a$  и  $b$  и шаг между минимумами  $m$  и максимумами  $n$ :  $\Delta_x = \frac{x}{2\pi n}$ ,  $\Delta_y = \frac{y}{2\pi n}$  нагрузки, действующие на поверхность под углом  $\gamma$ , определяются следующими соотношениями, соответственно:

$$F_{\perp} = \frac{F}{S(z(\Delta_x, \Delta_y))} \cdot \sin \left\{ \arctg \left[ \frac{\partial z(\Delta_x, \Delta_y)}{\partial x} \right] + \gamma \right\};$$

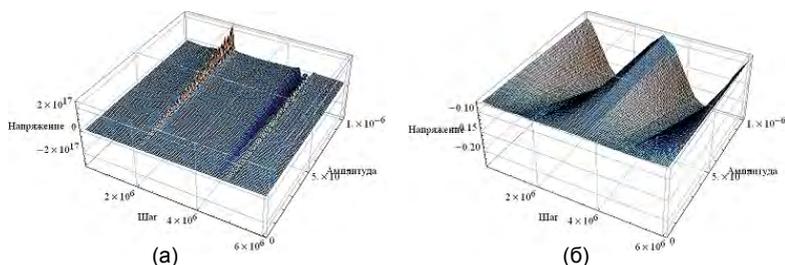
$$F_{II} = \frac{F}{S(z(\Delta_x, \Delta_y))} \cdot \cos \left\{ \arctg \left[ \frac{\partial z(\Delta_x, \Delta_y)}{\partial x} \right] + \gamma \right\};$$

Для выявления оптимальных параметров текстурированной поверхности покрытия воспользуемся относительной величиной  $X$ :

$$X = \frac{H_1 - H_0}{H_0}$$

где  $H_1$  – напряжение для текстурированной поверхности,  $H_0$  – напряжение для гладкой поверхности.

Сравнение изменения величин сил, действующих на слоистый материал покрытия в относительных единицах при условиях  $b=0,02$ ,  $m=5 \cdot 10^{-5}$ ,  $a=1 \cdot 10^{-6}$ ,  $\tau=2 \cdot 10^{-5}$ ,  $x=10^{-6}$ ,  $y=10^{-6}$ ,  $z=20 \cdot 10^{-6}$ , где  $\tau$  – время от начала воздействия приведено на рисунке 1.

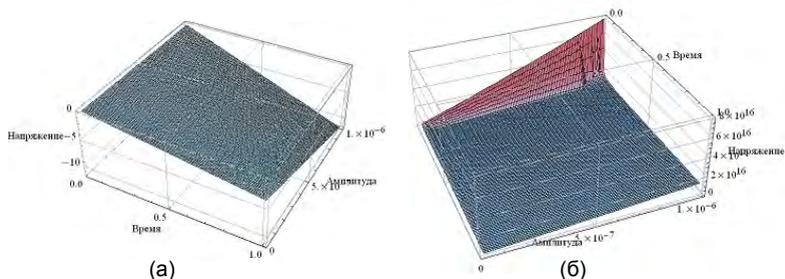


**Рис. 1.** Зависимость относительного напряжения от шага и амплитуды текстурированной волнообразной поверхности покрытия: а – отрывная нагрузка; б – растягивающая нагрузка

Из анализа зависимостей видно, что в интервале значений параметра  $m=3,25 \cdot 10^6 - 4,75 \cdot 10^6$  сила отрыва меньше 0, а в интервале  $m=3,25 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^6$  сила растяжения максимально мала, это значит, что в этой области значений параметров проявляется наибольшая прочность соединения покрытия с металлом.

Таким образом, при помощи моделирования появляется возможность определить наиболее оптимальную область параметров текстуры, в которой будет происходить минимальное нагружение покрытия. В данном случае оптимальной областью параметра  $m$  является  $3,25 \cdot 10^6 - 4,75 \cdot 10^6$ .

На рисунке 2 приведены относительные отрывные и растягиваю-



**Рис. 2.** Зависимость относительного напряжения от шага амплитуды текстуры и времени температурного воздействия: а) растягивающая нагрузка, б) отрывная нагрузка

щие нагрузки в зависимости от времени воздействия тепловой нагрузки.

Основное влияние амплитуда текстуры оказывает в начальный момент времени, причем, чем больше амплитуда текстуры, тем больше отрывные нагрузки. При времени воздействия больше 0,1 с от времени воздействия отрывная нагрузка зависит слабо, это связано с тем, что за длительное время поля напряжения и температуры выравниваются. Таким образом, если покрытие выдерживает нагрузки более 0,1 с, то из расчетов следует, что оно будет работать без разрушения достаточно долгое время.

### Список литературы

1. Мамаев А.И, Мамаева В.А., Дорофеева Т.И., Емельянова Е.Ю. // Известия высших учебных заведений. Физика, 2012.– Т.55.– №9/3.– С.78–86.

## **H<sup>+</sup>-селективные микроэлектроды с диапазоном функционирования, оптимальным для изучения процессов коррозии**

А.Г. Короткая, В.А. Назаров

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Егоров

*Белорусский государственный университет*

220030, Белоруссия, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, [nastja\\_kor3007@tut.by](mailto:nastja_kor3007@tut.by)

Одной из перспективных сфер применения потенциометрического метода анализа и, в частности, рН-метрии является локальное изучение процессов коррозии с использованием микроэлектродов, которое дает возможность в режиме реального пространства и времени контролировать изменение состава среды над очагами коррозии, позволяет глубже

понять механизмы коррозии и наметить новые пути к созданию коррозионно стойких покрытий [1]. Значения pH в области очага коррозии могут изменяться в широких пределах: от 2 в анодной зоне до 12 в катодной зоне. Электроды на основе нейтральных переносчиков аминного характера, селективные к  $H^+$ , известны давно [2], однако коммерчески доступные коктейли для  $H^+$ -селективных микроэлектродов ( $H^+$ -СЭ) на основе тридодециламина и 4-нанодецилпиридина характеризуются диапазоном функционирования (pH 4,5–11 и 2–9 соответственно) [3], недостаточным для проведения коррозионных исследований.

Ширина рабочего диапазона функционирования  $H^+$ -СЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера определяется в кислой среде протеканием экстракционных процессов с участием анионов и в щелочной среде – обменных процессов с участием посторонних катионов [4]. Основным фактором, влияющим на интенсивность этих процессов, тем самым определяя линейность электродной функции, является основность нейтрального переносчика: чем меньше основность нейтрального переносчика, тем больше рабочий диапазон смещен в область низких значений pH, и наоборот.

Нами изучены рабочие характеристики  $H^+$ -селективных микроэлектродов на основе двух впервые синтезированных нейтральных переносчиков ионов водорода: 3,4,5-трис(додецилокси)бензилдигексиламина ( $H^+$ -С-1) и бензилдоктадециламина ( $H^+$ -С-2). На рисунке 1 представлены электродные функции  $H^+$ -селективных микроэлектродов на основе этих нейтральных переносчиков, а также на основе коммерчески доступных коктейлей, содержащих в качестве нейтрального переносчика тридодециламина ( $H^+$ -ионофор I) или 4-нанодецилпиридина ( $H^+$ -ионофор II). Все измерения проводились на фоне 0,05 М NaCl, традиционно используемом в качестве коррозионной среды. Установлено, что микроэлектрод на основе композиции бензилдоктадециламина в качестве нейтрального переносчика

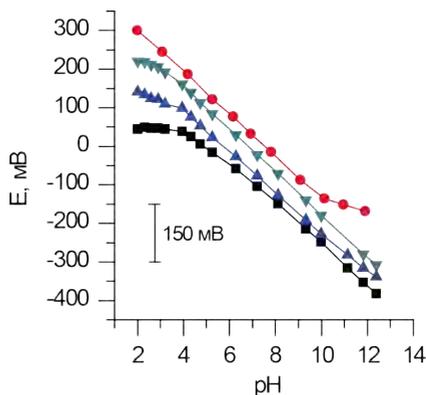
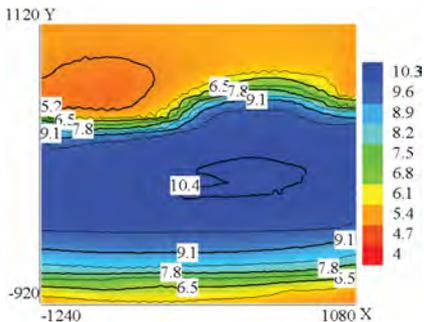


Рис. 1. Влияние природы ионофора на рабочий диапазон функционирования  $H^+$ -СЭ: ■ –  $H^+$ -ионофор I, ▲ –  $H^+$ -С-1, ▼ –  $H^+$ -С-2, ● –  $H^+$ -ионофор II

и калия тетраакс-(4-хлорфенил)бората в качестве ионообменника, растворенных в о-нитрофенилоктиловом эфире, имеет наилучший рабочий диапазон pH (2,6–12,3) с Нернстовским наклоном (55,0 мВ/pH). Данный микроэлектрод был успешно применен для изучения процессов коррозии методом локальной сканирующей потенциометрии (рис. 2). Диаметр рабочей поверхности микроэлектрода составлял 2 мкм, площадь сканирующей поверхности – 4–5 мм<sup>2</sup>, расстояние от электрода до поверхности металла – 50 мкм.



**Рис. 2.** Изучение распределения pH на образце стали, покрытой алюминий-цинковым сплавом, с использованием H<sup>+</sup>-СЭ на основе H<sup>+</sup>-С-2

### Список литературы

1. Lamaka S.V., Souto R.M., Ferreira M.G.S. // Edition 2010. Formatex Research Center, Badajoz, Spain., 2010.– V.3.– P.2162–2173.
2. Coon R.L., Lai N.C., Kampine J.P // J Appl. Physiol., 1976.– V.40.– P.625–629.
3. Каталог ионофоров Fluka [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-reagents/sensoric-applications.html> (10.03.2015).
4. Egorov V.V., Lushchik Ya.F. // Talanta, 1990.– V.37.– №5.– P.461–469.

### ГХ-МС определение растворителей в лактиде после перекристаллизации

Д.С. Крутась, М.К. Заманова, О.Ю. Федорова, В.Н. Глотова  
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

*Томский политехнический университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [krutas@tpu.ru](mailto:krutas@tpu.ru)

Синтез биорезорбируемого и биосовместимого полимера полилактида в основном проводят двумя способами: полимеризацией молочной кислоты в растворе с применением азеотропообразователей и полимеризацией лактида, полученного из олигомера молочной кислоты.

Содержание примесей в лактиде может оказывать существенное

влияние на молекулярную массу и свойства полимера. Вследствие чего возникает необходимость в очистке лактида с использованием методов перекристаллизации, дистилляции, экстракции, ректификации и метода рекристаллизации [1]. Перекристаллизацию лактида проводят из легколетучих ароматических растворителей или эфиров с применением различных адсорбентов.

Цель данной работы – отработка методики количественного определения остаточного содержания растворителей в лактиде после перекристаллизации методом ГХ-МС.

Для приготовления градуировочных растворов использовали растворители фирмы «Экос-1» квалификации «для хроматографии» – бензол, толуол, этилацетат, бутилацетат, этиловый спирт, а также дихлорбензол фирмы «Krezol» марки «ч.д.а.».

Определение содержания растворителей в лактиде методом ГХ-МС проводили на газовом хроматографе Agilent 7820 с масс-селективным детектором Agilent 5975 на трех колонках с различной неподвижной фазой: полярная полиэтиленгликолевая колонка HP-Innowax, неполярная 100%-полиметилсилоксановая колонка HP-1ms, малополярная колонка DB-5ms с неподвижной фазой (5% фенил)-метилполисилоксан.

Было установлено, что наиболее эффективно разделение на малополярной колонке DB-5ms. Был подобран оптимальный режим термостата колонки при хроматографировании: начальная температура 50 °С (выдержка в течение 5 мин.), повышение температуры со скоростью 15 °С/мин. до 280 °С с выдержкой при конечной температуре 10 мин.

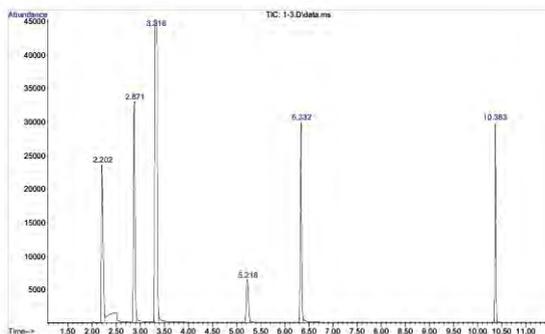
ГХ-МС-анализ исследуемых растворителей проводили в режиме сканирования (SCAN), чтобы определить набор характеристических ионов, и в режиме селективного ионного мониторинга (SIM). Применение режима SIM позволило добиться повышения селективности разделения и снижения предела обнаружения.

Точность методики была проверена параметрами сходимости и воспроизводимости. Правильность методики установили путем определения концентрации растворителей в образцах лактида с известным содержанием анализируемых веществ.

По описанной методике были проанализированы пробы лактида после перекристаллизации. Содержание растворителей в лактиде рассчитывали по уравнению, % мас.:

$$\omega_P = \frac{S_P - b}{a \cdot m_L} \cdot V_P \cdot \frac{100\%}{100_O}$$

где  $S_p$  – площадь пика растворителя;  $a$  – линейный коэффициент



**Рис. 1.** Хроматограмма градуировочного раствора по выделенным ионам ( $m/z$  45, 61, 84, 78)

уравнения калибровочной кривой;  $b$  – постоянный коэффициент уравнения калибровочной кривой;  $m_x$  – навеска образца лактида, взятого для анализа, мг;  $V_k$  – объем мерной колбы; 1000 – коэффициент перевода мкг в мг.

В результате проведенного исследования были подобраны оптимальные условия хроматографирования, позволяющие эффективно разделять малые концентрации растворителей в лактиде. Установлены параметры правильности, воспроизводимости и сходимости разработанной методики.

### Список литературы

1. Хлопов Д.С. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2011.– С.56–59.

## Бестоковый потенциал свежееобновлённого медного электрода в тиомочевинных растворах хлорида олова (II)

А.А. Кузнецов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Б.Я. Брянский

Омский государственный педагогический университет

644123, Россия, г. Омск, ул. Набережная Тухачевского, 14, borbr1956@mail.ru

В 2002 г. европейский парламент одобрил резолюцию «Отходы электрического и электронного оборудования», требующую сокращения использования содержащих свинец материалов [1]. При выборе альтернативы использованию свинца следует руководствоваться сте-

пенью опасности материалов. Такой альтернативой для покрытия поверхностей медных изделий является олово и некоторые его сплавы [2]. В данном сообщении приведены результаты исследования бестокового потенциала ( $E$ ) свежееобновлённого медного электрода [3] в тиомочевинных растворах хлорида олова (II), которые в настоящее время достаточно широко применяются для покрытия меди оловом и его сплавами в электротехнической промышленности.

### Методика эксперимента

Реактивы: хлорид олова(II)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.), тиомочевина (ТМ)  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  (ч.), серная кислота (х.ч.), дистиллированная вода. Температура растворов  $25 \pm 2$  °С.

Медный электрод (Cu) представлял собой проволоку длиной  $\sim 2$  см в тефлоновой оболочке с торцевой рабочей поверхностью. Эта поверхность обновлялась срезом тонкого её слоя резцом непосредственно в растворе с помощью датчика [4]. Потенциалы Cu измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода (х.с.э.) с помощью высокоомного милливольтметра. Потенциалы в работе приведены относительно х.с.э. Релаксационная кривая « $E$ -время ( $t$ )» после среза Cu (РК) оцифровывалась и заносилась в память компьютера. Для получения статистически достоверных данных РК снимались при прохождении резца в двух направлениях. Полученные данные затем усреднялись.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

В отсутствие ТМ бестоковый потенциал Cu до среза  $E^*$  в 0,1 М растворе  $\text{CuSO}_4$  равен 90 мВ, что не очень сильно отличается от значения равновесного потенциала  $E_p(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 83$  мВ, рассчитанного с учётом среднего коэффициента активности [5]. Смещение  $E^*$  от  $E_p(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  в анодном направлении можно объяснить протеканием, наряду с реакцией  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$  (P1), сопряжённых реакций, например, реакции восстановления растворённого в электролите кислорода, имеющей высокий стандартный равновесный потенциал  $E_p^\circ$ . Введение ТМ смещает  $E^*$  в отрицательную область тем больше, чем больше  $X$ . Такое смещение  $E^*$  можно объяснить связыванием части ионов меди с ТМ при избытке сульфата меди. После среза бестоковый потенциал смещается анодно до  $E_{\text{max}} \sim (0,13 - 0,14)$  В, что, возможно, связано с образованием ювенильной поверхности Cu. Однако  $E_{\text{max}}$  превышает  $E_p(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \sim +0,08$  В на  $\sim (0,05 \div 0,06)$  В, что указывает на сопряжённую катодную реакцию [6] с относительно высоким  $E_p$ , вероятнее всего на восстановление растворённого кислорода на поверхности Cu. Образование максимума и

дальнейшее смещение  $E$  уже в катодном направлении связано с анодной реакцией на этом участке РК, скорее всего с окислением  $Cu$ .

Потенциал  $E^*$  линейно смещается с ростом  $\lg Y$  ( $Y = C_{TM}/C_{SnCl_2}$ ) в отрицательную область. Смещение потенциала  $Cu$  до столь отрицательных значений объясняется, вероятнее всего, образованием прочного комплекса  $[Cu(TM)_4]^{2+}$  ( $pK[Cu(TM)_4]^{2+} = 15,39$  [5]). Действительно, катодный сдвиг  $E_{op}$  реакции  $[Cu(TM)_4]^{2+} + 2e = Cu + 4TM$  (P2) относительно  $E_{op}$  (P1) равен  $-0,0295pK \approx -0,45$  В, что согласуется с наблюдаемыми смещениями  $E^*$  при введении ТМ.

После среза  $E$  смещается в анодном направлении. Анодный сдвиг  $E$  указывает на превалирование после среза катодных реакций [6]. При достаточно больших  $Y$  на электроде, наряду с разрядом ионов водорода, происходит разряд ионов олова, сопряжённый с образованием ТМ-комплексов меди:  $Cu + 4TM + Sn^{2+} = [Cu(TM)_4]^{2+} + Sn^0$  (P4).

### Список литературы

1. Joint declaration of the European Parliament, the Council and the Commission relating to Article 9 OJL 37, 13/02/2003, P.24–39.
2. Ивасик А., Коваль Ю. Бессвинцовая пайка в подробностях // Радиокомпоненты, 2005.– №3.– С.14–16.
3. Брянский Б.Я., Янкова М.С., Мухин В.А., Пахомов Н.П. // Международная НПК «Глобализация науки: проблемы и перспективы».– Уфа, РИЦ БашГУ, 2014.– Часть 3.– С.159–162.
4. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. // Электрохимия, 1985.– Т.21.– Вып.1.– С.876–879.
5. Справочник химика.– М.:–Л. Химия, 1963.– Т.3.– С.167.
6. Сафонов В.А., Дамаскин Б.Б., Чоба М.А. // Электрохимия, 1989.– Т.25.– Вып.11.– С.1432–1438.

---

## Разработка экспресс-методики анализа продуктов конденсации нитробензола с ароматическими аминами

А.А. Лилявина, Р.Е. Гашенко

Научные руководители – к.х.н., старший преподаватель Л.С. Сорока,  
к.х.н., ассистент А.А. Троян

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, gammyribald@gmail.com*

Диариламины являются важным классом веществ из-за их широкого применения в различных областях и, в некоторых случаях, благодаря специфическим фармакологическим свойствам [1]. Поэтому, большое значение имеет надежный и доступный способ получения диарилами-

нов.

В настоящее время, развиваются перспективные способы получения диариламинов, основанные на реакции конденсации нитробензола с ароматическими аминами в щелочной среде с последующим гидрированием образующихся промежуточных продуктов [2]. Использование данного способа позволяет уменьшить стадийность процесса, отходы производства, исключить образование канцерогенных веществ, при этом увеличить выход конечного продукта [3]. К сожалению, в ходе исследования данных процессов, постоянно приходится сталкиваться с отсутствием экспресс-методов качественного анализа продуктов реакции конденсации нитробензола с ароматическими аминами. Наиболее простым и доступным из экспресс-методов является метод тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Целью данной работы является сравнительное изучение влияния природы различных элюентов на хроматографическое поведение нитро/нитрозопроизводных диариламинов наряду с исходными реагентами.

**Таблица 1.** Результаты исследования ТСХ веществ при использовании однокомпонентных подвижных фаз

№	Подвижные фазы*	Rf		
		4-нитро-зо-дифениламин	4-нитро-дифениламин	анилин
1	Гексан (1.89)	0	0	0
2	Гептан (1.92)	0	0	0,03±0,01
3	Циклогексан (2.00)	0	0,01	0,03±0,01
4	CCl <sub>4</sub> (2.23)	0,02±0,01	0,02±0,01	0,03±0,01
5	Бензол (2.28)	0,22±0,02	0,06	0,10
6	Толуол (2.38)	0,19±0,02	0,04±0,01	0,08±0,01
7	Хлороформ (4.70)	0,38±0,04	0,11±0,02	0,24±0,01
8	Этилацетат (6.02)	0,72±0,04	0,70±0,03	0,61±0,05
9	Пропанол-2 (18.3)	0,68±0,05	0,67±0,04	0,51±0,04
10	Ацетон (20.7)	0,77±0,01	0,77±0,03	0,71±0,02
11	Этанол (24.3)	0,76±0,01	0,73±0,01	0,66±0,03
12	Метанол (32.6)	0,80±0,02	0,79±0,02	0,71±0,02
13	Ацетонитрил (36.2)	0,79±0,01	0,77±0,03	0,72±0,01

\* В скобках приведена относительная диэлектрическая проницаемость подвижных фаз ( $\epsilon$ )

Определение методом ТСХ осуществляли в тонком слое силикагеля на пластинах фирмы «Сорбфил», используя хроматографическую камеру с внутренним объемом около 500 см<sup>3</sup>, которую предварительно насыщали парами соответствующих растворителей в течении 30 минут. Анализируемые вещества наносили на пластины в виде этанольных растворов. Хроматограммы проявляли в азотной камере, насыщенной парами оксидов азота. Рассчитывали значения абсолютной хроматографической подвижности (Rf). В качестве отдельных компонентов использовали анилин и продукты взаимодействия анилина с нитробензолом в щелочной среде (4-нитрозо-дифениламин и 4-нитро-дифениламин).

Результаты хроматографирования исследуемых веществ при использовании однокомпонентных подвижных фаз представлены в таблице.

По полученным данным видно, что с увеличением диэлектрической проницаемости элюентов в интервале от 1,89 до 2,23 абсолютная хроматографическая подвижность анализируемых веществ практически не изменяется. В интервале диэлектрической проницаемости элюентов от 2,23 до 6,02 подвижность компонентов в целом резко возрастает (прирост значений Rf составляет от 0,5–0,7). При изменении диэлектрической проницаемости элюентов в интервале от 6,02 до 36,2 значения Rf практически не изменяются и характеризуются относительной стабильностью. Из представленных в таблице данных видно, что при использовании однокомпонентных элюентов полного разделения производных дифениламинов при их совместном присутствии внутри одной группы анализируемой смеси удастся достигнуть только в хлороформе.

### Список литературы

1. Xiao Tian, Ren-Min Wu, Gang Liu, Zhu-Bo Li et al. // ARKIVOC., 2011.– С.118–126.
2. Бочкарев В.В., Сорока Л.С. // Известия ТПУ, 2010.– Т.316.– №3.– С.96–101.
3. Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Чайкина А.А. // Известия ТПУ, 2010.– Т.317.– №3.– С.146–152.

## Оценка коэффициента диффузии медного купороса в водном растворе

Ю.И. Литвинцев

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.А. Семенов

*Ангарская государственная техническая академия  
665835, Россия, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60, litvincev\_1991@mail.ru*

Одним из основополагающих механизмов переноса вещества в жидких средах является молекулярная диффузия. По скорости массопереноса диффузия существенно уступает конвективному механизму переноса. Однако непосредственно на границе раздела фаз переход вещества из одной фазы в другую протекает только посредством молекулярной диффузии. В этой связи значение коэффициента  $D$  для вещества является основополагающим при описании кинетики массопереноса в многофазных системах.

При растворении кристаллического  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в воде соль диссоциирует на ионы, которые непосредственно у границы раздела кристалл-жидкость переходят в раствор только за счет диффузии. Поэтому знание значения коэффициента диффузии для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в водной среде является необходимым при описании кинетики процесса растворения данного вещества.

В соответствии с данными, приведенными в [1], экспериментальные значения коэффициента  $D$  для медного купороса в воде при одной и той же температуре варьируют от  $3,1 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с до  $8,6 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. В этой же работе значение коэффициента диффузии  $D$  представляется в виде функции от концентрации раствора. Такое непостоянство величины  $D$  делает дифференциальное уравнение нелинейным, что существенно усложняет получение его строгого решения для большинства процессов массопереноса.

Упростить задачу можно путем использования интегрального значения коэффициента  $D$ , позволяющего описать при помощи уравнения процесс диффузионного массопереноса в широком диапазоне концентраций.

Для экспериментальной оценки интегральной величины  $D$  нами была собрана установка в которой в дистиллированную воду погружалась кювета с раствором  $\text{CuSO}_4$ .

Перенос вещества внутри кюветы при отсутствии гидродинамических течений описывается вторым законом Фика. Если допустить равномерность распределения концентрации раствора в поперечном сечении кюветы, а в качестве оси  $x$  выбрать ее продольное направление, то это уравнение примет одномерный вид.

Перед началом эксперимента кювета полностью заполняется раствором с некоторой концентрацией  $C_0$  (близкой к концентрации насыщения при данной температуре), что определяло начальное условие процесса. Для оценки граничных условий следует учесть тот факт, что плотность раствора  $\text{CuSO}_4$  с увеличением концентрации возрастает. Скорость конвекции, возникающей снаружи кюветы, многократно превышает процесс молекулярной диффузии внутри, поэтому на выходе из кюветы можно принять концентрацию раствора  $C$  постоянной и равной нулю. В нижней части кюветы массоперенос вещества в емкость невозможен из-за наличия плоского дна. Математически такое условие описывается нулевым значением  $\partial C / \partial x$  на глубине  $h$ .

Решение уравнения нестационарной диффузии в безразмерном виде для средней безразмерной концентрации в кювете  $\bar{\omega}$  от нулевого момента времени до некоторого значения было получено в виде бесконечного ряда:

$$\bar{\omega} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{k(n)^2 \pi^2} \sin \left( k(n) \frac{\pi}{2} \right)^2 \left\{ \exp \left[ - \left( k(n) \frac{\pi}{2} \right)^2 \tau \right] - 1 \right\} \quad (1)$$

где  $k(n) = (2n-1)$ ,  $\omega = C/C_0$  – безразмерная концентрация;  $\eta = x/h$  – безразмерная координата;  $\tau = t \cdot D/h^2$  – безразмерное время.

В ходе проведенных экспериментов фиксировалась продолжительность процесса массопереноса  $t$  и измерялась конечная массовая доля растворенного вещества в растворе  $\bar{x}$  на фотоколориметре КФО-У4.2. Рассчитанная из данных экспериментов средняя безразмерная концентрация  $\bar{\omega}$  путем численного решения ряда (1) позволяла определить безразмерное время  $\tau$ , из которого определялось интегральное значение коэффициента диффузии  $D$ .

Экспериментальные замеры показали, что среднее значение коэффициента диффузии  $D$  составило  $(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Полученный результат укладывается в диапазон данных различных литературных источников [1] и может быть использован при описании кинетики растворения кристаллического  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в воде.

### Список литературы

1. Quickenden T.I., Jiang X. The diffusion coefficient of copper sulphate in aqueous solution // *Electrochimica Acta.*, 1984.– V.29.– №6.– P.693–700.
2. Винников В.А., Каркашадзе Г.Г. *Гидромеханика.*– М.: МГТУ, 2003.– 304 с.

## Определение расхода гелия в ячейке устранения фона на масс-спектрометре NexION 300D для определения V, Cr, As

И.С. Мазурова

Научный руководитель – к.г.-м.н, доцент А.А. Хвощевская

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, irinamazurova@inbox.ru

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) очень востребован для анализа широкого круга объектов в различных научных областях, в том числе и в геохимии для анализа вод с различной матрицей [1].

Основным затруднением при проведении рутинных измерений методом ИСП-МС являются спектральные интерференции, связанные с образованием полиатомных ионов в плазме, влияющие на предел обнаружения ряда элементов. Так, например, в хлоридно-натриевых водах из-за полиатомных наложений завышенные пределы обнаружения не позволяют определять низкие фоновые значения таких элементов как ванадий, хром и мышьяк [2].

Один из приемов устранения полиатомных интерференций является применение процесса уменьшения кинетической энергии ионов, реализуемого КЕД-режимом (kinetic energy discrimination) в столкновительной ячейке. Устранение наложений основано на том, что ионы,

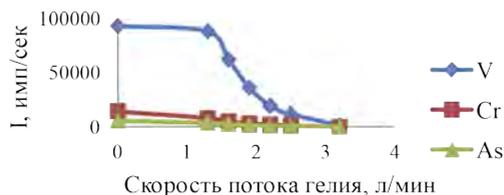


Рис. 1. Зависимость аналитического сигнала V, Cr, As в рабочем растворе при  $C = 0,1$  мкг/дм<sup>3</sup> от скорости потока гелия

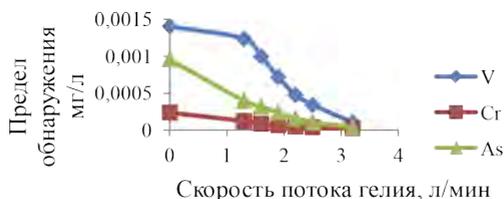


Рис. 2. Зависимость пределов обнаружения V, Cr, As от скорости потока гелия

сталкиваясь с инертным газом (гелием) теряют кинетическую энергию, причем объемные полиатомные ионы часто сталкиваются с гелием и не могут преодолеть потенциальный барьер на выходе из ячейки, по сравнению с ионами определяемого элемента [3]. Недостатком данного приема является снижение аналитического сигнала (интенсивности) для всех определяемых элементов.

Цель работы определение оптимальной скорости потока гелия для устранения полиатомных интерференций ванадия, хрома и мышьяка и снижения их предела обнаружения.

Исследование проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой NexION 300D (PerkinElmer, США), при следующих рабочих параметрах: мощность плазмы 1150 W, распыляющий поток аргона 0,89 л/мин.

В качестве объекта исследования использовался раствор Cr, As, V с концентрацией 0,1 мкг/дм<sup>3</sup> в присутствии хлорид ионов на уровне 500 мг/дм<sup>3</sup>. Расход гелия изменяли от 1,3 до 3,5 л/мин.

В ходе работы было установлено, что с увеличением скорости потока гелия интенсивность изучаемых элементов снижается (рис. 1), но предел обнаружения этих элементов уменьшаются по сравнению с таковым без применения KED-режима. При этом для мышьяка предел обнаружения снизился в 25 раз, а для ванадия и хрома на порядок (рис. 2).

Но, несмотря на то, что максимальное снижение предела обнаружения для всех изучаемых элементов отмечается при скорости потока гелия 3,2 л/мин, интенсивность при этом наблюдается наименьшая.

Таким образом, для повышения чувствительности определения Cr, As, V методом ИСП-МС на уровне 0,1 мкг/л целесообразно использование KED-режима с рабочими параметрами скорости потока инертного газа (гелия) от 2,2 до 2,5 л/мин.

### Список литературы

1. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. // Аналитическая химия. Журн. аналит. химии, 2012.– Т.67.– №8.– С.1–5.
2. D'Ilio S., Violante N., Majorani C. // Analytica Chimica Acta, 2011.– Vol.698.– №1–2.– P.6–13.
1. Kadar A., Noël L. // Talanta, 2011.– Vol.85.– №5.– P.2605–2613.

## Применение блочно-модульных схем для МС-ИСП определения золота в кварцевых рудах

Д.С. Оразбаева

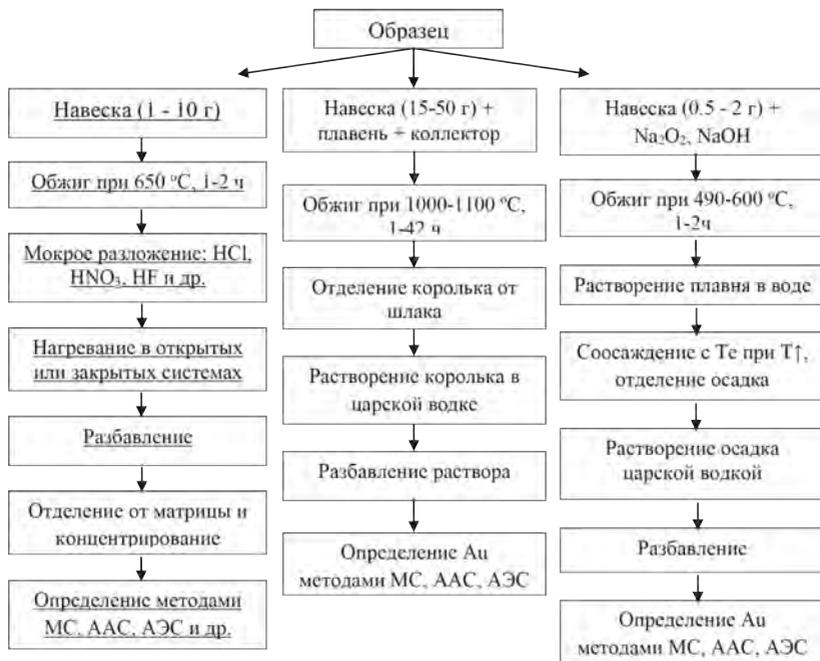
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Д. Долгова

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
050040, Казахстан, Алматы, пр. аль-Фараби, 71, lab114anchem@gmail.com*

Блочно-модульный принцип составления методики анализа, предложенный Кузьминым [1], предполагает улучшение таких показателей методики, как экспрессность, экономичность, автоматизация аналитического цикла путем уменьшения числа операций, либо интенсификации процессов, используемых при пробоподготовке. Первое достигается за счет оптимальной организации стадий анализа, тогда как интенсификация достигается за счет проведения пробоподготовки в жестких условиях (повышенные температура и давление, ультразвуковое и электромагнитное поля, использование высокоагрессивных сред и др.).

При составлении блочно-модульной схемы для определения золота в кварцевых рудах необходимо учитывать такие особенности пробы, как инертность и следовые количества аналита, его неоднородное распределение в образце, упорность руд к разложению, сложный состав матрицы и соответствующее мешающее влияние ее на анализ.

Для определения золота и других благородных металлов в геологических образцах применяют мокрое кислотное разложение, пробирную плавку и окисляющее сплавление [2–3], типичные схемы соответствующих методик анализа представлены на рисунке 1. Для определения золотом методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Agilent-7500 (Agilent Technologies, США) был выбран метод мокрого кислотного разложения, как наиболее экспрессный и простой в лабораторном исполнении. ИСП-МС анализ позволяет определять следовые количества золота в рудах из маленьких навесок (0,2–0,5 г); значительно разбавлять растворы, полученные после разложения, уменьшая при этом влияние матрицы на аналитический сигнал, и отказаться, таким образом, от стадий концентрирования и отделения. Полнота вскрытия и интенсификация процесса достигалась проведением процесса в микроволновой автоклавной системе пробоподготовки Speedwave Four (Berghof, Германия). Путем оптимизации параметров разложения была составлена методика, заключающаяся в предварительном окислительном обжиге пробы при температуре 650 °С, мокрым кислотном разложении навески в автоклаве с программным увеличением температуры до 220 °С в условиях микроволнового нагрева, разбавлении полученных растворов и МС-ИСП-определении золота в конечных растворах. В



**Рис. 1.** Блочнo-модульная схема мокрого кислотного разложения, пробирной плавки и окисляющего сплавления для определения золота в геологических образцах

предложенную методику вошли операции, выделенные подчеркиванием на рисунке 1.

Точность и правильность методики проверены на стандартных образцах состава золотосодержащих кварцевых руд РЗС-1, РЗК-4, хвостов гравитации СЗХ-2, а также методом добавок ( $s_r = 1-10\%$ ,  $ПО = 1,72$  мкг/л). Отсутствие влияния матрицы на аналитический сигнал было доказано методом «введено-найдено»: в растворах с концентрацией аналита в диапазоне 5–105 мкг/л добавка золота количественно обнаруживается.

### Список литературы

1. Кузьмин Н.М. // Ж. аналит. химии, 1996.– Т.51.– №3.– С.262–269.
2. Balcerzak M. // Analytical Sciences, 2002.– Vol.18.– P.727–750.
3. Barefoot R.R., Van Loon J.C. // Talanta, 1999.– Vol.49.– P.1–14.

## Определение платиновых металлов по пиками селективного электроокисления элементов из бинарных сплавов

Ю.А. Оськина, Е.Н. Дьяченко

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, oskinaina@tpu.ru*

Из литературных данных известно, что осадки платины и родия не окисляются с поверхности графитового электрода. Потому метод инверсионной вольтамперометрии использовать для их определения затруднительно. В ряде работ показано, что определение золота, платины и родия возможно только после электровосстановления ее ионов в сплав с электроотрицательным металлом с последующим селективным электроокислением из сплава электроотрицательного компонента, пропорционально содержанию определяемого компонента благородного металла в растворе.

Целью работы было выявить особенности количественного определения золота, платины и родия в золоторудном минеральном сырье по пикам селективного электроокисления электроотрицательного компонента из бинарного сплава.

В работе рассмотрена возможность определения благородных металлов, осажденных в сплав с висмутом, ртутью, оловом, медью, индием, свинцом, кадмием (металлы-активаторы) методом инверсионной вольтамперометрии. Показано, что коэффициент чувствительности определения благородного металла зависит от состава интерметаллическое соединение (ИМС), формируемого на электроде на стадии предворительного электролиза. Так, определение платины возможно по пикам селективного электроокисления ртути из ИМС  $PtHg_4$ ,  $PtIn_2$ ,  $PtPb$ ,  $PtSn_2$ . Наиболее высокий коэффициент чувствительности определения платины наблюдается при электроокислении ртути из ИМС  $PtHg_4$ . Во многих случаях на вольтамперных кривых наблюдается несколько пиков электроокисления металла-активатора из различных по составу ИМС. Желательно, чтобы на вольтамперной кривой наблюдался только один пик электроокисления металла-активатора из ИМС с благородным металлом. Таким условиям, например, удовлетворяет бинарный сплав висмут-золото, имеющий только одно ИМС ( $BiAu_2$ ). При введении в анализируемый раствор благородного металла площадь под пиком электроокисления металла-активатора уменьшается и может быть описана общей формулой:

$$Q = Q_0 e^{-kt},$$

*Q, Q<sub>0</sub> – площади под пиками электроокисления металла-активатора в присутствии и отсутствии благородного металла; t – время электроконцентрирования бинарного сплава; k – константа, зависящая от состава ИМС, формируемого на электроде.*

Проведенные исследования позволили разработать методику определения благородных металлов по пикам селективного электроокисления металла-активатора из бинарного сплава в золоторудном минеральном сырье, углистых сланцах и шунгитах.

В исследованиях использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «Томьаналит», г. Томск). Измерения проводились в трехэлектродной ячейке, в которой рабочий электрод представляет собой импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод. Вспомогательным и электродом сравнения служили хлорид серебряные электроды. Деаэрирование растворов не проводилось. Все измерения проводились при н.у.

Золоторудное сырье отличается от обычного минерального сырья тем, что содержание золота превышает содержание платиновых металлов в 10–10<sup>3</sup> раз. Существует несколько разновидностей углистых сланцев: глинистые сланцы, углеродистое вещество, шунгиты и др. Все они представляют собой руды, имеющие повышенное содержание органического вещества от 1% до 99% и достаточное большое количество галогенов и мышьяка. Для вскрытия таких проб требуется программа медленного ступенчатого нагрева до температур не выше 550 °С. При высокотемпературном вскрытии проб углистых сланцев (пробирная плавка) происходит улетучивание углеродистого вещества вместе с платиновыми металлами и золотом. В работе разработана методика разложения проб, включающая в себя отжиг до 450 °С и окисление металлов смесью соляной и азотной кислот конверсией металлов в хлориды. Главное значение имеет стадийный ступенчатый нагрев и выдержка температурного режима при отжиге, дабы избежать улетучивание исследуемых металлов на данной стадии.

Методом инверсионной вольтамперометрии было определено содержание золота, платины, родия в золоторудном минеральном сырье, черносланцевых рудах и шунгитах методом ИВ в интервале определяемых содержаний 10<sup>-3</sup>–10<sup>-5</sup> г/г.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» №1934.

## Способ пробоподготовки минерального сырья для определения содержания металлов различными спектральными методами

С.М. Панова, А.Н. Кряжов, И.С. Мазурова

Научный руководитель – к.г.-м.н., заведующий лабораторией А.Я. Пшеничкин

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, kryazhov@tpu.ru*

В работе представлен метод пробоподготовки определения металлов в минеральном сырье применимый как для атомно-эмиссионной (АЭС-ИСП), так и для атомно-абсорбционной (ААС) спектроскопии.

Мультиэлементный анализ горных пород и минералов является актуальной задачей аналитической химии. Современные методы спектрального анализа позволяют определять широкий спектр элементов в большом диапазоне концентраций [1], но при определении элементного состава горных пород необходим предварительный подбор метода разложения образца, так как невозможно одновременно перевести все элементы в раствор [2]. Кислотное разложение матрицы минерала позволяет перевести в раствор и стабилизировать все определяемые металлы – это многостадийный и продолжительный процесс, который оказывает значительное влияние на конечный результат анализа [3].

В качестве контрольного образца использовался образец траппа ГСО 519-88П (СТ-2). Фтороводородная, азотная и соляная кислоты приобретались марки ОСЧ. Аналитические исследования проводились при помощи ICP-MS спектрометра PerkinElmer NexION 350 и ААС спектрометра Varian AA240Z DUO.

Для анализа пород, на содержание металлов, брали три навески анализируемых образцов: 50, 100 и 150 мг и помещали в корундовые тигли. Вскрытие основных пород проводили фтористоводородной кислотой. Затем образцы обрабатывали концентрированной азотной кислотой. Полученные растворы помещали на плитку, доводили до кипения и прогревали в течение 30 мин. Затем растворы упаривали до появления интенсивных белых паров. После этого корундовые тигли снимали с плитки, охлаждали, стенки стаканов обмывали водой (3–4 см<sup>3</sup> воды для лабораторного анализа) и упаривали до влажных солей. Затем в каждый кварцевый тигель добавляли концентрированной соляной кислоты. Полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы и разбавляли дистиллированной водой для лабораторного анализа до 20 см<sup>3</sup>.

В таблице 1 представлены результаты определения металлов в ГСО 519-88П (СТ-2) методом АЭС-ИСП (50, 100 и 150 мг соответственно).

**Таблица 1.** Содержание Mg, Ca, Mn, Co, Cu и Zn в анализируемых растворах (P = 0,95, n = 3)

Элемент	Концентрация, %	Концентрация, %	Концентрация, %
Mg	(1,9922±0,019)	(1,4491±0,023)	(2,6660±0,025)
Ca	(3,860±0,024)	(3,293±0,015)	(4,3233±0,026)
Mn	(0,1408±0,011)	(0,1514±0,013)	(0,1891±0,012)
Co	(0,0043±0,009)	(0,0050±0,010)	(0,0056±0,009)
Cu	(0,0165±0,017)	(0,020±0,015)	(0,0222±0,016)
Zn	(0,0114±0,014)	(0,0177±0,013)	(0,0191±0,011)

**Таблица 2.** Содержание Mg, Ca, Mn, Co, Cu и Zn в анализируемых растворах (P = 0,95, n = 3, m = 50 мг)

Элемент	Концентрация, %
Mg	(1,8912±0,021)
Ca	(3,917±0,017)
Mn	(0,1312±0,016)
Co	(0,0035±0,005)
Cu	(0,0173±0,011)
Zn	(0,0121±0,019)

В таблице 2 представлены результаты определения содержания металлов в ГСО 519-88П (СТ-2) методом ААС, для навески 50 мг.

Данные, полученные двумя методами, имеют хорошую сходимость, что позволяет использовать разработанный метод пробоподготовки для методов АЭС-ИСП и ААС.

### Вывод

Предложен метод пробоподготовки, который может применяться при определении содержания металлов в минеральном сырье различными спектральными методами.

### Список литературы

1. Richard Brown J.C., Martin Milton J.T. // Trends in Analytical Chemistry, 2005.– Vol.24.– №3.– P.266–274.
2. Vrkljan M., Aljinović D. // Rudarsko Geolosko Naftni Zbornik, 2004.– Vol.16.– P.59–63.
3. Pyrzyńska K. // Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2005.– Vol.60.– №9–10.– P.1316–1322.

## Влияние веществ различной природы на аналитический сигнал коэнзима $Q_{10}$

Е.В. Петрова, О.А. Воронова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, evr\_89@mail.ru*

Коэнзим  $Q_{10}$  будучи бензохиноном, может принимать три основных окислительно-восстановительных статуса: полностью восстановленный (убихинол,  $CoQH_2$ ), полностью окисленный (убихинон,  $CoQ$ ) и полувосстановленный или – окисленный радикал (убисемихинон,  $CoQH^{\cdot}$ ). Как говорилось ранее, все основные биохимические функции в организме выполняет восстановленная форма коэнзима  $Q_{10}$  (убихинол).

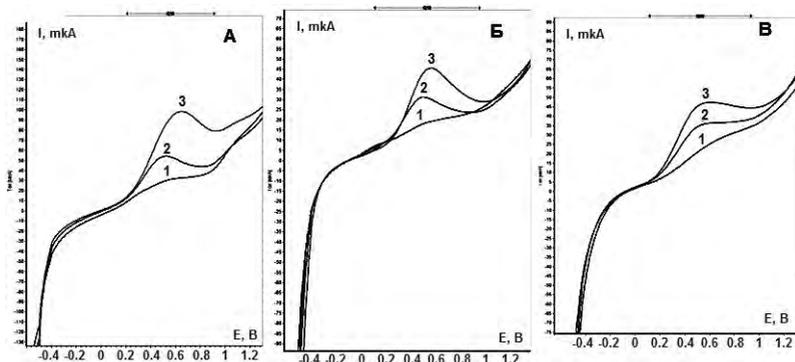
Являясь сильным антиоксидантом, коэнзим  $Q_{10}$  требует к себе очень бережного отношения. Механизм действия антиоксидантов одинаков. Окисляясь сами, они предохраняют от окисления другие вещества. Другими словами, они по определению должны легко окисляться. Таким образом, содержание биохимически активной формы коэнзим  $Q_{10}$  – восстановленной в результате процесса окисления постоянно уменьшается под воздействием внешних факторов.

Для поддержания содержания восстановленной формы коэнзима  $Q_{10}$  в растворе и предотвращения его окисления производители кремов и БАДов часто вводят в состав другие антиоксиданты и витамины.

В данной работе было изучено влияние антиоксидантов и витаминов различной природы, наиболее часто встречающихся в кремах и БАДах, на сигнал электроокисления коэнзима  $Q_{10}$ . Исследования проводили в условиях постоянно-токовой вольтамперометрии, в качестве индикаторного электрода использовался СУЭ, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – ХСЭ. Фоновый электролит – фосфатный буферный раствор рН 6,86. Область потенциалов от  $-1,2$  до  $1,2$  В, скорость развертки потенциала  $80$  мВ/сек.

При съемке вольтамперограмм окисления модельных растворов коэнзима  $Q_{10}$  в присутствии исследуемых веществ, увеличение сигнала электроокисления наблюдалась в присутствии витамина С, витамина В1 и гиалуроновой кислоты (рис. 1).

Увеличение сигнала электроокисления коэнзима  $Q_{10}$  в присутствии витамина С, витамина В1, гиалуроновой кислоты, свидетельствует о том, что данные вещества способны восстанавливать убихинон до убихинола в растворе, при том что сами они при данных условиях съемки электроактивными не являются.



**Рис. 1.** Вольтамперограмма электроокисления фонового электролита – 1; коэнзима  $Q_{10}$  – 2 ( $C_m = 0,0012$  г/дм<sup>3</sup>); коэнзима  $Q_{10}$  ( $C_m = 0,0012$  г/дм<sup>3</sup>) в присутствии витамина С ( $C_m = 0,025$  г/дм<sup>3</sup>) – 3А; в присутствии витамина В1 ( $C_m = 0,065$  г/дм<sup>3</sup>) – 3В; в присутствии гиалуроновой кислоты ( $C_m = 0,055$  г/дм<sup>3</sup>) – 3В

**Таблица 1.** Влияние веществ различной природы на сигнал электроокисления коэнзима  $Q_{10}$  ( $n = 3, P = 0,95$ )

Исследуемое вещество	Концентрация исследуемого вещества в ячейке, г/дм <sup>3</sup>	Ток электроокисления коэнзима $Q_{10}$ , мкА	
		До введения исследуемого вещества в раствор	После введения исследуемого вещества в раствор
Витамин С	0,015	33,7±6,5	43,2±8,6
Гиалуроновая к-та	0,05	31,1±4,6	39,1±7,8
Витамин В1	0,04	30,2±4,0	40,7±8,1

В дальнейшем была найдена минимальная концентрация исследуемых веществ (витамин С, витамин В1, гиалуроновая кислота), при добавлении которой происходит увеличение сигнала электроокисления коэнзима  $Q_{10}$ . Полученные данные представлены в таблице 1.

Обобщая результаты можно сделать вывод о синергетическом эффекте коэнзима  $Q_{10}$  с такими веществами как витамин С, витамин В1 и гиалуроновая кислота. Как видно из таблицы 1 наибольшим восстановительным эффектом в отношении коэнзима  $Q_{10}$  обладает аскорбиновая кислота.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Мой первый грант» 14-03-31562 мол\_а.

## Потенциометрические титрования ионов никеля производными дитиокарбаминовой кислоты

Т.С. Малюкова, А.Е. Пяткова, А.О. Питайкина, Р.А. Терентьев  
 Научные руководители – д.х.н., профессор В.К. Чеботарев;  
 к.х.н., начальник ООИС А.Е. Пасека

*Алтайский государственный университет  
 656049, Россия, Барнаул, пр. Ленина, 61, paseka@mc.asu.ru*

Производные дитиокарбаминовой кислоты широко используются в титриметрии благодаря образованию устойчивых внутрикомплексных соединений с сульфидобразующими ионами. В литературе наиболее подробно описано использование диэтилдитиокарбамина натрия. Синтезировано 9 производных дитиокарбаминовой кислоты: 3 моноалкилзамещённых – бутил-, изоамил-, гексилдитиокарбаминат; 2 диалкилзамещённых – диэтил-, дибутилдитиокарбаминат; 2 ароматических – бензил-, дибензилдитиокарбаминат; 2 гетероциклических – пиперидин-, морфолиндитиокарбаминат. Известны константы равновесия реакций осаждения – комплексообразования этими производными различных ионов [1].

Дизамещённые производные дитиокарбаминовой кислоты ((R)<sub>2</sub>NCSSH) неустойчивы в кислых растворах, что затрудняет их использование для определения легко гидролизующихся ионов. Монозамещённые производные дитиокарбаминовой кислоты (RNCSSH) достаточно устойчивы в кислой среде (до 2 моль/л по HCl), что позволяет использовать их для титрования сульфидобразующих ионов в кислых средах по CHCl от 2,0 моль/л до pH=4,00.

Теоретически обоснована возможность индивидуальных титрований ионов никеля реагентами по значениям степеней протекания индивидуальных реакций (СП), рассчитанных по уравнению Чеботарева – Краева:

$$СП = 100 - S_{MA_m} \cdot (m \cdot C_{M^{m+}} + C_{A^-}) \cdot C_{M^{m+}} \cdot C_{A^-} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $S_{MA_m} = \sqrt[m+1]{СП_{MA^m} / m^m}$  ионная растворимость образующихся

в.к.с.; ИП – ионные произведения образующихся в.к.с;  $C_{M^{m+}}$ ,

$C_{A-}$  – исходные концентрации ионов, моль/л [2]. Погрешность определения объемов титранта в точках эквивалентности (т.э.) при титровании индивидуальных ионов лимитирована значением  $СП_{пор} = 99,80\%$  и составляет меньше 1,0%. При этом вблизи т.э. возникают достаточные по величине скачки на кривых титрования. Для прогноза индивидуальных титрований ионов  $Ni^{2+}$  исследуемыми реагентами по уравнению (1) рассчитаны СП индивидуальных реакций (табл. 1).

Как видно из табл. 1, титрование ионов  $Ni^{2+}$  по прогнозу возможно, так как СП их реакции с производными дитиокарбаминовой кислоты близки к 100,0%, т.е. эти ионы будут определяться количественно и с погрешностями до 1%.

**Таблица 1.** Ионные произведения и степени протекания индивидуальных реакций ионов  $Ni^{2+}$  с производными дитиокарбаминовой кислоты ( $C_{M^{m+}} = C_{A-} = 0,1000$  моль/л; \*СП > 99,995 ≈ 100,0%)

R в реагенте	$(C_2H_5)_2$	$C_4H_9$	$(C_4H_9)_2$	Изо- $C_5H_{11}$	$C_6H_{13}$	Пиперидин	$C_6H_5CH_2$	$(C_6H_5CH_2)_2$
рИП <sub>МА<sub>м</sub></sub>	19,0	18,1	25,0	21,3	21,0	20,7	20,0	28,6
СП, %	100,0*	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Проведены потенциометрические титрования ионов  $Ni^{2+}$  на ртутном индикаторном электроде приведёнными производными дитиокарбаминовой кислоты и определены оптимальные условия их титрования [3]. Наибольшие скачки потенциалов наблюдались при титровании дибензилдитиокарбаминатом натрия, а наименьшие скачки при титровании бутилдитиокарбаминатом натрия, что согласуется со значениями ИП и СП реакций.

При титровании ионов  $Ni^{2+}$ , являющихся «чужими» относительно материала ртутного электрода, до начала титрования электрод из Hg действует как электрод I рода, с момента титрования и до т.э., как электрод III рода. За т.э. возникает система электрода II рода [4]. Скачок потенциала происходит вследствие смены систем электродов, его величина зависит от ИП малорастворимого в к.с. реагента с ионами  $Ni^{2+}$ . Чем меньше ИП<sub>МА<sub>м</sub></sub>, тем больше величина скачка потенциала.

### Список литературы

1. Тулюпа Ф.М. Химико-аналитические свойства дитиокарбаминатов и их комплексов с металлами: дисс. ... док. хим. наук.– Днепропетровск: Дне-

- пропетровский политехнический институт, 1970.– 342 с.
2. V.K. Chebotarev, Y.K. Kraev, I.V. Voroncina and other Prognostication criterion of potential and practical use of analytical reagents in titrimetric of individual substances // *Talanta*. Elsevier., 1998.– Vol.47.– P.1043–1051.
  3. Чеботарев В.К. Исследование в области применения некоторых производных ксантогеновой и дитиокарбаминовой кислот для потенциометрического определения никеля, меди, цинка и свинца: Дис. ... канд. хим. наук.– Ростов-на-Дону: Ростовский государственный университет, 1970.– 148 с.
  4. Чеботарев В.К., Пасека А.Е., Терентьев Р.А. Прогнозирование выбора индикаторных электродов в потенциометрических титрованиях. // *Известия АлтГУ*, 2010.– №3/2.– С.178–183.

## Антоцианы плодов костяники каменистой Красноярского края по данным ВЭЖХ

С.А. Полина

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

*Сибирский федеральный университет*

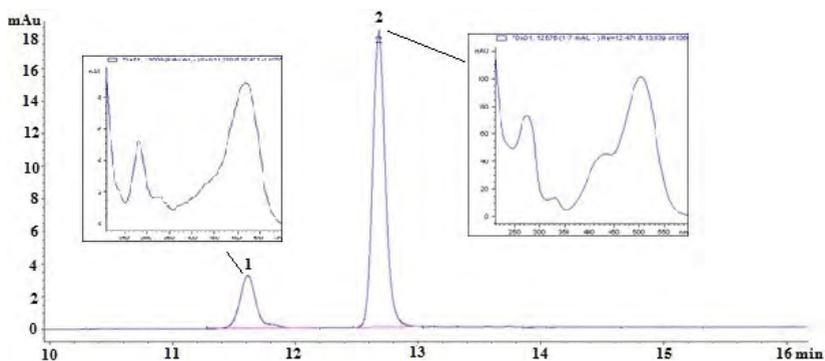
660041, Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79, AEfremov@sfu-kras.ru

Сибирь по праву считается страной ягодников: из 60 произрастающих здесь видов различных дикорастущих более 45 видов представлено ягодниками. По берегам и на островах больших и малых рек и озер, в березовых колках лесостепи, в подтаежной и таежной зонах, в лесотундре можно найти множество съедобных, целебных ягод и плодов. Большинство дикорастущих растений имеет пищевое значение, а некоторые являются лекарственными и декоративными [1].

Кислые, красные, раздельно расставленные мелкие ягоды костяники каменистой (*Rubus saxatilis L*) известны всем, но никто не видел больших ее количеств. Не приходилось видеть, чтобы кто-то собирал, заготавливал костянику, хотя использование ее для приготовления морсов, квасов, сиропов, муссов, компотов и даже кислых приправ описано В.В. Телятьевым [2]. Данные о химическом составе плодов костяники немногочисленны [3]. Представляет интерес исследовать антоциановый состав костяники каменистой, произрастающей на территории Красноярского края.

Спиртовые экстракты (экстракция 40% спиртом на водяной бане в течении 15 минут, гидромодуль 1 : 30) плодов костяники каменистой по отдельности хроматографировали на жидкостном хроматографе Agilent 1200 при следующих условиях: колонка Luna 5u C18(2) 100A (250×4,6mm 5 мкм); температура термостата – 25 °С; длина волны де-

тективования – 543 нм; подвижная фаза: ацетонитрил; 0,01% раствор фосфорной кислоты в воде; режим элюирования ступенчатый градиент. Идентификацию цианидин-3-глюкозида проводили по времени удерживания и спектру поглощения стандартного образца цианидин-3-глюкозида (SIGMA-ALDRICH, куроманин хлорид 52976-1MG-F). Для идентификации петунидин-3-глюкозида, использовали времена удерживания и спектры поглощения индивидуальных антоцианов экстракта черники обыкновенной. Отдельно фиксировали растворы стандартного образца цианидин-3-глюкозида с разной концентрацией и строили градуировочный график. Установлено, что предел обнаружения цианидин-3-глюкозида 0,01 мкг/мл (при соотношении сигнал/шум 1:3).



**Рис. 1.** Хроматограмма антоцианов плодов костяники каменистой (1-цианидин-3-глюкозид ( $t_r = 11,610$ ), 2-петунидин-3-глюкозид ( $t_r = 12,677$ ))

В экстракте костяники каменистой обнаружены и идентифицированы 2 компонента, представляющие собой антоцианы. Антоциан с наибольшим процентным содержанием – петунидин-3-глюкозид. Установлено, что в костяники каменистой, произрастающей на территории Красноярского края, содержится  $5,98 \pm 0,31$  мг/100г цианидин-3-глюкозида, для сравнения в рябине черноплодной содержится не намного больше  $8,40 \pm 0,21$  мг/100г, а вот в жимолости голубой, которая является источником цианидин-3-глюкозида –  $177,27 \pm 1,83$  мг/100г. Количественное содержание петунидин-3-глюкозида в пересчёте на цианидин-3-глюкозид –  $26,08 \pm 3,01$  мг/100г, для сравнения в чернике обыкновенной содержится –  $5,43 \pm 1,67$  мг/100г. Исходя из всего вышесказанного, можно сделать выводы, что костянику каменистую можно использовать в качестве источника данных антоцианов, для разработки препаратов лечеб-

но-профилактического действия, и веществ «свидетелей» – цианиди-на-3-глюкозида, петунидин-3-глюкозид для идентификации антоцианов в сложных смесях.

### Список литературы

1. Горбунов А.Б. Дикорастущие и культивируемые в Сибири ягодные и плодовые растения.– Новосибирск: Наука, 1980.– 262 с.
2. Телятьев В.В. Полезные растения Центральной Сибири.– Иркутск: Восточно-Сибирское книжное изд-во, 1985.– 383 с.
3. Tomczyk M. Gudej J.// Chemistry of Natural Compounds, 2005.– Vol.41.– №.3.– P.349–351.

---

## Спектрально-люминесцентные свойства новых комплексов тербия и европия

Н.В. Понарин

Научный руководитель – к.ф.-м.н, с.н.с. Л.Г. Самсонова

*Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36*

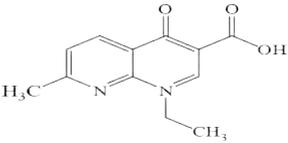
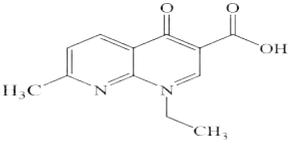
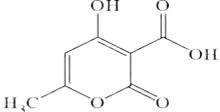
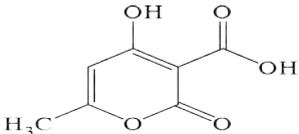
Благодаря уникальным характеристикам люминесцентного излучения координационных соединений лантанидов, они широко используются в качестве люминесцентных материалов различного назначения [1], светоизлучающих компонентов электролюминесцентных диодов (OLED) [2, 3], концентраторов солнечной энергии [4], молекулярных репортеров в биологии [5].

Наиболее привлекательны в этом плане комплексы с ионами европия (III) и тербия (III), излучающие с достаточно высокой эффективностью при удачно подобранных лигандах в красной (613 нм) и зеленой (546 нм) областях спектра, соответственно.

В настоящей работе исследованы спектральные свойства комплексов Eu(III) и Tb(III) с налидиксовой (НК) (шифр комплексов по тексту Z1 и Z2) и дегидрацетовой (ДК) (шифр комплексов по тексту K1 и K2) кислотами [6, 7]. Структурный состав комплексов и их обозначения по тексту представлены в табл. 1.

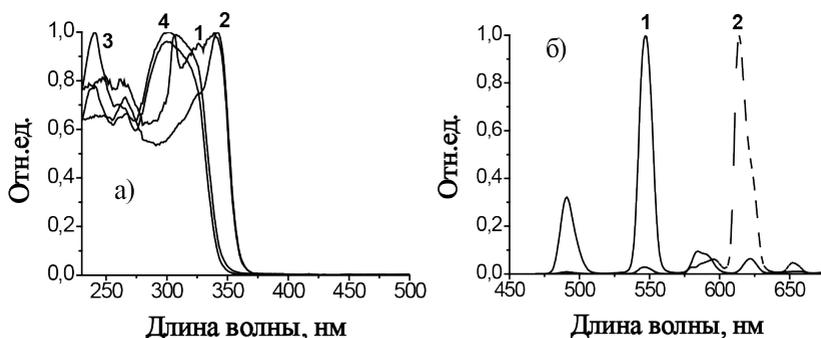
Спектральные свойства комплексов исследованы в растворах этанола, тетрагидрофурана и для K1 и K2 в пленках поливинилкарбозола (PVC). На рис. 1 представлены спектры возбуждения люминесценции, характеризующие спектральную область поглощения света веществом и люминесценции ионов тербия и европия, представляющей набор из узких полос. Для НК длинноволновая полоса поглощения лежит в обла-

**Таблица 1.** Состав комплексов и их обозначения по тексту

Шифр	Состав	R
Z1	$\text{EuR}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Z2	$\text{TbR}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
K2	$\text{TbR}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
K1	$\text{EuR}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	

сти 330 нм, а ДК – 300 нм. Излучение Tb(III) представлено полосами с максимумами 490, 546, 585, и 620 нм, а Eu(III) – 594, 613, 702 нм.

Из анализа спектральных свойств комплексов K1 и K2 в пленках PVC можно сделать вывод, что не происходит перенос энергии возбуж-



**Рис. 1.** а) Спектр возбуждения фосфоресценции соединений 1) Z1, 2) Z2, 3) K2, 4) K1; б) спектры люминесценции 1) K2 и Z2; 2) K1 и Z1

дения с PVC на энергетические уровни комплексов, поскольку в спектре возбуждения флуоресценции комплексов в пленке наблюдаются полосы более характерные для ДК, чем для поливинилкарбозола.

Изучены времена затухания излучения в растворах: 1,03 и 0,44 мс для Z и K, соответственно. В пленках PVC время затухания излучения для комплексов K увеличилось в два раза и составило 0,9 мс против 0,44 мс в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России (задание №16.578.2014/к) на выполнение проектной части госзадания в сфере научной деятельности.

### Список литературы

1. Quici S., Barigelletti F. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. Armelao L., // *Coord. Chem. Rev.*, 2010.– Vol.2.– P.487–505.
2. Junji Kido, Yoshi Okamoto *Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials* // *Chem. Rev.*, 2002.– Vol.102.– P.2357–2368.
3. Marina A. Katkova, Mikhail N. Bochkarev *New Trends in Design of Electroluminescent Rare Earth Metallo-Complexes for OLEDs* // *Dalton Trans.*, 2010.– Vol.39.– P.6599–6612.
4. Гранчак В.М., Сахно Т.В., Кучмий С.Я. Светоизлучающие материалы – активные компоненты люминесцентных солнечных концентраторов. // *Теор. и экспер. химия*, 2014.– Т.50.– С.1–20.
5. Reddy M.L., Diviya V., Pavithran R. Visible-light sensitized luminescent europium(III)- $\beta$ -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging. // *Dalton Trans.*, 2013.– Vol.42.– P.15249–15262.
6. Бельтюкова С.В., Кравченко Т.Б., Полуэктов Н.С., Грицай Т.Л. Использование налidikсовой кислоты в люминесцентном анализе // *ДАН Украинской ССР*, 1983.– №12.– С.29–31.
7. Бельтюкова С.В., Денисенко Е.Т., Егорова А.В., Желтвай И.И. Люминесцентное определение тербия с дегидрацетовой кислотой // *Журн. аналит. химии*, 1998.– Т.53.– №9.– С.929–931.

---

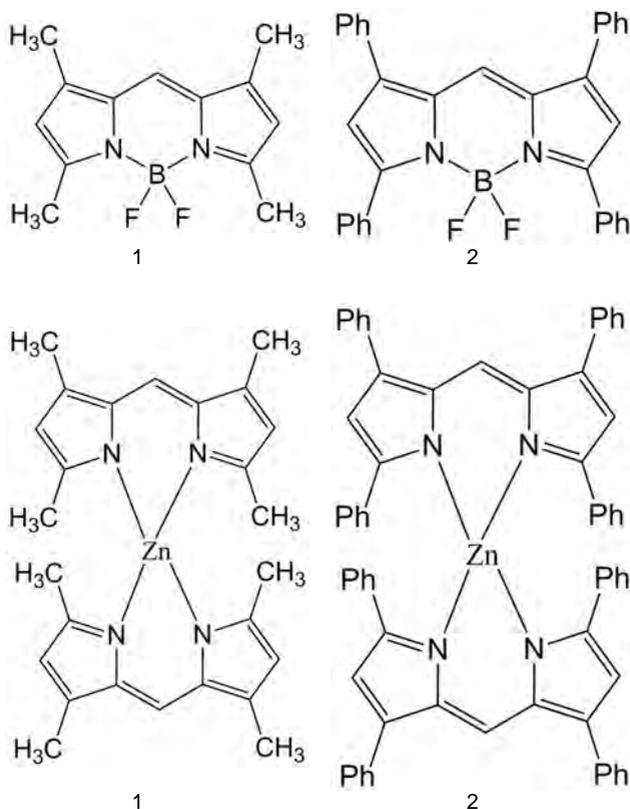
### Спектрально-люминесцентные свойства комплексов дипиррометенов с цинком в жидких и замороженных растворах

А.А. Прокопенко, Ю.В. Аксенова, Д.Е. Башкирцев  
Научный руководитель – д.ф.м.н, профессор Р.Т. Кузнецова

*Томский государственный университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, rector@tsu.ru

Изучение фотоники новых органических люминофоров – координационных соединений Zn(II) и В(III) с дипирролилметенами в зависимости от их строения, межмолекулярных взаимодействий, температуры и т.д. является на сегодняшний день весьма актуальным в связи с возможностью использования данных соединений для создания оптических устройств различного характера, используемых в новейших технологиях, таких как лазерные среды, маркеры и зонды флуоресценции, оптические сенсоры на кислород и температуру, OLED-ы, солнечные ячейки. Для целенаправленного выбора конкретных оптических сред необходимо изучение связи структуры со свойствами.

В связи с этим целью данной работы было изучение спектрально-люминесцентных свойств в зависимости от фазового состояния



**Рис. 1.** Структурные формулы соединений (1 – (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-BODIPY, 2 – (Ph)<sub>4</sub>-BODIPY, 3 – Zn[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>dpm]<sub>2</sub>, 4 – Zn[(Ph)<sub>4</sub>dpm]<sub>2</sub>)

образцов: жидких и замороженных растворов ряда комплексов дипиррометенов (дипирринов) с цинком в сравнении с соответствующими дипирринатами дифторборатов.

Исследованные в данной работе комплексы цинка и бора с дипирринами (рис. 1), синтезированы в Институте химии растворов РАН по методикам, подробно описанным в [1], синтез соответствующих BODIPY приведен в [2]. Спектрально-люминесцентные характеристики растворов в этаноле и циклогексане (марки ХЧ) измерены при комнатной температуре с помощью спектрометра CM 2203 (SOLAR, Беларусь). Спектры флуоресценции, фосфоресценции, возбуждения люминесценции и времена жизни долгоживущего излучения с погрешностью 10% в замороженном (77 К) недегазированном этаноле измерены на спектрометре CARY ECLIPSE (Varian) с криостатом Optistat-DN-100 (Oxford Instruments).

Анализ результатов показывает, что спектральные характеристики поглощения и излучения координационных соединений дипирринов определяются не только структурой лигандов, но и комплексообразователем. Их количество влияет на интенсивность поглощения. Замена комплексообразователя бора на цинк, влечет за собой коротковолновое смещение полос из-за повышения неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению флуоресценции, особенно в этанольных растворах. Особенностью комплексов цинка является наличие долгоживущего излучения в виде фосфоресценции и замедленной флуоресценции в замороженных растворах, что может быть использовано в создании сенсоров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 14-03-90011\_Бел-а) и гранта Президента РФ (№)НШ-1305.2014.2

### Список литературы

1. Дудина Н.А., Никонова А.Ю., Антина Е.В. и др. // Химия гетероциклических соединений, 2013.– №12.– С.1878–1886.
2. Yutanova S.L., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu. V. M.B. Berezin, E.N. Telminov // Rus.Phys. J., 2013.– Vol.56.– №3.– P.264.

## Исследование хроматографического поведения рутина и галловой кислоты методом ОФ ВЭЖХ

А.Н. Санжиев, Р.Д. Марченко

Научный руководитель – аспирант С.В. Кривошеков

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, chrom@tpu.ru*

Рутин и галловая кислота – органические вещества фенольной природы, проявляющие Р-витаминную активность. Оба соединения совместно с витамином С способствует укреплению стенок сосудов. Также витамин Р частично может компенсировать недостаток витамина С [1].

При разработке методик количественного анализа в хроматографии, как правило, первым исследуют хроматографическое поведение стандартов определяемых веществ, для выбора оптимальных условий разделения.

Работа проводилась на жидкостном хроматографе Ultimate 3000 (Thermo, США), оснащенный двумя насосами высокого давления, однолучевым УФ детектором. Все разделения проводились на хроматографических колонках: Luna 5u C18(2) 100A 250×4,6 (НФ1); Acclaim™ 120, 5 µm, 120Å 150×4,6 mm (НФ2). Выбор колонок обусловлен наличием литературных данных [2, 3], где исследования проводились на вышеперечисленных колонках в условиях 100%-й водной среды или близкой к ней. В эксперименте использовались следующие реактивы: рутин (Sigma-Aldrich), галловая кислота (Sigma-Aldrich), ортофосфорная кислота (чда), ацетонитрил (Криохром, сорт 0), вода деионизованная.

Стандартные растворы концентрацией:  $C_{\text{рутин}} = 0,045$  мг/мл,  $C_{\text{галловая к-та}} = 1,04$  мг/мл, готовили путем взятия точной навески, которую переносили в колбу на 250 мл, добавляли 5 мл ацетонитрила и доводили до метки 0,1 % (по массе)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pH=3,5). Детектирование проводилось на длине волны 355 нм – рутин, 271 нм – галловая кислота. Скорость потока элюента – 1 мл/мин. В эксперименте использовалось два варианта подвижной фазы в изкратическом режиме: 0,1 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pH=3,5)(А) – 75 %, MeCN(В) – 25 % (ПФ1), А – 90 %, В – 10 % (ПФ2). И два варианта подвижной фазы с различным профилем градиента, таблица 1.

Результаты хроматографирования рутина и галловой кислоты на НФ различных производителей приведены в таблице 2.

По полученным данным можно сделать вывод о том, что лучшую разделяющую способность имеет колонка Acclaim™ 120, на которой разрешение между пиками в градиентном режиме больше: 3,94 – ПФ3, 11,51 – ПФ4.

Таблица 1. Градиентные режимы

Содержание А, %		98	98	50	20	50	98	98
Время, мин	ПФ3	0	4	10	20	22	23	27
	ПФ4	0	4	20	27	30	32	36

Таблица 2. Результаты хроматографирования рутина и галловой кислоты в различных условиях

		Рутин			Галловая кислота			Rs
		t <sub>R</sub>	N	As	t <sub>R</sub>	N	As	
ПФ1	НФ1	4,42	1859	0,84	3,467	3184	0,76	1,86
	НФ2	2,43	5402	1,1	3,26	5295	0,99	1,59
ПФ2	НФ1	5,2	3629	1,14	4,63	5393	1,22	1,12
	НФ2	2,993	4915	2,00	3,067	8278	1,02	0,124
ПФ3	НФ1	11,067	21136	1,97	9,6	88394	1,55	3,56
	НФ2	9,947	8972	0,75	7,867	58075	0,84	3,94
ПФ4	НФ1	15,307	29017	0,77	10,38	32671	1,17	8,22
	НФ2	14,040	76260	0,97	7,9	18421	0,87	11,51

Важным условием для оптимального разделения является подбор подвижной фазы. В данной работе мы варьировали содержание ацетонитрила в ПФ и изменяли профиль градиента. Изменение содержания органического модификатора в представленном диапазоне незначительно влияет на разделение – с изменением ПФ разрешения меняются на 0,74 (Luna 5u C18(2)) и 1,46 (Acclaim™ 120). В то время как изменение параметров градиента сильнее влияет на разделение. При использовании более пологого градиента времена удерживания увеличиваются, и, как следствие, увеличивается и разрешение между пиками на 4,66 (Luna 5u C18(2)) и 7,57 (Acclaim™ 120). Из чего можно сделать вывод о том, что градиентный режим элюирования больше подходит для разделения сложных смесей, содержащих рутин и галловую кислоту, а изократический режим не подходит для разделения, так как низкими оказались такие показатели как разрешение между пиками – 0,124 (Luna 5u C18(2)); 1,12 (Acclaim™ 120) и числа теоретических тарелок – 1859 (рутин); 3184 (галловая кислота).

### Список литературы

1. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия.– Москва: Просвещение, 1987.– С.691.
2. Бендыршев А.А., Пашкова Е.Б., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2, химия, 2010.– Т.50.– №4.– С.315–324.
3. Лебедев А.С. Дисс. ... канд. хим. наук.– Ярославль: Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 2014.– 180 с.

## Зависимость результатов расчета физико-химических свойств 3,3',5,5'-тетрафенил-4,4'-дибром-*ms*-аза-2,2'-дипирролилметена от метода оптимизации геометрической структуры молекулы

А.Н. Синельников

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор В.Я. Артюхов

*Томский государственный университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, [sinelnikov@sibmail.com](mailto:sinelnikov@sibmail.com)

Люминофоры на основе координационных комплексов  $\text{VF}_2$ -дипирролилметенов (BODIPY), обладая интенсивной флуоресценцией в видимой области и хорошей фотостабильностью, зарекомендовали себя в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров, а также компонентов оптических материалов: флуоресцентные маркеры, зонды. Для целенаправленного синтеза соединений с заданными спектрально-люминесцентными свойствами необходимы знания их фотофизических свойств. На фоне многочисленных работ, посвященных синтезу и экспериментальному исследованию фотофизики BODIPY, практически отсутствуют теоретические работы по исследованию свойств данных соединений квантово-химическими методами.

В данной работе представлены результаты теоретического исследования спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств молекулы 3,3',5,5'-тетрафенил-4,4'-дибром-*ms*-аза-2,2'-дипирролилметена ( $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$ ). Квантово-химические расчеты проводились с использованием пакета программ на основе полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией. Пакет программ позволяет рассчитать следующие характеристики электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул: энергии и природу молекулярных орбиталей, энергию синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний, силу осциллятора и поляризацию элект-

тронных переходов, распределение электронной плотности на атомах и связях молекулы, дипольные моменты в основном и возбужденных состояниях, а также спектры поглощения из возбужденных синглетного и триплетного состояний, оценить константы скоростей внутри молекулярных фотофизических процессов для синглетного и триплетного состояний, рассчитать квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции. Главным отличием данного пакета программ от существующих не только на основе полуэмпирических, но и на основе *ab initio* методов, является возможность расчета констант скоростей внутримолекулярных безызлучательных процессов (внутренней и интеркомбинационной конверсий).

Анализ экспериментальных данных электронного спектра поглощения  $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$ , а именно положения длинноволновой полосы поглощения в смеси этанол/этилацетат (отношение 1/100), и сравнение их с рассчитанными положениями  $S_1$ -состояний позволяет следующим образом интерпретировать электронные спектры поглощения  $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$ . Длинноволновая полоса поглощения с  $\nu_{\max}^{\text{ab}} = 15550 \text{ см}^{-1}$  образована одним электронными переходами  $\pi\pi^*$ -типа с энергией  $E_{\text{теор}} = 16000 \text{ см}^{-1}$ .  $S_0 \rightarrow S_1$  переход является высоко интенсивным, так как сила осциллятора перехода имеет значение  $f_1 = 1,058$  ( $\epsilon_{\max} = 4,88 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), и поляризованым вдоль длинной  $Ox$  оси молекулы. Сопоставляя экспериментальный спектр флуоресценции  $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$  в смеси этанол/этилацетат (отношение 1/100), с рассчитанным положением флуоресцентного  $S_1$ -состояния можно заключить, что полоса флуоресценции с  $\nu_{\max}^{\text{fl}} = 14880 \text{ см}^{-1}$  образована одним переходом  $\pi\pi^*$ -типа ( $E_{\text{теор}} = 15200 \text{ см}^{-1}$ ) высокой интенсивности с  $f_1 = 0,983$ .  $S_1 \rightarrow S_0$ -переход так же как  $S_0 \rightarrow S_1$ -переход поляризован вдоль длинной  $Ox$  оси и сопровождается уменьшением дипольного момента молекулы до 1,5 Д. Расхождение между измеренной и рассчитанной энергиями электронных переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  также находится в пределах  $\sim 3\text{--}5\%$ . Расчет констант скоростей фотофизических процессов показал, что значение квантового выхода флуоресценции  $\gamma_{\text{теор}} = 0,039$  хорошо согласуется с экспериментальным квантовым выходом флуоресценции  $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$  в смеси этанол/этилацетат, который равен 0,026. Значение квантового выхода флуоресценции  $\gamma_{\text{теор}}$  завышено по сравнению с экспериментальным значением  $\gamma_{\text{эксп}}$  в 1,5 раз, что в большинстве случаев характерно для расчетов фотофизики молекул BODIPY используемым квантово-механическим методом. Подобная эффективность флуоресценции обусловлена конкуренцией процессов интерсистемной конверсии в канале  $S_1 \rightarrow T_1$   $k_{\text{ST}} = 4,53 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  и процесса радиационного распада  $S_1$ -состояния

$k_r = 1,89 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Естественное время жизни флуоресцентного  $S_1$ -состояния оценено в процессе расчетов в 0,21 нс ( $\tau_{\text{экс}} = 0,08 \text{ нс}$ ), что говорит о заниженном вычисленном значении  $k_r$ . Порядок значения величины  $k_r$  согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Вероятность процесса внутренней конверсии в канале  $S_1 \rightarrow S_0$  имеет значение  $k_{\text{вк}} = 2,81 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ , обусловленный тем, что волновая функция  $\Psi(S_1)$  имеет некоторый вклад от однократно возбужденных конфигураций пространственно локализованных на атомах брома. Это, вероятно, обуславливает высокие значения матричных элементов спин-орбитального взаимодействия  $H_{S_0} = 3,683 \text{ см}^{-1}$  в канале  $S_1 \rightarrow T_1$ .

## Электрохимические свойства фуксина основного

В.А. Соколова, Д.А. Вишенкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, vas10@tpu.ru*

Фуксин – кислотно-щелочной индикатор с электро-каталитическими и фоточувствительными свойствами. Фуксин основной является противогрибковым средством, используемым для уничтожения патогенных микроорганизмов, кроме того, применяется в качестве ионообменного активного центра на поверхности электрода для определения сульфонат-ионов [1].

В данной работе было проведено исследование электрохимических свойств фуксина основного с целью его дальнейшего использования в качестве датчика для косвенного вольтамперометрического определения электрохимически неактивных соединений, таких как гепарин.

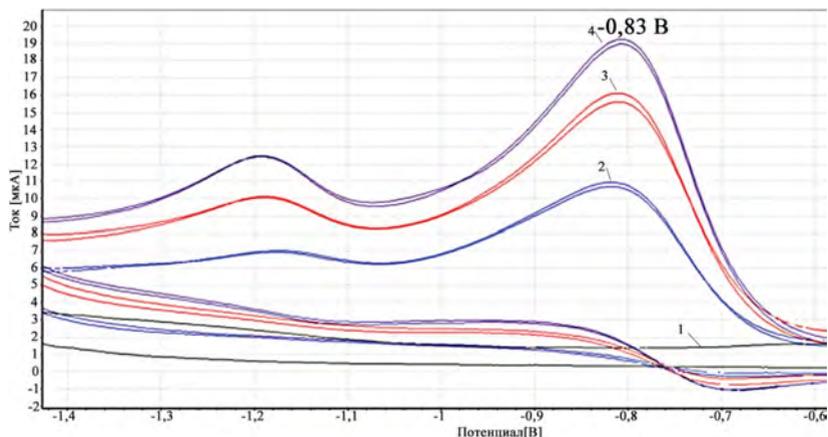
Объектом исследования являлся фуксин основной  $C_{20}H_{20}ClN_3 \cdot 4H_2O$  с классификацией «для микробиологических целей». Раствор фуксина основного готовили путем растворения  $0,08447 \pm 0,0002 \text{ г}$  навески красителя в 100 мл 96 %-го этилового спирта.

Все электрохимические исследования проводились на вольтамперометрическом анализаторе ГА-2 («Томьаналит», Томск) с трехэлектродной системой. Электрохимические свойства фуксина были исследованы методами циклической и катодной вольтамперометрии с постоянно-токовой разверткой потенциала на различных материалах электродов.

Более интенсивный и воспроизводимый сигнал был получен на ртутно-пленочном электроде (РПЭ). В качестве индикаторного и вспомогательного электрода были использованы хлорид-серебряные элект-

роды. Для удаления из исследуемого раствора кислорода, мешающего определению, использовали газообразный азот с массовой долей кислорода не более 0,03 %, подаваемый из баллона под давлением в раствор через силиконовый шланг со съёмной стеклянной трубкой.

На рисунке 1 показаны циклические вольтамперограммы фуксина основного в 0,01 М буферном растворе тетрабората натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) с  $\text{pH}=9,18$  при скорости развертки 60 мВ/с и диапазоне потенциалов от  $-1,5$  В до  $-0,4$  В.



**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма: 1 – буферный раствор (0,01 М  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )  $\text{pH}=9,18$ ; 2 – фуксин основной  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; 3 – фуксин основной  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; 4 – фуксин основной  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $W=60$  мВ/с

Как видно из рисунка 1, фуксин электрохимически активен только в катодной области и дает хорошо выраженный пик электровосстановления при  $E=-0,83$  В.

Хорошо известно, что токи пиков зависят от концентрации анализируемых веществ. Таким образом, были сняты катодные вольтамперограммы для различных концентраций фуксина в 0,01 М буферном растворе тетрабората натрия с  $\text{pH}=9,18$ . Было отмечено, что с увеличением концентрации фуксина основного токи пиков линейно возрастают ( $R^2=0,988$ ).

Полученные результаты были успешно применены для косвенного определения гепарина в лекарственной форме.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания «Наука» и гранта РФФИ «Мой первый грант» №14-03-31562.

### Список литературы

1. Ishibashi N., Kohara H., Horinouchi K. Aromatic sulphonate ion-selective electrode membrane with crystal violet as ion-exchange site. *Talanta* 20, 1973.– P.867–874.

---

## Исследование люминесцентных свойств лактобактерий и их взаимодействия с индикатором бромкрезоловым красным

Е.В. Тимофеева, Е.В. Булычева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, beutii@mail.ru*

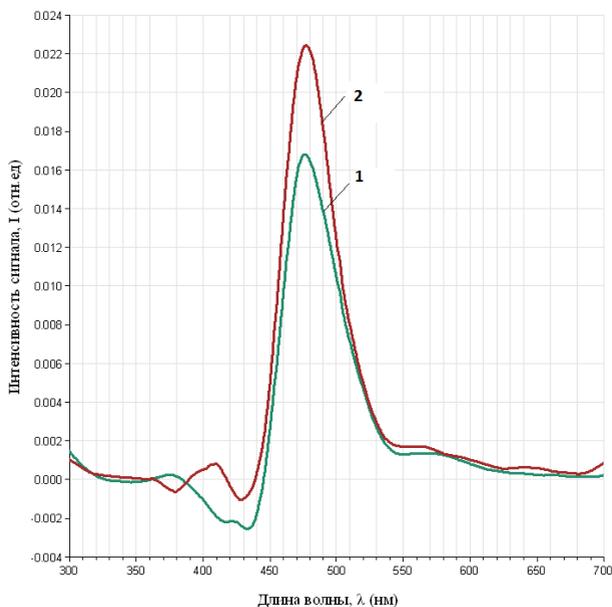
### Введение

Молочнокислые бактерии являются одними из наиболее хорошо изученных микроорганизмов. Многие исследования свойств лактобактерий проводятся с использованием индикаторов, однако, взаимодействие данных микроорганизмов с самим индикатором изучено недостаточно хорошо. В связи с этим актуальность данной научной работы заключается в исследовании взаимодействия лактобактерий с индикатором бромкрезоловым красным (БКК), данный индикатор наиболее часто используется для микробиологических анализов.

БКК оранжево-желтый, иногда кирпично-красный порошок. Легко растворяется в спирте и разбавленных растворах гидроокисей щелочных металлов, но слабо растворяется в воде. Интервал перехода БКК находится в пределах от pH 5,2 (желтый) до pH 6,8 (пурпурный) [1]. БКК широко используется в микробиологии с целью модификации питательных сред для исследования свойств различных микроорганизмов. Например, для определения чувствительности патогенных бактерий к комплексным антибактериальным препаратам [2].

### Экспериментальная часть

Использование флуоресцентного анализа является альтернативным подходом к исследованию свойств молочнокислых бактерий. Одним из метаболитов лактобактерий является молочная кислота [3]. В основу проводимого анализа положено предположение, что при добавлении лактобактерий к раствору БКК, изменится интенсивность флуоресцентного сигнала индикатора. На рисунке 1 представлен спектр флуоресцен-



**Рис. 1.** Синхронный спектр люминесценции, смещение 60 нм: 1 – БКК; 2 – БКК+ЛБ  $2 \cdot 10^7$  КОЕ

ции БКК и БКК с добавлением лактобактерий. Концентрация БКК 0,001 моль/л, содержание лактобактерий  $2 \cdot 10^7$  КОЕ. Тип сканирования синхронный, интервал сканирования 300–700 нм.

Из рисунка видно, что положения максимума пика флуоресценции приходится на длину волны 477 нм. При добавлении лактобактерий интенсивность сигнала увеличивается, это, предположительно, объясняется взаимодействием вырабатываемой ими молочной кислоты с индикатором. Активная выработка молочной кислоты указывает на высокую жизненную активность бактерий.

### Список литературы

1. Бишоп Э. Индикаторы: Том 1.– изд. Москва «Мир» №3/8520, 1976.– 496 с.
2. Патент РФ №2529711 «Способ определения чувствительности патогенных бактерий к комплексным антибактериальным препаратам».
3. Готтшалк Г. Метаболизм бактерий: изд. Москва «Мир», 1982.– 310 с.

## Йодомеркураты (II) комплексов марганца (II) кобальта (II) и никеля (II) с $\varepsilon$ -капролактамом

А.В. Тихомирова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Т.Г. Черкасова

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева  
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, squirrel\_mink@mail.ru*

В настоящее время трудно найти технологии, где не использовались бы соединения переходных металлов. На их основе получают материалы, которые находят применение в различных отраслях, важнейшими из которых являются радиоэлектроника, лазерная, оптическая, полупроводниковая и магнитная техники. Известно, например, что полупроводниковые свойства соединений ртути усиливаются при её координации к различным органическим молекулярным соединениям [1–4]. Кроме того, некоторые комплексы ртути, например, тетраiodомеркураты (II), проявляют термохромные свойства [5–8]. С этой точки зрения представляет интерес разработка условий синтеза и получение йодомеркуратов (II) координационных соединений переходных металлов с  $\varepsilon$ -капролактамом.

Для осуществления синтеза координационных соединений использованы хлориды переходных металлов –  $MCl_2 \cdot 6H_2O$  ( $M - Co, Ni$ ),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $\varepsilon$ -капролактамы марок «х.ч.» и тетраiodомеркурат (II) калия, синтезированный по известной методике [9].

Йодомеркураты (II) комплексов марганца (II), кобальта (II) и никеля (II) с  $\varepsilon$ -капролактамом выделены в виде бледно-жёлтого (для  $Mn^{2+}$ ), бледно-розового (для  $Co^{2+}$ ) и бледно-зелёного (для  $Ni^{2+}$ ) мелкокристаллических осадков. В ходе разработки условий синтеза установлены оптимальные концентрации для получения координационных соединений – 1 М. Порядок смешения растворов исходных компонентов и рН среды (5–7) устанавливались опытным путём. С учетом наиболее распространённых координационных чисел  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , заряда тетраiodомеркурат (II)-иона и его склонностью к димеризации в подобных условиях [10], было выбрано мольное отношение реагентов  $[HgI_4]^{2-} : C_6H_{11}NO : M^{2+} = 2 : 6 : 1$ .

Содержание компонентов в координационных соединениях определяли гравиметрическими методами [11].

Для изучения строения комплексов были использованы рентгенофазовый и ИК-спектроскопический методы исследования. ИК-спектры сняты на инфракрасном Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ 801 для образцов в таблетках с матрицей KBr в области частот 400–4000  $cm^{-1}$ . Рентгенофазовый анализ проведён на дифрактометре ДРОН-УМ1,

CuK $\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $70^\circ$ . По данным гравиметрического исследования йодомеркураты (II) координационных соединений переходных металлов имеют состав:  $C_{36}H_{66}Hg_2I_6M_1N_6O_6$  (где M – Mn, Co, Ni).

В ИК-спектрах полученных координационных соединений полоса поглощения  $\nu(\text{CO})$   $\epsilon$ -капролактама смещена в область низких частот на  $38\text{--}41\text{ см}^{-1}$ , что указывает на образование координационной связи лиганда с комплексообразователем через атом кислорода, это согласуется с литературными данными для координационных соединений переходных металлов с  $\epsilon$ -капролактамом [12, 13].

При анализе дифрактограмм выявлено, что образцы имеют хорошо сформированную кристаллическую структуру, не содержат примесей исходных компонентов.

### Список литературы

1. Zhilyaeva E.I., Torunova S.A., Lyubovskaya R.N., Konovalikhin S.V., Dyachenko O.A., Shilov G.V., Lyubovskii R.B. // *Synthetic Metals*, 1996.– Vol.79.– P.189–192.
2. Zhilyaeva E.I., Kovalevskiy A.Yu., Torunova S.A., Mousdisc G.A., Lyubovskii R.B., Papavassiliou G.C., Coppensi P., Lyubovskaya R.N. // *Synthetic Metals*, 2005.– Vol.150.– P.245–250.
3. Zhilyaeva E.I., Flakina A.M., Yudanov E.I., Lyubovskaya R.N., Fedyanin I.V., Lyssenko K.A., Yamada J. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2007.– Vol.468.– P.151/[503]–161/[513].
4. Богданова О.А. Дисс. ... канд. хим. наук.– Черногловка: Институт химической физики, 2009.– 158 с.
5. Ketelar J.A.A. // *J. Phys. Chem.*, 1964.– Vol.68.– №2.– P.327–329.
6. Ketelar J.A.A. // *Faraday Trans.*, 1978.– Vol.7.– №5.– P.874–877.
7. Черкасова Т.Г., Аносова Ю.В., Шевченко Т.М. // *Журн. неорг. химии*, 2003.– Т.48.– №12.– С.2039–2042.
8. Черкасова Т.Г., Аносова Ю.В., Шевченко Т.М. // *Журн. неорг. химии*, 2004.– Т.49.– №1.– С.22–25.
9. Горичев И.Р., Зайцев Б.Е., Ключников Г.Г. *Руководство по неорганическому синтезу*.– М.: Химия, 1997.– 317 с.
10. Тихомирова А.В. Дисс. ... канд. хим. наук.– Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2013.– 117 с.
11. Шарло Г. *Методы аналитической химии*.– М.-Л.: Химия, 1965.– 975 с.
12. Черкасова Т.Г., Зубов К.С. // *Журн. неорг. химии*, 2004.– Т.49.– №12.– С.1834–1839.
13. Кочнев С.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г. // *Журн. неорг. химии*, 2012.– Т.57.– №8.– С.1143–1148.

## Сравнительный квантово-химический анализ реакций диазотирования анилинов и гетероциклических первичных аминов

В.А. Федорова<sup>1</sup>

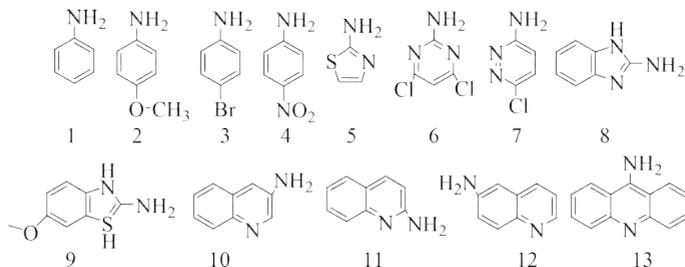
Научные руководители – д.х.н., профессор О.Х. Полещук<sup>1</sup>;  
аспирант А.Ж. Касанова<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

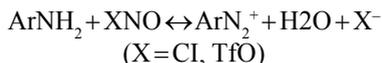
<sup>1</sup>Томский государственный педагогический университет  
634061, Россия, г. Томск, ул. Киевская, 60, Fedorvalya1006@mail.ru

Диазониевые соли ароматических и гетероциклических аминов широко применяются для синтеза различных производных ароматического ряда, в частности при синтезе органических красителей и лекарственных веществ.

В своей работе мы оценили термодинамическую возможность протекания реакций диазотирования гетероциклических первичных аминов [5–13] в сравнении с анилинами [1–4].



Все расчеты проведены с использованием стандартного пакета программ GAUSSIAN'09 методом DFT B3LYP/6-311G(d). В качестве модельной системы диазотирования рассмотрены реакции соответствующих аминов с нитрозилхлоридом (ClNO) и нитрозилтрифлатом (TfONO), поскольку подобные частицы постулируются в качестве активных интермедиатов, образующихся из азотистой кислоты в кислотных средах:



Вероятность протекания реакций была оценена по значению  $\Delta G$  реакций диазотирования в газовой фазе, в полярном растворителе, в воде (табл. 1). Результаты показывают, что реакции диазотирования

**Таблица 1.** Свободные энергии ( $\Delta G$ ) реакций диазотирования в газовой фазе и в полярном водном растворе ( $\Delta G_{\text{SOLVENT}}$ ), в воде ( $\Delta G_{\text{WATER}}$ ), вычисленные методом b3lyp/6-311(d) модель SRPM (Ккал/моль)

Амин	$\Delta G$		$\Delta G_{\text{SOLVENT}}$		$\Delta G_{\text{WATER}}$	
	X = Cl	X = TfO	X = Cl	X = TfO	X = Cl	X = TfO
1	96,69	59,30	-20,69	-36,53	-21,70	-37,32
2	84,16	46,78	-28,37	-44,21	-29,34	-44,96
3	99,52	62,14	-17,34	-33,18	-18,36	-33,97
4	114,51	77,12	-6,04	-21,88	-7,07	-22,69
5	116,63	79,24	-3,55	-19,39	-4,59	-20,21
6	132,35	94,96	13,69	-2,15	12,66	-2,96
7	123,29	85,90	3,54	-12,30	2,50	-13,12
8	110,92	73,53	-2,39	-18,23	-3,37	-18,99
9	104,66	67,27	-4,05	-19,89	-4,98	-20,60
10	97,00	59,62	-16,67	-32,52	-17,66	-33,28
11	102,56	65,17	-9,06	-24,90	-10,02	-25,64
12	95,35	57,96	-18,39	-34,23	-19,38	-35,00
13	94,39	57,01	-18,06	-33,90	-18,98	-34,60

первичных аминов термодинамически возможны за счет больших величин сольватации ионных продуктов реакции  $\text{Ag}^+$  и  $\text{X}^-$ . Диазотирование в присутствии полярного растворителя наиболее термодинамически благоприятно для аминов (1, 2, 3, 10, 12, 13), а для (6, 7, 8) реакции диазотирования менее выгодны. Образование диазониевых солей – 6 в водном растворе могут быть исключены из рассмотрения, как маловероятные реакции по сравнению с другими.

Таким образом, показана термодинамическая возможность протекания реакций диазотирования гетероциклических первичных аминов с использованием квантово - химических методов расчета.

### Список литературы

1. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул.– Томск: Издательство ТПУ, 2006.– 146 с.
2. Третьяков А.Н. диссертация канд.хим. наук.– Томск: НИ ТПУ, 2011.– 104 с.

## Оптимизация газохроматографического разделения изомеров лактида

О.Ю. Федорова, М.К. Заманова, Д.С. Крутась, В.Н. Глотова  
Научные руководители – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина; к.х.н., доцент В.Т. Новиков

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ksy.9308@mail.ru*

Полилактид или полимолочная кислота (ПМК) – хорошо известный биосовместимый, биоабсорбируемый, и биоразлагаемый полимер. Он широко применяется в биомедицине и в производстве экологически чистых материалов [1].

Производство ПМК, как правило, осуществляют в 3 этапа: из молочной кислоты получают олигомер, далее проводят деполимеризацию олигомера до лактида, из которого затем синтезируют полилактид путем полимеризации.

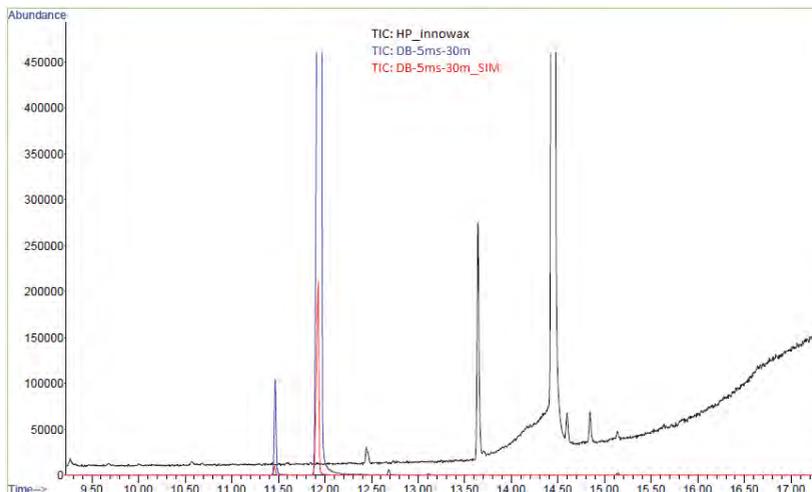
Лактид – циклический димер молочной кислоты имеет три изомера, а именно, мезо-, D- и L-лактиды. Относительное соотношение трех изомеров оказывает существенное влияние на процесс полимеризации и структуру полимера [2]. Присутствие мезо-лактида в мономере нежелательно, так как приводит к уменьшению степени кристалличности полилактида. Аналитический контроль за содержанием мезо-формы в лактиде проводят, в основном, хроматографическими методами [3, 4].

С помощью газовой хроматографии (ГХ) сложно разделить оптические изомеры (D- и L-формы) лактида, так как они имеют очень близкие физико-химические свойства (далее мы будем использовать термин «D/L-лактид»), однако, отделение мезо-лактида от D/L-лактида возможно [3].

Целью настоящей работы являлся выбор оптимальных условий хроматографирования D/L-лактида и мезо-лактида с применением метода газовой хроматографии масс-спектрометрии (ГХ/МС).

Исследования проводили на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technologies 7820A/5975 MSD. При разделении изомеров лактида варьировали температурный режим хроматографа и использовали капиллярные колонки с фазой разной полярности (полярная полиэтиленгликолевая колонка HP-Innowax, неполярная 100%-полиметилсилоксановая колонка HP-1ms, малополярные колоки DB-5MS с неподвижной фазой (5% фенил)-метилполисилоксан длиной 15 и 30 м. Регистрацию сигнала проводили по полному ионному току (Total Ion Current, TIC) в диапазоне сканирования масс 43–600 m/z.

В результате проведенных исследований установлено (рис. 1), что наибольшая эффективность разделения мезо- и D/L-лактида достигается



**Рис. 1.** Хроматографирование изомеров лактида на различных колонках: черная – HP-Innowax (TIC), синяя – DB-5ms (TIC) и красная – DB-5ms (SIM)

ся при применении малополярной колонки DB-5MS. Увеличение длины колонки вдвое позволило увеличить разрешение пиков, а применение режима масс-фрагментографии (Selected Ion Monitoring, SIM) улучшить форму сигналов [5].

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения подобранных условий хроматографирования для аналитического контроля производства полилактида.

### Список литературы

1. R. Miyoshi, N. Hashimoto, K. Koyanagi, Y. Sumihiro, T. Sakai // Int. Polym. Proc., 1996.– Vol.11.– P.320–328.
2. J.J. Kolstad, J. Appl. Polym. Sci. 62 (1996) 1079–1091.
3. Lidong Feng, Xinchao Bian, Zhiming Chen, Xuesi Chen, Gao Li // Journal: Polymer Testing, 2011.– Vol.30.– №8.– P.876–880.
4. M.K. Zamanova, V.N. Glotova, T.N. Izhenbina, D.S. Krutas, V.T. Novikov // Procedia Chemistry, 2014.– Vol.10.– P.244–251.
5. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.– 493 с.

## Оценка воздействия высокочастотного электромагнитного поля на поверхностное натяжение воды

В.Ю. Чиркова, Н.А. Филимонова  
Научный руководитель – к.х.н., доцент И.Е. Стась

*Алтайский государственный университет  
656049, Россия, Барнаул, пр. Ленина, 61, varvara.chirkova@gmail.com*

Многokrатно проверенные факты свидетельствуют о том, что даже небольшие энергетические воздействия вызывают существенные изменения свойств систем и энергетических параметров протекающих в них процессов, в десятки раз превышающие сообщенную системе энергию. Зафиксированы изменения структурных, оптических, кинетических, магнитных и других физико-химических свойств исследуемых водных систем [1, С.53–70].

Предыдущие исследования [2, С.150–153] позволили установить увеличение поверхностного натяжения дистиллированной воды, зависящее от частоты и времени воздействия поля. В настоящей работе представлены исследования поверхностного натяжения деионизованной воды, полученной путем очистки водопроводной воды обратным осмосом. Очищенная таким образом вода характеризуется более низкой электрической проводимостью ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  См/м) по сравнению с дистиллированной водой ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  См/м).

Облучение воды проводили в ячейке емкостного типа с помощью генератора ГЗ-19А, варьируя частоту электромагнитного поля в диапазоне 100–200 МГц. Выходная мощность генератора 1 Вт. Напряжение на ВЧ электродах 20–22 В.

Поверхностное натяжение определяли сталагмометрическим методом [2]. Масса капли необлученной воды составляла  $0,087 \pm 0,002$  г, а облученной изменялась в пределах  $0,093 \pm 0,002$ – $0,098 \pm 0,002$  г.

Эксперимент с облученной и необлученной водой проводили одновременно, чтобы гарантировать одинаковые внешние условия (атмосферное давление и температуру воздуха).

Согласно данным, представленным в таблице 1, максимальное изменение  $\sigma$  происходило при воздействии поля частотой 170 МГц и со-

**Таблица 1.** Значения поверхностного натяжения воды в зависимости от частоты электромагнитного поля ( $t_{\text{обл}} = 30$  мин,  $T = 22$  °С)

f, МГц	0	130	150	155	170
$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$72,8 \pm 0,4$	$74,7 \pm 0,7$	$72,8 \pm 0,5$	$73,5 \pm 0,6$	$77,4 \pm 0,8$

ставляло 6% при времени облучения 30 минут.

Наибольшие изменения свойств воды должны наблюдаться на границе раздела стенка ВЧ ячейки – вода, т.к. именно на этой границе наблюдается изменение диэлектрической проницаемости контактирующих сред. Можно было предположить зависимость эффекта ЭМ воздействия от объема воды вследствие изменения доли смоченной поверхности ячейки. Расчеты показали, что при увеличении объема в 5 раз площадь поверхности увеличивается в 3 раза. Однако проведенные исследования показали, что независимо от объема облучаемой воды  $\sigma$  возрастало примерно на 6% (таблица 2).

**Таблица 2.** Значения поверхностного натяжения облученной воды в зависимости от ее объема в ВЧ ячейке ( $f = 170$  МГц,  $t_{\text{обл}} = 30$  мин,  $T = 22$  °C)

V, мл	5	10	15	20	25
$\sigma^f$ , мДж/м <sup>2</sup>	76,2±0,6	77,0±1,0	77,4±1,1	77,0±0,9	77,4±0,8

При увеличении продолжительности облучения наблюдалось постепенное возрастание  $\sigma$  воды на протяжении 60 минут. За это время увеличение  $\sigma$  составило 10% (таблица 3).

**Таблица 3.** Изменения поверхностного натяжения воды в зависимости от времени воздействия ( $T=22$  °C)

t, мин	30	60	90	120	150
$f = 130$ МГц	74,7±0,7	82,2±1,1	82,3±0,9	82,2±0,7	82,2±1,0
$f = 170$ МГц	77,4±0,8	82,5±1,0	82,5±1,0	82,5±0,9	82,5±1,1

После прекращения облучения релаксации поверхностного натяжения к исходному значению не наблюдалось, что свидетельствует о необратимости процессов, происходящих в водной среде и о возникновении нового равновесного состояния водной системы. Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о положительном изменении поверхностной энергии  $\sigma$  деионизованной воды в результате воздействия ЭМ поля. Увеличение  $\sigma$  может быть следствием упрочнения надмолекулярной организации воды.

### Список литературы

1. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов.– М.: Изд-во АН СССР, 1957.

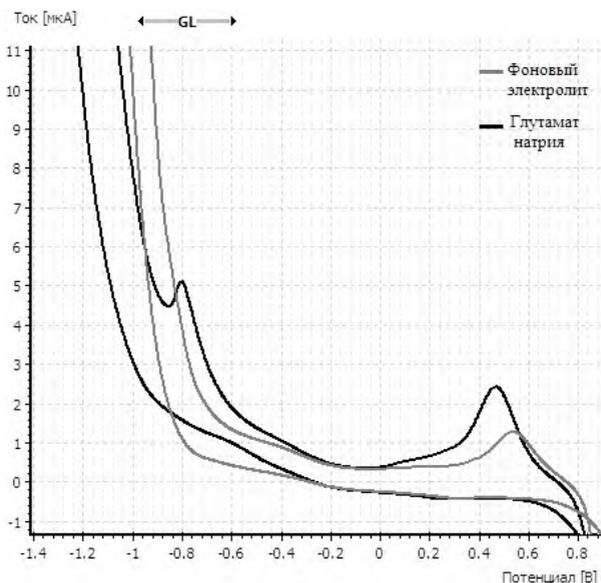
2. Чиркова В.Ю., Стась И.Е., Бессонова А.П. Изменение поверхностного натяжения воды и водных растворов бутанола в результате воздействия электромагнитного поля // Известия АлтГУ.– 2012.– №3(1).

## Определение глутамата натрия в модельных растворах методом вольтамперометрии

А.А. Шабаета, А.Ю. Мосалков, Е.В. Дорошко  
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

*Томский политехнический университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, a92shabaeva@gmail.com

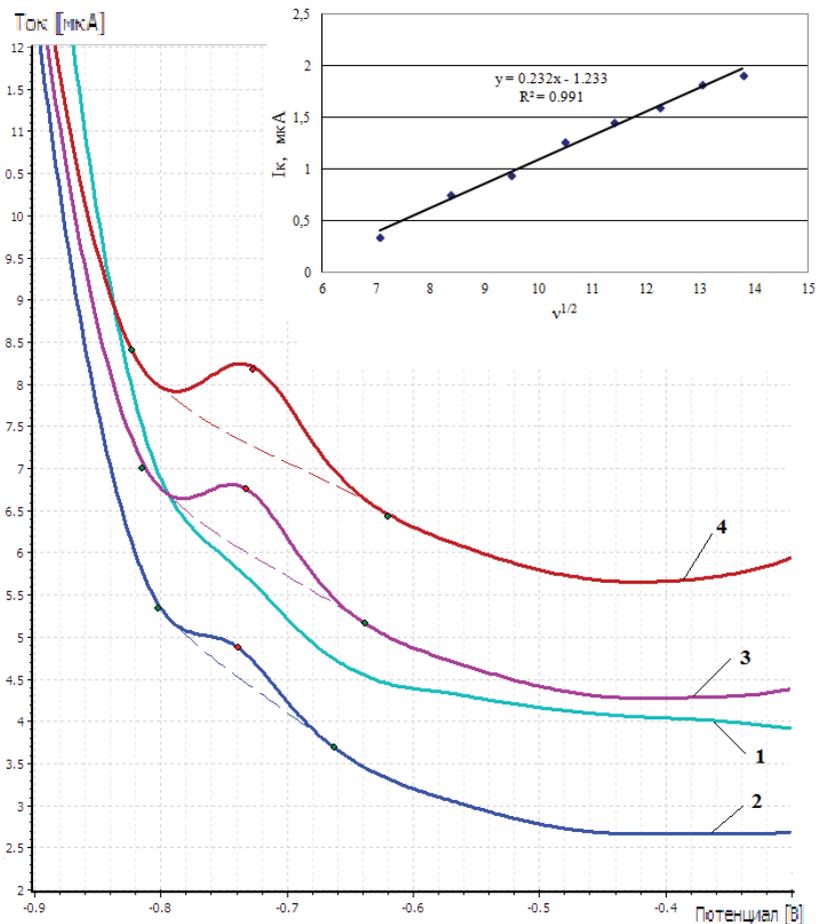
Пищевая добавка Е-621, известная как глутамат натрия (глутамат), содержится во многих продуктах питания, такие как соусы, супы быстрого приготовления, продукты брожения [1]. Избыточное содержание глутамата в организме человека вызывает токсичное действие в виде побочных реакций, такие как сыпь, зуд, крапивница, тошнота, рвота, головные боли и др. [1]. Поэтому для обеспечения контроля качества



**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма фонового раствора (фосфатный буфер с  $pH = 6,86$ ) в отсутствие и в присутствии глутамата натрия ( $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) на углеродсодержащем электроде, модифицированном золотом

пищевых продуктов необходимо контролировать содержание глутамата в продуктах питания.

В связи с этим в работе предложен новый способ определения глутамата в модельных растворах методом вальтамперометрии. Для нахождения электрохимического сигнала глутамата использовались разные материалы индикаторного электрода: ртутно-пленочный, углеродсодер-



**Рис. 2.** Катодные вольтамперограммы: 1 – фонового раствора в отсутствии глутамата натрия; 2 – в присутствии глутамата ( $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/ $\text{дм}^3$ ) при разных скоростях развертки  $v = 50 \text{ мВ/с}$ ; 3 – при разных скоростях развертки  $v = 70 \text{ мВ/с}$ ; 4 – при разных скоростях развертки  $v = 90 \text{ мВ/с}$

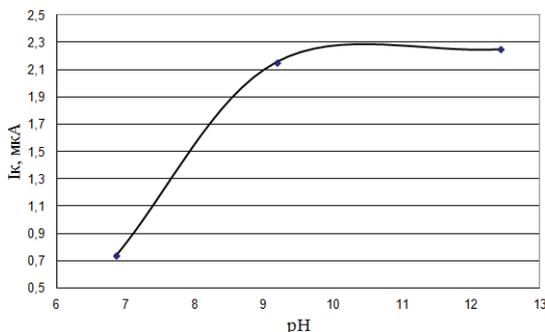
жащий и углеродсодержащий, модифицированный золотом. На первых двух электродах сигнала от глутамата не было обнаружено. При использовании углеродсодержащего электрода, модифицированного золотом был обнаружен сигнал глутамата при потенциале  $-0,8$  В.

Были подобраны следующие оптимальные условия съемки: в качестве электродов сравнения и вспомогательного выбраны хлорид-серебряные электроды, в качестве фонового электролита использовали фосфатный буферный раствор с  $\text{pH}=6,86$ , скорость развертки потенциала составляла  $50$  мВ/с, диапазон потенциалов от  $0,9$  до  $-1,4$  В, использовали постоянноточковый режим съемки вольтамперограмм. Для устранения мешающего влияния кислорода перед каждой съемкой вольтамперограмм исследуемый раствор барбатировали газом азотом в течении  $300$  сек.

Электродное восстановление глутамата при потенциале  $-0,8$  В носит необратимый характер, что подтверждается линейной зависимостью тока восстановления глутамата ( $I_k$ , мкА) от скорости развертки потенциала в степени  $1/2$  ( $v^{1/2}$ , мВ/с) (рис. 2).

В работе исследовано влияние  $\text{pH}$  фонового электролита на катодное восстановление глутамата натрия в модельных растворах. В качестве фоновых электролитов с разным значение  $\text{pH}$  были выбраны: гидрофталат калия, гидрофосфат натрия, тетраборат натрия 10-водный, гидроксид кальция. При  $\text{pH}=4,01$  сигнала восстановления глутамата на модифицированном углеродсодержащем электроде не было обнаружено. Согласно рис. 3 максимальный ток восстановления глутамата соответствовал диапазону  $\text{pH}$  от  $9,18$  до  $12,43$ .

Таким образом, подобранные условия определения глутамата в модельных растворах методом катодной вольтамперометрии (потенциал



**Рис. 3.** Зависимость катодного тока глутамата от  $\text{pH}$  фонового электролита

восстановления  $-0,8$  В, скорость развертки потенциала  $150$  мВ/с, рН фонового раствора  $9,18$ ), могут быть использованы для разработки методики определения глутамата в пищевых продуктах.

### Список литературы

1. T. Ueki, Y. Noda, Y. Teramoto // Bioeng, 1994.– Т.78.– С.262.

## Масс-спектрометрическое определение низких содержаний скандия в минеральном сырье после микроволнового разложения

Г.К. Шайкенова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Злобина

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби*

*050040, Казахстан, Алматы, пр. аль-Фараби, 71, gulimshaiknova@gmail.com*

Развитие технологии получения скандия связано с определением его в исходном сырье, в продуктах переработки и готовых материалах. Проблемы определения скандия в этих образцах обусловлены низким содержанием скандия и сложным составом матрицы. Это вызывает необходимость применения чувствительных и селективных методов анализа. В настоящее время одним из самых чувствительных методов анализа неорганических материалов является масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Цель настоящей работы – разработка методики определения скандия в природном и техногенном сырье методом ИСП-МС после предварительной химической пробоподготовки, включающей микроволновое кислотное разложение.

В данной работе представлены результаты оптимизации микроволнового разложения образцов и определения скандия методом ИСП-МС в полученных растворах. В качестве образцов были выбраны: алюмосиликатные руды Кундыбайского месторождения (Казахстан) О-1 и О-2, стандартный образец габбро О-3, стандартный образец трапп О-4, боксит О-5, продукты переработки титанового сырья (Усть-Каменогорск, Казахстан) О-6.

Кислотное разложение проводили в микроволновой системе SpeedWave Four Technology (Германия) в автоклавах. Предварительно был проведен полуколичественный рентгенофлуоресцентный анализ всех исследуемых образцов. Согласно результатам исследуемые образцы, кроме О-6, имеют сходную силикатную матрицу, с различным

содержанием оксида кремния. Основными макрокомпонентами выступают Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn. Техногенный образец О-6 имеет хлоридную природу. Оптимальные условия пробоподготовки были определены на основе математического планирования эксперимента. Была использована модель многофакторного двухуровневого плана 1-го порядка, в котором каждый фактор экспериментально исследуется только на двух уровнях, минимальном и максимальном. В качестве основных параметров, значительно влияющих на разложение образцов, нами были выбраны температура ( $X_1$ ), время ( $X_2$ ) и объемы реагентов ( $X_3$ ), а функцией отклика ( $Y$ ) являлось содержание скандия в образце в процентах. Выбранные параметры и уровни варьирования приведены в таблице 1. Содержание скандия определяли на масс-спектрометре Agilent 7500a.

На основе полученных результатов были рассчитаны коэффициенты регрессии и составлены регрессионные уравнения для каждого образца. В качестве примера приведено уравнения для образца О-3 габбро:

$$y = 1,1 \cdot 10^3 + 4,83 \cdot 10^5 X_1 - 0,166 \cdot 10^5 X_2 + 5 \cdot 10^5 X_3$$

Оптимальные условия пробоподготовки всех образцов, а также найденные значения скандия в них представлены в таблице 2.

По результатам исследований можно следующее заключения. Удов-

**Таблица 1.** Факторы и уровни

Факторы		Уровень	
		-1 (нижний)	+1 (верхний)
$X_1$	$T, ^\circ\text{C}$	150	230
$X_2$	$t, \text{мин}$	20	30
$X_3$	$V(\text{HNO}_3), \text{мл}$	3	5

**Таблица 2.** Оптимальные условия разложения образцов

Образец	Оптимальные условия разложения			Аттестованное содержание Sc, %	Найдено Sc, %
	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	$V_{\text{HNO}_3}, \text{мл}$		
О-1	220	40	7	–	0,0239
О-2	220	20	3	–	0,0270
О-3	180	20	7	0,0027	0,0018
О-4	220	40	7	0,0041	0,0001
О-5	220	40	7	–	0,0013
О-6	220	40	7	–	0,0249

летворительных результатов удается достичь при температурах 180, 220 °С и времени контакта фаз не менее 20 минут. Степень вскрытия образцов существенно зависит от содержания оксида кремния в матрице – чем больше содержание  $\text{SiO}_2$  в образце, тем меньше скандия переходит в раствор. Проверку правильности результатов контролировали по разложению стандартных образцов с аттестованным содержанием скандия.

При использовании метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для определения скандия необходимо учитывать влияние матрицы, а также спектральные наложения. Наибольшее спектральное влияние на  $^{45}\text{Sc}^+$  оказывают  $^{45}\text{SiOH}^+$  и  $^{90}\text{Zr}^{2+}$ .

---

### **Ионселективные электроды для определения мефенамовой кислоты на основе высших четвертичных аммониевых солей**

М.С. Шинелёва

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Егоров

*Белорусский государственный университет*

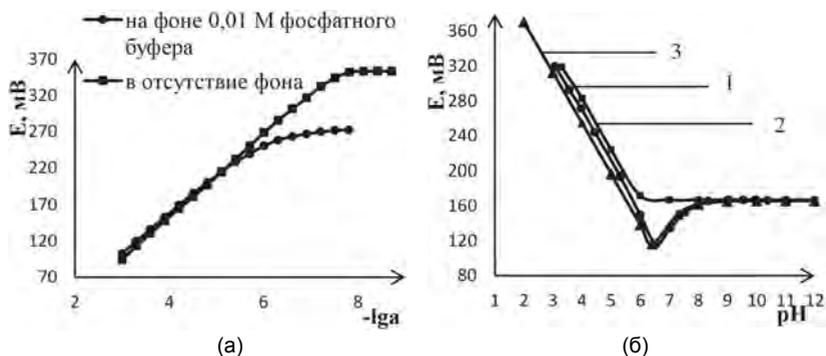
*220030, Белоруссия, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, marsh1990@mail.ru*

Количественное определение физиологически активных веществ, в том числе, мефенамовой кислоты (нестероидного противовоспалительного препарата) имеет большое значение. Существует целый ряд методов количественного определения мефенамовой кислоты как в фармацевтических, так и в биологических образцах. Однако многие из этих методов требуют больших затрат времени и/или наличия дорогостоящего оборудования. Поэтому представляет интерес разработка простого, дешевого, чувствительного и быстрого метода анализа. В этом плане весьма перспективным представляется потенциометрический метод с использованием ионселективных электродов (ИСЭ), который благодаря ряду очевидных достоинств находит все большее распространение в анализе различных объектов, в том числе, фармацевтических и биологических.

Было изучено влияние состава мембраны (природы жидкого ионообменника, пластификатора, а также эффекта нейтрального переносчика) и условий выполнения измерений (значение pH, наличие солевого фона) на рабочие характеристики ИСЭ для определения мефенамовой кислоты. Все изученные электроды характеризуются наклоном электродной функции близким к Нернстовскому и высокой селективностью относительно как неорганических, так и органических анионов. Из электродов

с чисто ионообменными мембранами, в отсутствие нейтрального переносчика, по совокупности характеристик (нижний предел обнаружения (НПО), наклон электродной функции, селективность) наилучшим является электрод на основе тетрадециламмония нитрата с мембраной, пластифицированной ди(2-этилгексил) себацинатом. Введение в состав мембраны нейтрального переносчика анионов – гептилового эфира пара-трифторацетилбензойной кислоты – существенно улучшает селективность к аниону мефенамовой кислоты относительно гидрофобных неорганических анионов при незначительном ухудшении НПО. При этом оптимальные характеристики достигаются для электрода с мембраной, пластифицированной орто-нитрофенил октиловым эфиром.

Установлено, что верхний концентрационный предел функционирования сильно зависит от pH исследуемого раствора, тогда как НПО лимитируется наличием солевого фона и в отсутствие посторонних ионов составляет  $1 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-8}$  моль/л, в зависимости от конкретного состава мембраны. Рабочий диапазон pH мефенамат-селективного электрода, в котором потенциал не зависит от pH, сравнительно мало зависит от состава мембраны, закономерно расширяясь в сторону низких значений pH по мере уменьшения концентрации мефенамовой кислоты в исследуемом растворе. Оказалось, что кривая зависимости  $E-pH$  для мефенамат-селективных ИСЭ имеет необычную форму, сильно отличающуюся от рассчитанной по уравнению Нернста с учетом изменения активности мефенамат-ионов в растворе, с учетом протолитического равновесия.



**Рис. 1.** Типичные электродные функции Мef-СЭ (а) и pH-зависимости потенциала (б): 1 – экспериментальная, 2 – рассчитанная с учетом только протолитических равновесий, 3 – рассчитанная с использованием предложенной математической модели ( $C_{HMeF} = 1 \cdot 10^{-4}$  М)

Нами предложена математическая модель, описывающая функционирование мефенамат-селективных электродов на основе жидких ионообменников с учетом протолитических равновесий, растворимости молекулярной формы мефенамовой кислоты в водной фазе, контролируемого процессом диффузии распределения молекулярной формы мефенамовой кислоты между поверхностными слоями исследуемого раствора и мембраны и сольватации аниона молекулярной формой мефенамовой кислоты в мембранной фазе с образованием димерного аниона  $H(\text{Mef})_2^-$  (где  $\text{Mef}^-$  – мефенамат-анион). Разработанные  $\text{Mef}^-$ -СЭ позволяют определять мефенамовую кислоту в лекарственных формах с погрешностью не более 1 %.

## Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики дротаверин-селективного электрода

А.В. Юрения

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Егоров

*Белорусский государственный университет  
220030, Белоруссия, г. Минск, ул. Ленинградская, 14  
Yurenya.Alexandr@gmail.com*

Дротаверин (1-(3,4-диэтоксibenзилиден)-6,7-диэтокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина гидрохлорид) – лекарственный препарат, обладающий спазмолитической активностью, форма выпуска – таблетки и ампулы для инъекций [1].

Фармакопейным методом количественного определения дротаверина является неводное титрование [2], но фармацевтические предприятия иногда используют альтернативные методы анализа (методы спектрометрии и жидкостной хроматографии). Одним из таких методов определения дротаверина является потенциометрия с использованием ионселективных электродов (ИСЭ).

Мембрана ИСЭ содержит три компонента: ПВХ (поливинилхлорид) 33 %, ионообменник (тетракис(4-хлорфенил)борат калия) 1 % и пластификатор 66 %. Исследовались следующие пластификаторы: о-Н-ФОЭ (орто-нитрофенилоктиловый эфир), Б-2-ЭГС (бис-(2-этилгексил)себацат) и ДБФ (дибутилфталат).

Определялись следующие характеристики ИСЭ: рН-диапазон функционирования, наклон электродной функции (S), нижний предел обнаружения (НПО), ширина линейного диапазона функционирования (рС), воспроизводимость потенциала и коэффициенты селективно-

**Таблица 1.** Сравнительная характеристика ИСЭ на основе различных пластификаторов

Характеристики ИСЭ	Условия эксперимента	НФОЭ	ДФФ	Б-2-ЭГС
pH	2–12	2–7,7	2–8	2–8
S, мВ	0,01 М HCl	57,6	58,4	57,2
НПО, моль/л		$4,9 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
pC		3–6,0	3–6,0	3–5,7
S, мВ	H <sub>2</sub> O <sub>дист.</sub>	57,1	58,0	58,4
НПО, моль/л		$8,2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
pC		3–6,6	3–6,6	3–6,3
Воспроизводимость потенциала, мВ	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$\pm 0,06$	$\pm 0,23$	$\pm 0,85$
	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л	$\pm 0,11$	$\pm 0,47$	$\pm 0,53$
K <sub>сел.</sub>	Na <sup>+</sup> 0,1 М	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$
K <sub>сел.</sub>	K <sup>+</sup> 0,1 М	$3,0 \cdot 10^{-9}$	–	$2,8 \cdot 10^{-7}$
K <sub>сел.</sub>	Димедрол $1 \cdot 10^{-3}$ М	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$

сти (K<sub>сел.</sub>).

Поскольку молекулярная форма дротаверина обладает низкой растворимостью (1,37 мг/л) растворы готовились на фоне 0,01 М соляной кислоты. Электродные функции определялись методом последовательного разбавления. Разбавление проводили при помощи 0,01 М раствора соляной кислоты и дистиллированной воды. Коэффициенты селективности определялись модифицированным методом отдельных растворов. Экспериментально определенные характеристики ИСЭ приведены в таблице.

Анализируя экспериментальные данные, можно сделать следующие выводы:

- 1) природа изученных пластификаторов не оказывает существенного влияния на такие характеристики ИСЭ как pH- диапазон функционирования, наклон электродной функции и ширина линейного диапазона функционирования;
- 2) при использовании для построения электродной функции дистиллированной воды происходит увеличение ширины линейного диапазона функционирования и уменьшение НПО;
- 3) ИСЭ на основе о-НФОЭ обладает лучшей воспроизводимостью потенциала, что объясняется большей диэлектрической прони-

- цаемостью о-НФОЭ, по сравнению с ДБФ и Б-2-ЭГС, и соответственно меньшим сопротивлением мембраны;
- 4) лучшей селективностью к ионам щелочных металлов обладает ИСЭ на основе о-НФОЭ, селективность к катионам аминов мало зависит от природы пластификатора. По совокупности характеристик лучшим является электрод на основе о-НФОЭ.

### Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства.– М.: Медицина, 1977.– Т.1.– С.387.
2. Государственная фармакопея республики Беларусь.

---

## Конверсия мискантуса в биоэтанол

О.В. Байбакова

Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Е.А. Скиба

*Институт проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения Российской академии наук*

659322, Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, [olka\\_baibakova@mail.ru](mailto:olka_baibakova@mail.ru)

В настоящее время технология получения биоэтанола продолжает оставаться актуальной: используются новые виды сырья, меняются технологии преобразования полисахаридов в раствор сахаров. Лигноцеллюлозная биомасса обладает высоким потенциалом для производства биотоплив и других ценных веществ, основанного на концепции биопереработки [1].

Целью данной работы являлось исследование зависимости выхода биоэтанола от стадий химической предобработки мискантуса.

В ИПХЭТ СО РАН техническая целлюлоза (ТЦ) М была получена комбинированным способом (КС), который заключается в обработке измельченного сырья разбавленным раствором гидроксида натрия и затем разбавленной азотной кислотой. Получение субстрата в две стадии – это сложно, поэтому стадии химической предобработки сырья были сокращены: предобработку М проводили в одну стадию разбавленным раствором гидроксида натрия, при температуре 90–96 °С, исключая стадию обработки раствором азотной кислоты. Был получен субстрат, названный волокнистым продуктом (ВП).

Ферментализ субстратов проводился в ферментере общим объемом 11 л мультиэнзимной композицией, состоящей из ферментных препаратов «Брюзайм ВGX» и «Целлюлюкс-А». Сбраживание проводили с помощью штамма *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ Y-1693. Анализ опыт-

**Таблица 1.** Результаты спиртового брожения ферментативных водных гидролизатов мискантуса

Показатель	ТЦ	ВП
Концентрация субстрата на стадии ферментативного гидролиза, г/л	90,0	90,0
Концентрация РВ в гидролизате, г/л	70,0	59,6
Крепость бражки, об. %	3,1	2,8
Остаточная концентрация РВ в бражке, г/л	10,2	6,0
Выход этанола, % от теоретического	68,9	72,5
Выход этанола из 1 т сырья (М), дал	16,5	15,8

ных образцов спирта выполнен методом ГЖХ по ГОСТ Р 51786-2001.

Сравнение синтеза биоэтанола, полученного при сбраживании ферментативных водных гидролизатов ТЦ М и ВП М, показывает, что для ВП выход биоэтанола в 1,1 раза больше, чем для ТЦ.

При использовании в качестве субстрата ВП биоэтанол синтезируется с выходом 72,5% от теоретического, а для ТЦ выход биоэтанола снижается незначительно и составляет 68,9% от теоретического.

Полученные образцы этанола сконцентрированы методом простой перегонки, дополнительной очистке не подвергались. Результаты ГЖХ опытных образцов приведены в таблице 2.

В опытных образцах объёмная доля метанола крайне мала, концентрации сивушного масла и альдегидо-эфирной фракции довольно высоки, что преодолимо применением ректификации. В следовых количествах обнаружены ацетон, 2-бутанон, идентифицирующие биоэтанол

**Таблица 2.** Содержание примесей в опытных образцах биоэтанола

Показатель	Биоэтанол из	
	ТЦ М	ВП М
Массовая концентрация альдегидов, в пересчёте на безводный спирт, мг/дм <sup>3</sup> , не более	1000–1500	500–1100
Массовая концентрация сивушного масла, в пересчёте на безводный спирт, мг/дм <sup>3</sup> , не более	1600–2600	4000–6050
Массовая концентрация эфиров, в пересчёте на безводный спирт, мг/дм <sup>3</sup> , не более	50–700	340–1800
Содержание метанола в пересчёте на безводный спирт, об. %, не более	0,0007–0,02	0,0004–0,008

как пищевой.

Таким образом, химическая предобработка мискантуса разбавленным раствором гидроксида натрия в одну стадию позволяет получать биоэтанол с не плохим выходом – 15,8 дал из 1 т М.

### Список литературы

1. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II.– Спб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007.– 1142 с.

---

## Элементный анализ на различных стадиях разработки лекарственных препаратов

И.С. Кускова, А.А. Батанина, А.В. Обухова  
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Отмахов

*Томский государственный университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, [www.slastenka2709@mail.ru](mailto:www.slastenka2709@mail.ru)

Растения являются лучшими природными источниками макро- и микроэлементов, так как в них элементы образуют комплексные и металлорганические соединения, что определяет их функциональную активность, способствует лучшей усвояемости организмом человека. Микроэлементы играют важную роль в биогенезе биологически активных веществ. Элементный состав необходимо рассматривать как важную составную часть лекарственных средств, получаемых из растительного сырья.

Цель настоящей работы: эффективное химико-спектральное аналитическое сопровождение создания лекарственных препаратов и оценка динамики накопления регламентируемых химических элементов.

Для аналитического сопровождения предложена структурно-модельная схема проведения анализов. На первом этапе проводили скрининговые анализы зольных остатков лекарственных растений методом эмиссионной спектрометрии с использованием комплекса «Гранд», с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС), (НПО «Оптоэлектроника», Россия) [1]. Пробоподготовка: высушенные пробы массой 0,2500–0,5000 г помещали в предварительно прокаленные и взвешенные кварцевые тигли, добавляли 20 мкл  $H_2SO_4$  (конц.). Озоление проводили в муфельной печи до постоянной массы, постепенно повышая температуру до 450–500 °С. Охлажденные тигли взвешивали, добавляли к минеральному остатку графитовый порошок (ОСЧ-6-4) до

массы 0,0500 г и тщательно перемешивали до однородного состояния. Аналогично проводили холостой опыт без добавления пробы растений. Для достоверности проводимых анализов устанавливали содержание основных (матричных) элементов в зольных остатках растений и оценивали их влияние на правильность определения контролируемых примесей [2]. Количественное определение щелочных металлов проводили методом пламенной фотометрии на спектрометре «SOLAAR серии S» производства «Thermoelectron» (США). Второй этап аналитического сопровождения включает в себя анализ упаренных досуха водных вытяжек с целью последующего их введения в организм подопытных животных. Определение широкого ряда основных и примесных элементов в водных вытяжках растения *Agrimonia pilosa* проводили с помощью прямого спектрального анализа (АЭС с МАЭС) после десятикратного разбавления сухого остатка графитовым порошком. Для определения щелочных элементов сухие остатки растворяли 2–3 мл 6М HCl при умеренном нагревании с последующим разбавлением в 2–3 раза, полученный раствор фильтровали в мерные колбы объемом 25 мл и доводили до метки бидистиллированной водой. Определение щелочных металлов проводили на спектрометре «SOLAAR серии S». Третий этап предполагает необходимость минерализации пробы, поступившей на анализ в виде сухого остатка, поскольку в ее состав входят органические растворители, используемые для экстракции биологически активных веществ, негативно влияющие на проведение спектрального анализа, занижая либо завышая полученные результаты. Четвертый этап предполагает проведение анализа мозгов либо других органов подопытных крыс, высушенных до постоянной массы. После термической минерализации выше описанным способом определение щелочных элементов проводили в растворах, полученных растворением 0,010 г золы в 2 мл 6М HCl, с последующим переводом в колбу объемом 25 мл и доведением до метки бидистиллированной водой. Для количественного анализа регламентированных примесей методом АЭС с МАЭС золу массой 0,010 г последовательно разбавляли графитовым порошком в соотношении 1 : 100. Таким образом, в результате проведенных исследований отработаны процедуры аналитического сопровождения создания лекарственных препаратов, заключающиеся в подборе вариантов пробоподготовок, которые положены в основу разработки и аттестации спектральных методик [1]. Настоящая работа выполнена в аккредитованном Томском региональном центре коллективного пользования (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.517686), Национального исследовательского Томского государственного университета (ТГУ).

### Список литературы

1. Отмахов В.И. Методические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и Контроль, 2005.– Т.9.– №3.– С.245–249.
2. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012.– Т.78.– №1.– Ч.2.– С.82–85.

---

## Исследование сорбции тяжелых металлов композитным биосорбентом

А.С. Буйанкина

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [lina.buyankina@mail.ru](mailto:lina.buyankina@mail.ru)

С бурным развитием промышленности в мире проблемы охраны окружающей среды становятся проблемами глобального масштаба. Известно, что при добыче и переработке руд образуются жидкие отходы. Поэтому, в настоящее время одной из актуальных международных экологических задач является очистка воды от различных видов загрязнителей, в том числе, от солей тяжелых металлов до нормативов, предусмотренных действующими стандартами. Традиционными методами очистки металлов из водных растворов являются химическое осаждение, химическое окисление и восстановление, ионный обмен, фильтрация, обратный осмос, а также электрохимический метод. Но у этих методов есть существенные недостатки: чаще всего они неэффективны, представляют собой многостадийные и весьма затратные технологии, сложные в реализации химические процессы [1, 2].

Целью нашей работы является исследование композитного биосорбента, который эффективно удаляет ионы тяжелых металлов из водных сред, а также был бы удобен в эксплуатации и экономически выгоден.

Композитный биосорбент состоит из плесневых грибов вида *Aspergillus niger* [3] и осажденных на его мицелий наночастиц [4]. Это – часто используемый и более подходящий для водных сред метод, соответствует всем современным критериям, предъявляемым к сорбентам, а именно: как наночастицы, так и биосорбент хорошо поглощают радиоактивные элементы, обладают низкой токсичностью, экологически безопасны, технологии их производства экономически выгодны. Он может адсорбировать радиоактивные ионы и ионы тяжелых металлов из

сточных вод, причем делать это невозвратно, эффективно и в больших количествах.

Посев микроорганизма в среду Сабуро (рН 7,5–8) объемом 100 мл производили петлей Пастера при соблюдении условий стерильности. Культивирование микроорганизмов проводилось в течение суток в плоскодонных колбах при температуре 37 °С в термостате. Затем колбы помещали на шейкер и инкубировали при постоянном перемешивании.

В отдельные колбы вместимостью 100 мл приливали суспензию нанопорошка CuO. Затем в суспензию помещали по 5 г (влажного веса) промытого мицелия, закрывали колбы ватно-марлевыми пробками. Гетерогенное равновесие устанавливалось в течение 24 часов на шейкере.

К растворам исследуемых солей объемом 10 мл добавлялось 30 мг композитного сорбента. Гетерогенное равновесие в системе композитный сорбент-исследуемый раствор устанавливалось в течение 24 часов при комнатной температуре.

Далее планируется измерение концентрации растворов до и после сорбции на анализаторе ртути РА- 915+.

Композитный биосорбент удобен в использовании, экономически выгоден и эффективен, поэтому во много раз превосходит методы очистки вод традиционными методами.

### Список литературы

1. Sarabjeet S, Dinesh G. Microbal and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater // Bioresource technology, 2007.
2. Броварова О.В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров. Дис. ... канд. хим. наук.– Архангельск, 2004.– С.20.
3. Кулаков В.М., Величко Б.А., Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Хитинсодержащие биосорбенты для дезактивации загрязненных природных объектов. // Экология промышленного производства, 1993.– №.
4. Alexander Eychmüller, Nadja C. // Royal Society Pub.

## Получение каллусной и суспензионной культур *Aconitum septentrionale* и *Aconitum barbatum*

К.С. Быкова, А.П. Асташкина

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, christin483@rambler.ru

С древних времен человек использует в качестве лекарства различные растения. Это обусловлено наличием в них фармакологически ценных веществ – продуктов вторичного метаболизма (алкалоиды, гликозиды, терпеноиды и т.д.). Учитывая то, что на данный момент в биосфере насчитывается около 6 млн. химических соединений, способных накапливаться в растениях и ухудшать их лекарственные свойства, актуальной задачей является разработка методов получения ценных вторичных метаболитов с помощью культивирования растительных клеток и тканей *in vitro* [1].

Растения рода *Aconitum* семейства *Ranunculaceae* являются продуцентами целого семейства сходных по химическому строению дитерпеновых алкалоидов, которые имеют высокую фармакологическую ценность. В частности, растения родов *Aconitum septentrionale* и *Aconitum barbatum* содержат такие алкалоиды, как: лаппаконитин, мезаконитин, гипаконитин, зонгорин и напеллин, обладающие высокими противоопухолевыми и противометастатическими свойствами. Однако в литературе отмечается, что выход алкалоидов из интактных растений чрезвычайно мал, и составляет доли процентов [1]. Для того чтобы получить необходимые для производства лекарств количества алкалоидов, необходимо переработать десятки килограммов растительного сырья. Таким образом, мы подходим к тому, что получение каллусных и суспензионных культур вышеназванных растений, позволяющее повысить их биосинтетическую активность, более чем оправдано.

Целью нашей работы являлось получение каллусных и суспензионных культур *Aconitum septentrionale* и *Aconitum barbatum* для выделения из них алкалоидов.

Традиционно для культивирования растительных клеток и тканей *in vitro* используется питательная среда Мурасиге и Скуга [2]. Однако для увеличения выхода алкалоидов необходимо модифицировать состав указанной среды. В основном, модификации подвергаются концентрации фитогормонов, макро- и микроэлементов.

Для нашего эксперимента, в состав питательной среды были внесены такие изменения, как: повышение содержания сахарозы (50 г/л вместо стандартных 30 г/л) и добавление фитогормонов (НУК – 1 мг/л,

кинетин – 0,5 мг/л). Эти модификации были применены для улучшения каллусообразования. Каллусная ткань выращивалась на агаризованной среде. После этого ее часть была перенесена в жидкую среду для получения суспензионной культуры, с которой удобнее работать в целях выделения фармакологически ценных веществ [3]. Для повышения выхода алкалоидов в жидкую среду была добавлена 2,4 дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4Д), а также повышено содержание фосфатов.

Выход алкалоидов проверяли с помощью жидкостной хроматографии с использованием колонки Sephadex LH 20 НГ-ЭпКГ. Из смеси были выделены такие алкалоиды, как: зонгорин, лаппаконитин, гипаконитин, мезаконитин и напеллин.

Таким образом, при анализе результатов эксперимента, можно сделать следующий вывод: повышение концентрации 2,4Д до 1,5 мг/л, увеличение содержания фосфатов в 2 раза и доведение концентрации сахарозы до 5% способствуют наиболее оптимальному выходу алкалоидов. В дальнейшем мы планируем продолжить изучение влияния концентрации макросолей и фитогормонов на увеличение выхода алкалоидов.

### Список литературы

1. Осадчий С.А. Потенциально ценные для медицины нативные и синтетически трансформированные алкалоиды, кумарины и гликозиды флоры Сибири и Алтай: дис. ... д-ра хим. наук.– Новосибирск: Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 2008.– 220 с.
2. Мигранова И.Г. Изучение каллусной ткани *Aconitum septentrionale Koelle*: физиологические и генетические аспекты: дис. ... канд. био. наук.– Уфа: Институт биологии Уфимского научного центра РАН, 2000.– 102 с.
3. Дорофеев В.Ю. Клеточная культура княжика сибирского (*ATRAGENE SPECIOSA WEINM.*) *in vitro*: дис. ... канд. био. наук.– Томск: Томский государственный университет, 2005.– 142 с.

---

### Исследование химического состава ксантана методами УФ- и ИК-спектроскопии

А.С. Гашевская, Е.В. Дорошко

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [www.anyutka.kz@mail.ru](mailto:www.anyutka.kz@mail.ru)

Сегодня микробные полисахариды находят широкое применение в самых различных сферах человеческой деятельности: от медицины до металлургии. Наиболее известным является ксантан, внеклеточный по-

лисахарид бактерии *Xanthomonas Campestris*.

При получении ксантана микробным синтезом или при анализе готового продукта, купленного у разных компаний производителей, необходимо учитывать следующие характеристики: отсутствие примесей белка и нуклеиновых кислот, учитывать общее содержание углеводов в пересчете на глюкозу и кислых сахаров в пересчете на глюкуроновую кислоту. Для подтверждения структуры ксантана используются инструментальные методы анализа, одним из которых является ИК-спектроскопия.

Целью работы являлось определение примесей белка и нуклеиновых кислот, общего содержания глюкозы и глюкуроновой кислоты в образцах коммерческого ксантана методом УФ-спектроскопии; подтверждение структуры коммерческого ксантана методом ИК-спектроскопии.

Образцы ксантана были приобретены у китайской компании Company Plasma Product Specification

Для получения достоверных данных по содержанию белка в образцах коммерческого ксантана проводились исследования согласно государственной фармакопее XII (ОФС 42-0053-07) с использованием двух методов – биуретового и Бредфорда. Биуретовый метод позволяет определить белок в образцах ксантана с небольшой погрешностью, низкой чувствительностью к посторонним веществам, а метод Бредфорда – с высокой чувствительностью, надежностью и точностью. Содержание белка в образцах ксантана определяли с использованием градуировочного графика УФ-спектроскопией. В качестве стандартного вещества использовали бычий сыворочный альбумин (Sigma-Aldrich, США). В результате белок в образце коммерческого ксантана не обнаружен.

Для определения общего содержания углеводов в пересчете на глюкозу в образцах ксантана использовался фенол – сернокислый метод [1]. В основу количественного определения глюкозы в исследуемом образце ксантана положена реакция образования ауринового красителя, имеющий в видимой области спектра максимум поглощения в диапазоне  $\lambda_{\max} = 483\text{--}485$  нм. Общее содержание углеводов в образце ксантана в пересчете на глюкозу составило  $52,0 \pm 3\%$ .

При определении глюкуроновой кислоты образцах ксантана использовался карбазол – серный метод [2], основанный на цветной реакции карбазола с продуктами окисления моносахаров, образующиеся после разрушения полимерных молекул концентрированной серной кислотой. Измерение оптической плотности проводилось при  $525 \pm 2$  нм. Содержание глюкуроновой кислоты в образце ксантана составило  $17 \pm 1\%$ .

Для характеристики структуры ксантана был предложен метод ИК-спектроскопии. На основании литературных данных [3] были выделены характерные полосы поглощения при разных длинах волн, представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Характеристика ИК-спектров ксантана

Структурные фрагменты	Волновые числа, см <sup>-1</sup>	Типы колебаний
-ОН группа	3600–3200	st (с.) валентные колебания, сильная полоса поглощения
C-H связь	3000–3200	st, δ(C-H связь) (ср.) валентные и деформационные колебания, полоса средней интенсивности
-COOR группа	1740–173	st (с.) валентные колебания, сильная полоса поглощения
-COO- группа	1610–1600	st (с.) валентные колебания, сильная полоса поглощения
C-O-C группа	1100	st (с.) валентные колебания, сильная полоса поглощения

Кроме того, ИК-спектр коммерческого ксантана соответствовал ИК-спектру стандартного вещества ксантана (Sigma-Aldrich, США). Используемый метод ИК-спектроскопии позволяет судить о том, что данный образец является ксантаном, в состав которого входят кислые сахара.

Таким образом, примесей белка в образцах ксантана не были обнаружены, общее содержание глюкозы и глюкуроновой кислоты составило 52±3 % и 17±1 %, соответственно. Подтверждена структура ксантана методом ИК-спектроскопии.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука».

### Список литературы

1. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов.– М.: Изд-во МГУ, 1995.– 224 с.
2. Galambos J.T. The reaction of carbazole with carbohydrates: I. Effect of borate and sulfamate on the carbazole color of sugars / J.T. Galambos // *Anal. Biochem.*, 1967.– Vol.19.– P.119–132.
3. Дехант И. и др. Инфракрасная спектроскопия полимеров.– М.: Химия, 1976.– 471 с.

## Изучение влияния различных условий на синтез бактериальной целлюлозы, продуцентом *Medusomyces gisevii*

Е.К. Гладышева, Е.А. Скиба

Научный руководитель – к.т.н. Е.А. Скиба

*Институт проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения Российской академии наук*

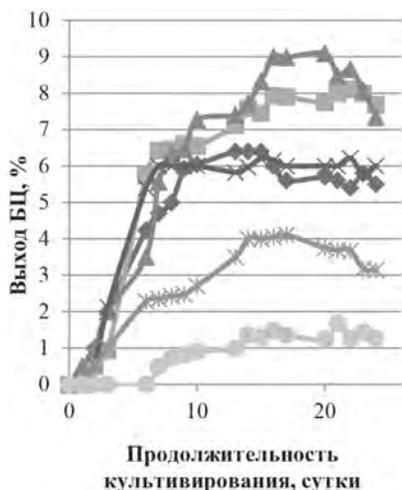
659322, Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, evg-gladysheva@yandex.ru

Процесс получения БЦ длительный и сложный, при этом выход целевого продукта низкий. Изучение влияния различных условий на синтез БЦ проводится с целью повышения выхода БЦ. Солнечный свет, аэрация, температура культивирования, концентрация источника углерода, состав питательной среды, биохимические и морфофизиологические особенности продуцентов влияют на синтез и выход БЦ.

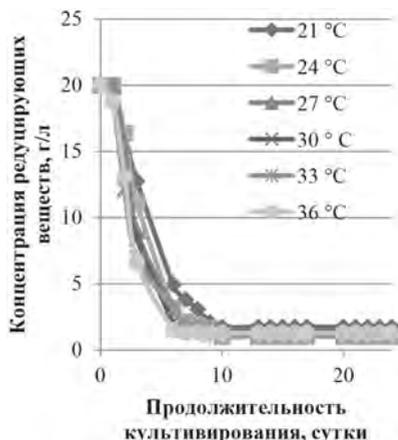
Авторами [1] было изучено влияние температуры на синтез БЦ, продуцентом *Acetobacter sp.A9*, в среде Хестрима-Шреммана. Оптимальная температура для синтеза БЦ – 30 °С. Снижение температуры культивирования до 25 °С не существенно снижает выход БЦ по сравнению с 30 °С, однако увеличение температуры культивирования до 35 °С значительно снижает выход БЦ. Также температура культивирования влияет на физико-химические свойства БЦ, а именно морфологию и кристаллическую структуру.

В данной работе было изучено влияние температуры культивирования на синтез БЦ продуцентом *Medusomyces gisevii*. Для этого проводилось культивирование в статических условиях при температурах от 21 до 36 °С на синтетической питательной среде, приготовленной растворением глюкозы в экстракте черного чая (отношение 12 г чая на 1 л воды). Начальная оптимальная концентрация для синтеза БЦ – 20 г/л – была найдена ранее. В качестве инокулята использовалась семидневная симбиотическая культура (температура инкубации инокулята – 25 °С), доза внесения составила 10% от объема питательной среды. Уровень активной кислотности саморегулировался симбиозом. Прирост пленки БЦ оценивался гравиметрически ежедневно, также контролировались уровень активной кислотности и концентрация редуцирующих веществ.

На рисунке 1 представлена зависимость выхода БЦ от температуры культивирования. Температура от 24 до 27 °С наиболее благоприятна для синтеза БЦ, так как обеспечивает наибольший выход – 9%. Рост гель-пленок БЦ происходит до 16 суток, далее наблюдается стационарная фаза и деградация БЦ. При температуре 30 °С и выше отмечается значительное снижение выхода БЦ: например при 36 °С выход падает в



**Рис. 1.** Зависимость выхода БЦ от температуры культивирования *Medusomyces gisevii*



**Рис. 2.** Убыль редуцирующих веществ при культивировании *Medusomyces gisevii*

6 раз и составляет 1,2%. Вероятно, при температуре выше 30 °C начинают происходить конформационные изменения ферментов, входящих в целлюлосинтезирующий энзимный комплекс. Температура ниже 24 °C является недостаточной, так при 21 °C выход БЦ снижается и составляет 6% (т.е. 67% от максимально возможного), это явление может быть объяснено правилом Вант-Гоффа.

Отметим, что температурные оптимумы для утилизации субстрата и для синтеза целевого метаболита не совпадают. В исследованном диапазоне температур скорость убыли редуцирующих веществ при культивировании *Medusomyces gisevii* тем больше, чем выше температура (рисунок 2).

Таким образом установлено, что для продуцирования БЦ культурой *Medusomyces gisevii* оптимальным является температурный диапазон 24–27 °C, отклонения от оптимума вызывают снижение целлюлосинтетической способности.

### Список литературы

1. Koon-Yang Lee, Gizem Buldum, Anthanasios Mantalaris, Alexander Bismarck. More than Meets the Eye in Bacterial Cellulose: Boisynthesis, Bioprocessing, and Applications in Advanced Fiber Composites // *Macromolecular Bioscience*, 2014.– №6.– P.10–32.

## Химические модификации биополимера ксантана и изучение их реологических свойств

С.И. Горбин, Е.В. Плотников, А.Б. Мукашев  
Научный руководитель – д.б.н, профессор Р.Р. Ахмеджанов

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

Ксантановая камедь – внеклеточный полисахарид, продуцируемый бактериями *Xanthomonas campestris*. Ксантан используют в качестве стабилизатора для широкого спектра суспензий, эмульсий и пен. Он обладает высокой эффективностью в широком диапазоне температуры и pH. Кроме того, данный экзополисахарид псевдопластичен, т.е. его вязкость уменьшается при увеличении напряжений сдвига, что позволяет широко использовать его в тех случаях, когда необходима высокая вязкость в покое, и одновременно низкая вязкость в рабочих условиях высоких сдвигов. В нефтяной промышленности ксантан используется для загущения буровых растворов [1]. Такие растворы используются для извлечения твердых частиц буровым долотом на поверхность.

Ксантановая камедь обеспечивает необходимые реологические свойства в широком диапазоне pH, при этом, когда циркуляция раствора прекращается, твердые частицы остаются во взвешенном состоянии. Широкое использование горизонтального бурения и жесткие требования для лучшего контроля бурового шлама делают разработку новых высокоэффективных модификаторов для буровых растворов актуальной задачей.

В качестве модификаторов ксантана в работе использовали 2,4,6,8-тетраметилол-2,4,6,8-тетраазабициклон[3,7-дион] (тетра-н-метилолгликоурил, тетраол) и его соединения с неорганическими солями  $MgCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnSO_4$ . Тетра-н-метилолгликоурил получали взаимодействием гликоурила и формальдегида в щелочной среде [2]. Остальные соединения получали путем смешивания тетра-н-метилолгликоурила с водными растворами солей  $MgCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnSO_4$  в молярном соотношении 1 : 2. Раствор ксантана с концентрацией 0,25 % готовили разведением в дистиллированной воде. Модификаторы добавлялись в растворы ксантана в массовом соотношении от 1 : 1 до 1 : 50. Для измерения вязкости тестируемых растворов использовали воронку Марша, учитывалось время истечения 1 литра тестируемого раствора, через калиброванное отверстие.

Наибольшая вязкость ксантана была достигнута при использовании модификатора на основе соединений тетраола и  $ZnSO_4$  (рисунок 1).

Увеличение вязкости ксантана с модификатором на основе цин-

ка составило 49,94%, по сравнению с контрольным раствором ксантана без модификаторов. Параллельно исследовали влияние pH на вязкость тестируемых растворов. В присутствии модификатора на основе цинка отмечено значительное повышение вязкости при pH 10, но через 24 часа после введения модификатора наблюдался синерезис.

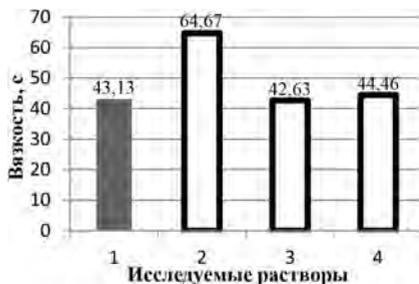
Модификатор на основе алюминия показал незначительное увеличение вязкости по сравнению с контрольным раствором, несмотря на известные свойства ксантана образовывать гели в присутствии трехвалентных катионов. Однако при pH 10, в данном растворе наблюдалось осаждение ксантана. Небольшое увеличение вязкости (около 0,77%) по сравнению с контрольным раствором ксантана показала смесь ксантана и алюмината тетраола в соотношении ксантана и модификатора 50:1. Однако через 24 часа, вязкость раствора увеличилась до 3,1%. Модификатор на основе магния не показал существенного влияния на реологические свойства, что можно объяснить слабой способностью магния к комплексообразованию с ксантаном.

Лучшие параметры реологических свойств были установлены при использовании модификатора цинката тетраола. Таким образом, тетраол и его соединения могут быть перспективны для нужд нефтяной промышленности.

Работа выполнена в рамках гранта президента РФ для поддержки молодых ученых № МК-4042.2014.8.

### Список литературы

1. Н.С.Н Darley, George R.Gray. Composition and properties of drilling and completion fluids.– Gulf Professional Publishe , 1988.– С.570.
2. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Быстрицкий Е.Л., Яговкин А.Ю. Препаративные методы синтеза азотосодержащих соединений на основе мочевины.– Томск: Аграф-Пресс, 2007.– 164 с.
3. Тако М., NakamuraS.// Agric.Biol.Chem. 1984. 12. P.2987-2993.



**Рис. 1.** Сравнение вязкости тестируемых растворов ксантана; 1 – Контрольный (раствор ксантана 0,25%), 2 – Раствор ксантана 0,25% модифицированный цинкатом тетраола, 3 – Раствор ксантана 0,25% модифицированный тетраолом, 4 – Раствор ксантана 0,25% модифицированный алюминатом тетраола

## Синтез производных тетраола, содержащих атомы Mg, Al, Zn

И.Р. Долгов, Р.О. Гуляев

Научные руководители – д.х.н, профессор А.А. Бакибаев; к.х.н. Г.Я. Губа

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, regbist\_13@mail.ru*

В качестве катализаторов получения полимолочной кислоты (ПМК) изучено большое количество катализаторов. В основном, для этих целей применяют металлоорганические соединения олова, цинка, алюминия, магния [1–3].

Выбор и синтез новых катализаторов/инициаторов, изучение процесса поликонденсации/полимеризации, понимание факторов, регулирующих стереонаправленность и другие свойства ПМК, является актуальной задачей.

Цель данной работы – синтез производных 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (тетраола), содержащих атомы Mg, Zn, Al и исследование их в качестве катализаторов полимеризации ПМК.

Тetraol получали по известной методике [4]. Затем к тетраолу добавляли водные растворы солей  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$  и  $AlCl_3$  в различных соотношениях (см. таблицу) и проводили реакцию при  $50^\circ C$  в течении 2-х часов. Полученные образцы сушили в вакууме. Физико-химические свойства синтезированных кристаллических веществ I–V представлены в таблице.

Синтезированные образцы производных тетраола, содержащие атомы металлов – кристаллические вещества желтоватого цвета, не плавятся при нагревании и разрушаются при температуре выше  $200^\circ C$ , в то время как тетраол плавится при температуре  $136,4^\circ C$ .

Полученные образцы были исследованы методами ИК- и  $^1H$  ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах тетраола наблюдаются полосы поглощения с максимумом  $1441\text{ см}^{-1}$ ,  $1262\text{ см}^{-1}$  и  $1205\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к деформационным колебаниям спиртовых O–H групп. После реакции тетраола с  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$  и  $AlCl_3$  полосы поглощения, характеризующие спиртовые гидроксильные группы тетраола, в ИК-спектрах отсутствовали.

Установлено, что соединения I, II устойчивы при хранении на воздухе, в то время как образцы III–V со временем разлагаются.

Исходя из полученных данных сделано предположение, что реакция взаимодействия тетраола с хлоридом магния протекает согласно следующей схеме:

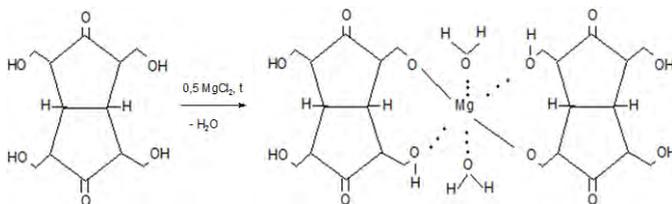


Схема 1. Тетраол I

Таблица 1. Физико-химические свойства производных тетраола, содержащих атомы Mg, Zn, Al

Образец	Соотношение исходных реаг.	Химический сдвиг $^1\text{H}$ ЯМР, млн.д.		Соотношение $I_{\text{CH}_2} / I_{\text{CH}}$	Примечания
		CH-групп	CH <sub>2</sub> -групп		
тетраол	ТО	4,69–4,94	5,53–5,66	4,04	Тпл. – 136,4 °С, крист., белый
I	2ТО : MgCl <sub>2</sub>	4,68–4,95	5,65	4,06	Крист, разр. без плавл. > 200 °С
II	ТО : MgCl <sub>2</sub>	4,62–4,83	5,43–5,56	3,95	
III (разл.)	ТО : 2MgCl <sub>2</sub>	4,66–4,76	5,43–5,56	1,97	Разл. на возд. через 20 дней.
IV	2ТО : ZnCl <sub>2</sub>	4,64–4,84	5,54	4,05	Разл. на возд. чере 40 дней.
IV(разл)	2ТО : ZnCl <sub>2</sub>	4,48–4,79	5,32–5,59	2,32	
V(разл)	2ТО : AlCl <sub>3</sub>	4,44–4,67	5,19–5,38	2,23	Разл. на воздухе

Показана принципиальная возможность использования производных тетраола, содержащих атомы магния, в качестве катализаторов полимеризации низкомолекулярной молочной кислоты, что является предметом наших дальнейших исследований.

### Список литературы

1. A.P. Gupta, Vimal Kumar. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers // European Polymer Journal, 2007.– №43.
2. Rachel H. Platel A., Linda M. Hodgson. Bio-compatible Initiators for Lactide Polymerization // Polymer Reviews, 2008.
3. Фомин В.А. Состояние и направления развития работ по получению биоразлагаемых полимеров из молочной кислоты // Пластические массы, 2012.– №3.– С.56–64.
4. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Быстрицкий Е.Л., Яговкин

А.Ю. Препаративные методы синтеза азотосодержащих соединений на основе мочевины.– Томск: Аграф-Пресс, 2007.– 164 с.

---

## **Исследование противомикробной активности ди(имидазол-1-ил)алканов и их производных**

Н.А. Кичеева

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, NAKicheeva@gmail.com*

Актуальной задачей медицины является поиск новых биологически активных веществ, которые обладают высокой эффективностью и не будут токсичными для организма. Производные имидазола являются перспективным классом лекарственных препаратов, имеющих широкий спектр применения в медицине, но интенсивный поиск биологически активных производных имидазола продолжается [1].

Соединения, – содержащие имидазольный цикл, – характеризуются широким спектром биологической активности [2]. Они проявляют антивирусные свойства, а также высокую противотуберкулезную активность. Особый интерес представляют ди(имидазол-1-ил) алканы их производные, для которых в литературе имеется мало сведений о биологической активности.

Целью данной работы является изучение противомикробной активности ди(имидазол-1-ил)алканов и их производных, полученных по ранее опубликованной методике [3]. Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи подбора наиболее удобной методики для изучения антимикробной активности, а так же определение минимальной бактерицидной концентрации.

Методы определения чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам (АБП) подразделяют на методы серийных разведений и диффузионные. Методы серийных разведений основаны на прямом определении основного количественного показателя, характеризующего микробиологическую активность АБП – величины его минимальной подавляющей концентрации (МПК). МПК – минимальная концентрация, подавляющая видимый рост исследуемого микроорганизма [4].

Антимикробную активность ди(имидазол-1-ил)метана проводили методом разведений. Тест-культуры выращивали в коммерческой питательной среде мясопептонный агар (МПА). Для опыта использо-

вались суточные культуры разведенные по стандарту мутности 0,5 по McFarland. В стерильные пробирки помещалась питательная среда в объеме 5 мл. Раствор ди(имидазол-1-ил)метана с концентрацией 128 мкг/мл последовательно разбавляли. Рабочий раствор добавляли в питательную среду в объеме 1 мл. Объем тест-культуры составлял 100 мкл. Инкубировали в течение 20 часов в термостате при температуре 37 °С. Интерпретацию результатов проводили по контролю среды, по контролю культуры, а так же путем пересевов на плотную питательную среду МПА с последующим подсчетом общего микробного числа, а так же проводили микроскопирование культур.

В результате проведенных исследований была изучена антимикробная активность ди(имидазол-1-ил)метана по отношению к некоторым штаммам *Paeruginosa*, *B.subtilis*, *B.aureus*, *E.Coli*.

Дикие штаммы *Paeruginosa* и *B.subtilis* проявили абсолютную устойчивость к ди(имидазол-1-ил)метану, повышение концентрации не влияет на рост синегнойной палочки и не вызывает ингибирования.

Рост бактерий *S.Aureus* ингибируется данным веществом при концентрации 32 мкг/мл и более. Тем не менее, пересев на плотную питательную среду 1 мл культуральной жидкости подтвердил наличие жизнеспособных бактерий, общее микробное число при минимальной концентрации 150 КОЕ/мл, при концентрации 128 мкг/мл 48 КОЕ/мл. Следует отметить, что рост бактерий полностью не подавляется. При дополнительном введении в питательную среду ди(имидазол-1-ил)метана соответствующей концентрации он абсолютно подавляет рост микробов, что подтверждается отсутствием видимого роста и отсутствием роста при пересеве на плотную питательную среду МПА. Рост *E.Coli* ингибируется при концентрации 64 мкг/мл; общее микробное число составляет 72 КОЕ/мл.

### Список литературы

1. Катаев, В.А. Тиетаны на основе бензимидазола и имидазола. Синтез, структура и биологические свойства : автореф. дис. .... д-ра фарм. наук :15.00.02.– М., 2006.– 46 с.
2. Гончарова Т.В., Потапов А.С. Синтез диимидазолов и их солей Ползуновский вестник, 2014.– №3.– 32 с.
3. Merino I., Thompson J.D., Millard C.B., Schmidt J.J., Pang Y.-P. Bis-imidazoles as molecular probes for peripheral sites of the zinc endopeptidase of botulinum neurotoxin serotype A // Bioorg. Med. Chem., 2006.– Vol.14.– P.3583–3591.
4. Решедько Г.К. Определение чувствительности к антибиотикам: методы, результаты, оценка. Интернет-ресурс в свободном доступе: <http://www.antibiotic.ru/rus/all/articles/absens.shtml#p1>.

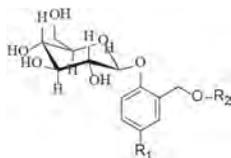
## Антимикробная и противогрибковая активность фенолгликозидов

А.М. Кондранова, Д.Ю. Михайлова  
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Л. Белянин

Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, a.kondranova@gmail.com

В настоящее время происходит увеличение количества штаммов микроорганизмов, резистентных к антибиотикам, что создает необходимость создания новых, более эффективных антибактериальных препаратов. Антимикробная и противогрибковая активность фенолгликозидов осины (*Populus tremula*) мало изучена. Изучение противомикробной и противогрибковой активности *in vitro* основана на угнетении роста культуры тестируемых микроорганизмов *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida utilis*, *Bacillus subtilis* [1]. Эти микроорганизмы являются условно патогенными. Кандидозы труднее поддаются антибиотикотерапии [2].

Исследование проводили методом дисков на плотной питательной среде, по методике, приведенной в ГФ XI [3]. Были исследованы следующие соединения: салицин, салирепозид, тремулацин, гелицин, крезилглюкозид, 4-гидроксibenзоил-салирепин, ванилин кислоты салицина. Данные фенолгликозиды были синтезированы или выделены (тремулацин) из коры осины на кафедре БИОХ, НИ ТПУ [3].



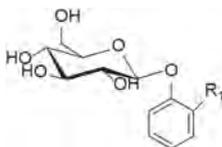
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H салицин (1);

R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>1</sub> = OH салирепозид (2);

R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, дезоксисалирепозид (3);

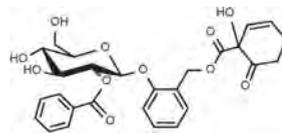
R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (4-OH-3-OMe) ваниллоил-салирипина (4);

R<sub>1</sub> = OH; R<sub>2</sub> = 4-OH-PhCO, 4-гидроксibenзоил-салирепин (5).



R<sub>1</sub> = COH гелицин (6);

R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> крезилглюкозид (7).



Тремулацин (8).

**Таблица 1.** Влияние соединений на рост микроорганизмов

Соединения	Микроорганизмы		
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida utilis</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
салицин (1)	– (50);*	+ (0,5)	+ (0,5)
салирепозид (2)	+ (0,5)	– (0,5)	– (0,5)
дезоксисалирепозид (3)	– (0,5)	– (0,5)	+ (0,5)
ваниллоил- салирипин (4)	– (10)	+ (10)	+ (10)
4-гидроксibenзоил-сали- репин (5)	– (10)	+ (10)	+ (10)
Гелицин (6)	– (0,5)	+ (0,5)	+ (0,5)
крезилглюкозид (7)	+ (0,5)	+ (0,5)	– (0,5)
тремулацин (8)	– (0,5)	+ (0,5)	– (0,5)

(\* ) – концентрация вещества в диске (мкг); + – угнетает рост; – – не влияет на рост.

На основании полученных данных сделаны выводы:

1. Большинство фенолгликозидов оказывают влияние на *Candida utilis*.
2. *Pseudomonas aeruginosa* устойчива к действию большинства фенолгликозидов.
3. Ни один из исследованных феногликозидов не показал себя активным во всех случаях.

### Список литературы

1. Государственная фармакопея СССР. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье.– XI изд. Вып.2.– М.: «Медицина», 1990.– С.210–224.
2. Капустина О.А., Карташова О.Л. Сравнительная антимикробная активность антибиотиков группы цефалоспоринов, модифицированных механическим измельчением с сорбцией на наноструктурированных частицах диоксида кремния // Фундаментальные исследования Научный журнал ISSN 1812-7339, 2011.– Т.2.– №9.– С.234–237.
3. Stepanova E.V. First total chemical synthesis of natural acyl derivatives of some phenolglycosides of the family Salicaceae / Belyanin, M.L., Stepanova, E.V., Ogorodnikov, V.D. // Carbohydr. Res., 2012.– Vol.363.– P.66–72.

## **Хроматографические и спектральные методы идентификации, количественного определения и выделения продуктов биотрансформации нефти и нефтепродуктов**

К.А. Леонов

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

*Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, leonov\_k90@mail.ru*

Многообразие рынка биопрепаратов приводит к необходимости изучения скорости и степени деструкции загрязнителя штаммами углеводородокисляющих микроорганизмов [1–2]. Также немаловажным является исследование продуктов биотрансформации, их идентификация и количественное определение с целью установления возможности получения промышленно значимых веществ биотехнологическими путями.

Целью настоящего исследования являлось определение эффективности биодеструкции нефти новыми штаммами углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ) методом газовой хроматографии, идентификация, количественное определение и выделение продуктов биотрансформации некоторых индивидуальных углеводородов.

В работе использовали 10 различных штаммов УОМ, которые были выделены из проб грунта и воды во время работ по биоремедиации нефтезагрязненных почв и водоемов на нефтяных месторождениях г. Стрежевой (Томская область). Была определена родово-видовая принадлежность чистых культур микроорганизмов.

Чистые культуры посеяли на жидкую минеральную среду с добавлением нефти Западно-Катыльгинского месторождения (г. Стрежевой, Томская область) в качестве единственного источника углерода. Образцы инкубировали на перемешивающем термостатируемом устройстве при температуре 30–32 °С в течение 2-х недель. Остаточные углеводороды и продукты биотрансформации экстрагировали четыреххлористым углеродом и анализировали методом газовой хроматографии на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.

В экспериментах по биодеструкции индивидуальных углеводородов использовали гексан, циклогексан и толуол. Анализ выделенных из биомассы продуктов биотрансформации проводили методами газовой хроматографии и газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

В результате проведенных исследований определена эффективность биодеструкции углеводородных фракций нефти новыми штаммами углеводородокисляющих микроорганизмов. Полученные в ходе экс-

перимента результаты использованы при создании нового комплексного биопрепарата компании «Экойл» (г. Томск), содержащего исследуемые штаммы микроорганизмов. Идентифицированы и количественно определены продукты биотрансформации индивидуальных углеводов. Доказана биотехнологическая возможность получения промышленно важных соединений из различных углеводов с помощью углеводородокисляющих микроорганизмов.

### Список литературы

1. Тимергазина И.Ф., Переходова Л.С. К проблеме биологического окисления нефти и нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2012.– Т.7.– С.1–28.
2. Плешакова Е.В. Автореферат «Эколого-функциональные аспекты микробной ремедиации нефтезагрязненных почв», док. биол. наук.– Саратов, 2010.– 47 с.

---

## Влияние фракционного состава сырья и рН экстракции на эффективность выделения полисахаридного комплекса люцерны посевной (*Medicago Sativa L.*)

Р.Д. Марченко, А.Н. Санжиев  
Научный руководитель – аспирант С.В. Кривошеков  
*Томский политехнический университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [tpu@tpu.ru](mailto:tpu@tpu.ru)

Одним из перспективных классов биологически активных веществ, добываемых из растительного сырья, являются полисахариды. Преимуществами данных полимеров является высокая биологическая активность, отсутствие выраженной токсичности, аллергенности и пирогенности [1, 2, 3].

В качестве источника полисахаридов, обладающих биологической активностью, предлагается использовать культивируемое растение – люцерну посевную (*Medicago Sativa L.*). Была подтверждена иммуномодулирующая активность полисахаридного комплекса (ПСК) люцерны посевной [4].

Целью исследования является разработка технологии выделения ПСК из надземной части люцерны посевной.

Исходное сырье (надземная часть люцерны посевной) измельчали и разделяли на фракции путем просеивания через сита с различными диаметрами отверстий (1,2 мм, 2 мм, 3 мм, 10 мм). Были получены 5 фракций сырья различного размера, каждую из фракций обрабатывали 70 %

кипящим этанолом течение 1 часа (отношение сырье : экстрагент = 1 : 30) для ингибирования ферментов (амилаз) и удаления низкомолекулярных и липофильных веществ.

Обработанное спиртом сырье высушивали и проводили трехкратную водную экстракцию полисахаридов (отношение сырье : экстрагент = 1 : 20, температура 90 °С в течение 1 часа) при различных значениях рН (2, 7, 9). Шрот от экстракта отделяли фильтрованием под вакуумом через бумажный фильтр, экстракт центрифугировали при 3000 об/мин в течение 15 минут для удаления механических частиц. ПСК осаждали 96 % этанолом (отношение экстракт : этанол = 1 : 4), убирали отстаиваться осадок при температуре 4 °С в течение 12 часов.

Осажденные ПСК центрифугировали при 4400 об/мин в течение 5 минут, осадки ПСК растворяли в 100 мл дистиллированной воды в течение 1 часа с использованием магнитной мешалки. Растворы ПСК центрифугировали при 4400 об/мин в течение 5 минут для удаления нерастворимых компонентов. Раствор полисахаридов подвергли ультрафильтрации для удаления низкомолекулярных примесей на кассетах Viva Flow с номинальным отсечением по молекулярной массе 5000 Да, давление на выходе 3 атм. После очистки раствор лиофильно высушивали в течении 48 часов на лабораторной установке FreeZone («Labconco», США). Температура заморозки –35 °С, давление 500 мбар. Рабочая температура –1 °С, давление 100 микробар.

После лиофильной сушки мы получили порошки ПСК, измерили их массу с точностью до одной десятой миллиграмма и рассчитали выход полисахаридов.

Была получена зависимость выхода ПСК люцерны посевной от условий выделения, таких как фракционный состав сырья и рН извлечения. Из полученных данных можно сделать вывод, что наибольшего выхода ПСК при извлечении из люцерны посевной можно добиться при рН=9, а оптимальный размер частиц сырья составляет 1,2–2 мм.

В результате проведенных работ были найдены оптимальные условия извлечения ПСК люцерны посевной и разработана соответствующая технология.

### Список литературы

1. Сычев И.А., Калинкина О.В., Лаксаева Е.А. // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова, 2009.– №4.– С.1–5.
2. Лысенко Т.А., Ивашев М.Н., Сепп А.Н., Зацепина Е.Е. // Международный журнал экспериментального образования, 2012.– №12–1.– С.103–104.
3. Jun Liu, Xiao-yuan Wen, Xue-qing Zhang et al // International Journal of Biological Macromolecules, 2015.– №72.– P.1182–1190.

4. Zhao WS, Zhang YQ, Ren LJ at all // Acta Pharmacologica Sinica, 1993.– №14.– P.273–276.

## **Исследование остаточных углеводов в ходе деструкции гептана углеводородокисляющими микроорганизмами рода *Pseudomonas* и *Rodococcus***

А.Б. Мукашев, А.П. Асташкина, Е.В. Плотников  
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев

*Томский политехнический университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [irlandets.92@mail.ru](mailto:irlandets.92@mail.ru)

В настоящее время во всем мире наблюдается интерес к биотехнологии, что приводит к разработке методов, позволяющих синтезировать ценные органические соединения. Классический химический синтез органических соединений имеет ряд недостатков: многостадийность, длительность термической обработки, высокие энергозатраты, дороговизна реагентов [1], поэтому необходимо разрабатывать альтернативные методы получения важных органических соединений как в материальном плане, так и в экологическом. Наиболее перспективным является синтез с использованием микроорганизмов, который нашел широкое применение в области медицины, пищевой промышленности, сельском хозяйстве. Путем микробиологического синтеза осуществляют получение антибиотиков, ферментов, витаминов, алкалоидов и т.п. [2]. Однако данные по применению микробиологического синтеза для получения органических соединений химической промышленности отсутствуют.

Таким образом, целью нашей работы было исследование остаточных углеводов в ходе деструкции гептана углеводородокисляющими микроорганизмами (УВОМ) рода *Pseudomonas* и *Rodococcus*.

В ходе исследования деструкции использовали чистые культуры УВОМ рода *Pseudomonas* и *Rodococcus* [3].

Культуры были посеяны на жидкую минеральную среду Адкинса с добавлением гептана в качестве единственного источника углерода. Культивирование проводили в течение 504 ч в шейкере-инкубаторе WiseCube Wis-20 (85-90 об/мин, 30-32°C). Пробу отбирали через каждые 24 часа в течение 6 дней на газохроматографический анализ. Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010 Plus. По данным анализа судили об остаточном содержании, степени деструкции гептана и основных метаболитах.

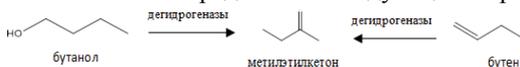
Суммарно процесс биотрансформации гептана углеводов может

но схематично представить следующим образом:



В реакционной смеси наибольший интерес представляет метилэтилкетон (МЭК), химическое производство которых является крупнотоннажным и многоступенчатым. Мировое производство МЭК составляет 1,2 млн.т, который получают из бутенов /бутилового спирта в 2 стадии с использованием дорогостоящих катализаторов [4]. В случае микробиологического синтеза, метилэтилкетон получается через 48 ч при 32 °С.

Схематично образование МЭК в данной системе под действие ферментных комплексов можно представить следующим образом:



Таким образом, в ходе исследования деструкции гептана УВОМ обнаружены органические соединения, механизм которых в дальнейшем планируется изучить и разработать методику выделения наиболее ценных и важных органических соединений.

Работа выполнена в рамках гранта президента РФ для поддержки молодых ученых № МК-4042.2014.8.

### Список литературы

1. Бочков А.Ф., Смит В.А. Органический синтез.– М.: Наука, 1987.– 304 с.
2. Безбородое А.М., Биохимические основы микробиологического синтеза.– М., 1984.– 304 с.
3. Зайцева Т.Л., Рудакова Л.В., Комбарова М.М., Микроорганизмы – деструкторы нефти. Научные исследования и инновации, 2010.– 63 с.
4. Гуцевский А.Б., Колесов М.Л.. Современное состояние и перспективы производства метилэтилкетона.– М.: НИИТЭХИМ, 1987.– 211 с.

## Влияние минеральных солей на продукцию антибиотиков феназинового ряда от культуры *Pseudomonas aeruginosa*

Е.С. Пальчевская

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [palchevskaya.kat@mail.ru](mailto:palchevskaya.kat@mail.ru)

Для обеспечения эффективного возделывания сельскохозяйственных культур и сохранности урожая следует непрерывно совершенствовать средства защиты растений. Использование химических препаратов приводит к загрязнению окружающей среды, накоплению вредных веществ в растениях и продуктах питания, что оказывает пагубное влияние на здоровье людей и животных. Использование свободноживущих ризосферных ростостимулирующих бактерий (PGPR – plant growth promoting rhizobacteria) в качестве биоконтролирующего фактора позволяет устранить данные недостатки, а также способствует оздоровлению почвы [1].

Наиболее перспективными и хорошо изученными естественными антагонистами фитопатогенных грибов и бактерий считаются бактерии рода *Pseudomonas*, синтезирующие антибиотики ароматической природы, подавляющие развитие фитопатогенов. В состав синтезируемых соединений входят феназины.

В работе рассмотрено влияние добавок минеральных солей на продукцию комплекса антибиотиков феназинового ряда от бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, штамм 67.

*Pseudomonas aeruginosa* (*P.aeruginosa*) может одновременно образовывать комплекс пигментов феназинового ряда, количественный и качественный состав которых зависит от условий культивирования, компонентов среды, индивидуальных особенностей бактериальных штаммов и источников выделения [2]. По сравнению с типичными антифунгальными препаратами, феназины имеют более широкий спектр действия [3–4]. Бактерии являются единственным известным источником природного феназина.

Установлено, что комплекс феназинов от культуры *P.aeruginosa*, штамм 67 представлен феназин-1-карбоновой кислотой и 2-гидрокси-феназином. Наибольшая продукция феназинов была отмечена при культивировании *P.aeruginosa* на среде Кинг В [5].

Среда Кинг В была модифицирована с использованием добавок минеральных солей:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Все соли вносились в среду в концентрациях 1,5 г/л, 0,75 г/л, 0,375 г/л, 0,187 г/л, 0,094 г/л, 0,047 г/л.

Получение биомассы микроорганизмов осуществляли путём перидического культивирования *P.aeruginosa* без аэрации в темноте в колбах Эрленмейера объемом 50 мл при температуре 24 °С. Экстракцию феназинов проводили на 5-е сутки культивирования из подкисленной культуральной жидкости этилацетатом.

При добавлении всех минеральных солей в среду Кинг В в концентрациях 1,5 г/л, 0,75 г/л, 0,375 г/л, 0,187 г/л роста микроорганизмов не наблюдалось. Следовательно, данные концентрации солей являются губительными для синегнойной палочки. Максимальное количество продуцируемых феназинов наблюдалось при концентрации солей в среде 0,047 г/л.

Было установлено, что ионы меди и цинка являются ингибиторами биосинтеза 2-гидроксифеназина, в то же время  $NH_4NO_3$  является кофактором данного процесса и позволяет увеличить продукцию антибиотика в 2 раза. Повышению продукции феназин-1-карбоновой кислоты также способствует присутствие в среде  $NH_4NO_3$ . Наименьшее влияние на биосинтез феназин-1-карбоновой кислоты оказывают  $Co(NO_3)_2$  и  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ .

### Список литературы

1. Zhang Y., Nakkeeran S., Fernando W. G. D. Biosynthesis of antibiotics by PGPR and its relation in biocontrol of plant diseases // Biocontrol and Biofertilization, 2005.– Vol.3.– P.67–109.
2. В.В. Смирнов, Е.А.Куприянова Бактерии рода *Pseudomonas* // АН УССР, Ин-т микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного.– Киев: Наук, думка, 1990.– 264 с.
3. Whipps, J.M. Microbial interactions and biocontrol in the rhizosphere / J.M. Whipps // J. Experiment. Botany, 2001.– Vol.52.– №1.– P.487–511.
4. Price-Whelan A., Dietrich L.E.P., Newman D.K. Rethinking «secondary» metabolism: physiological roles for phenazine antibiotics. // Nat. Chem. Biol., 2006.– Vol.2.– №2.– P.71–78.
5. Palchevskaya Y.S. // Advanced Materials Research, 2015.– Vol.1097.– P.69–72.

## Изучение антимикробной активности бактерии *Pseudomonas aeruginosa* в сравнении с коммерческими препаратами

Т.А. Петрова, Е.С. Пальчевская  
Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, tanya\_295@mail.ru

Достижения науки и техники широко используются в сельском хозяйстве, но вместе с тем они нанесли заметный урон экологии. В настоящее время остро встал вопрос о поддержании и восстановлении экологического состояния окружающей среды. Этот процесс напрямую связан с сельским хозяйством.

Пестициды – химические средства, используемые для борьбы с вредителями и болезнями растений. Однако их вред на здоровье человека прослежен, выявлен и доказан. В связи с этим ученые, работающие в области биотехнологии, пытаются создать более эффективные и менее токсичные препараты для обработки зерновых культур. Наиболее перспективны биопестицидные препараты на основе бактерий рода *Pseudomonas* (*Pseudomonas aeruginosa*), которые способны синтезировать антимикробные вещества, часть из которых – соединения феназинового ряда, обладающие высокой активностью и уникальным механизмом действия [1].

Целью данной работы является сравнение антибиотической активности бактерий *Pseudomonas aeruginosa* и его метаболитов с используемыми химическими и биопестицидными препаратами.

Феназины – органические азотсодержащие гетероциклические соединения, различные по химико-физическим свойствам, зависящим от типа заместителя и его положения в структуре соединения. На рисунке 1 представлены характерные производные феназина, выделяемые *Pseudomonas aeruginosa* [2].

R1 = COOH – феназин-1-карбоновая кислота; R1 = COOH, R2 = OH – 2-оксифеназин-1-карбоновая кислота; R1 = OH – 1-оксифеназин.

Культуральную жидкость получали периодическим культивированием *Pseudomonas aeruginosa*, штамм 67 без аэрации в темноте в колбах

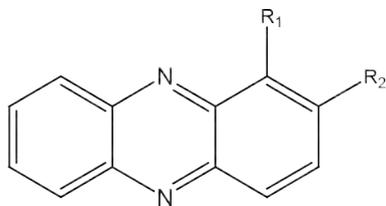


Рис. 1. Строение феназиновых антибиотиков *P.Aeruginosa*

Эрленмейера объемом 50 мл при температуре 24 °С на среде Кинг В, применяемой для культивирования бактерий рода *Pseudomonas*, с добавлением ионов аммония и нитратов. Феназиновые соединения экстрагировали этилацетатом из подкисленной культуральной жидкости *Pseudomonas aeruginosa*.

В качестве тест-культуры был использован ячмень обыкновенный (*Hordeum vulgare*). Подсев бактерии, добавление химического препарата, феназиновых соединений и биопестицидного препарата осуществлялось на различных стадиях роста культуры. Рост растения подвергался ежедневному контролю.

Качественный контроль антимикробной активности на используемой почве проводился высевом образцов на среду общего назначения. Количественное определение препаратов и феназинов велось методом жидкостной экстракции [3].

В результате исследования было выявлено, что композиция бактерии *Pseudomonas aeruginosa* и соединений феназинового ряда обладают наибольшей антимикробной активностью по сравнению с используемыми коммерческими препаратами. Кроме того было отмечено улучшения роста культуры ячменя обыкновенного. На основании данных результатов можно сделать вывод о целесообразности использования бактерии *Pseudomonas aeruginosa* в качестве основы биопрепарата при выращивании сельскохозяйственной культуры.

### Список литературы

1. Смирнов В.В., Куприянова Е.А. Бактерии рода *Pseudomonas* // АН УССР, Ин-т микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного.– Киев: Наук, думка, 1990.– 264 с.
2. Leland S. Pierson, Elizabeth A. Pierson // *Metabolism and function of phenazines in bacteria: impacts on the behavior of bacteria in the environment and biotechnological processes* – *Appl Microbiol Biotechnol*, 2010.– Vol.86.– P.1659.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов.– М.: БИНОМ, 2013.– 463 с.

## Изучение антибактериальной активности нового серебросодержащего комплекса

Е.В. Плотников, В.М. Плотников

Научный руководитель – к.м.н., доцент В.Г. Пехенько

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, plotnikov.e@mail.ru*

Инфекционные заболевания представляют серьезную медицинскую проблему. Наиболее распространенными химиотерапевтическими средствами при лечении бактериальных болезней являются антибиотики, сульфаниламидные и нитрофурановые препараты. Арсенал этих средств постоянно расширяется. Ведется поиск все новых и новых химиотерапевтических антибактериальных препаратов, что обусловлено возникновением устойчивости к ним у бактерий. В этой связи создание новых соединений и изучение противомикробных свойств является актуальной задачей [1].

Цель данной работы - исследование противомикробного действия нового серебросодержащего комплекса общей формулы  $[Ag(CH_2)_6N_4]NO_3$ . В качестве тест-систем для оценки антибактериальной активности были использованы бактерии вида *E.coli* – условно-патогенная микрофлора для человека и возбудители желудочно-кишечных болезней (диареи) у молодняка животных различных видов. В работе использовали 3 штамма, образующие различные типы адгезинов (веществ, с помощью которых возбудитель прикрепляется к слизистой оболочке кишечника): F 41; K 88; Att 25.

Антибактериальное действие серебросодержащего комплекса в отношении возбудителей респираторной и желудочно-кишечной патологии изучали двумя методами:

- метод диффузии в агар (Навашин, Фомина, 1974). Результаты оценивали по следующей схеме: диаметр зоны задержки роста 15–25 мм и более – микроорганизм чувствителен и высокочувствителен; зона 11–15 мм умеренно чувствителен; зона менее 10 мм или задержки роста нет – устойчив.
- метод серийных разведений (Навашин, Фомина, 1974).

Посевы инкубировали при 37°C в течение суток. Максимальное, подавляющее рост микроорганизма разведение комплекса (МПР) определяли путем сложения разведений препарата в двух соседних пробирках, в одной из которых рост микроорганизма еще есть, а в следующей уже нет с последующим делением пополам.

Результаты изучения антибактериального действия препарата в от-

**Таблица 1.** Максимальные разведения комплекса, подавляющие рост тест-культуры и обладающие бактерицидным действием

Тест-культуры бактерий	Макс. Подав. разведе- ние	Макс бактерицид. раз- ведение
<i>E.coli</i> с адгезином F 41	1 : 192	1 : 64
<i>E.coli</i> с адгезином K 88	1 : 384	1 : 128
<i>E.coli</i> с адгезином Att 25	1 : 384	1 : 128

ношении возбудителей респираторной и желудочно-кишечной патологии методом серийных разведений представлены в таблице 1.

Из таблицы 2 видно, что препарат соединения обладает как бактериостатическим, так и бактерицидным действием ко всем испытанным вариантам бактерий. При этом максимальное антибактериальное действие выражено в отношении культур эшерихии с адгезинами K88 и Att 25. Данные об антибактериальной активности комплекса, полученные методом диффузии в агар в целом коррелируют с результатами, полученными методом серийных разведений (таблица 2).

**Таблица 2.** Зоны задержки роста бактерий под действием комплекса

Тест-культуры бактерий	Зоны задержки роста, мм			
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Среднее
<i>E.coli</i> с адгезином F 41	22	21	24	22,3
<i>E.coli</i> с адгезином K 88	26	28	25	26,3
<i>E.coli</i> с адгезином Att 25	23	25	24	24,0

Максимальное подавление роста отмечено в отношении эшерихии с адгезином K88. Руководствуясь критериями, принятыми в настоящее время для оценки чувствительности бактерий к антибиотикам, полученные данные можно оценить следующим образом: эшерихии чувствительны (*E.coli* с адгезином F41 и *E.coli* с адгезином Att25) и высокочувствительны (*E.coli* с адгезином K88). Таким образом, в опытах *in vitro* подтверждено наличие у исследованного соединения выраженных антибактериальных свойств.

Работа поддержана в рамках гранта РФФИ №15-04-01110.

### Список литературы

1. Доктор Серебро: металлотерапия / К.А. Крестовская.– Ростов н/Д.: Феникс, 2006.– 224 с.

## **Изучение влияния солей лития на лимфоциты крови человека в реакции бластной трансформации *in vitro***

Е.В. Плотников, О.А. Воронова, Е.В. Дорожко,  
С.Г. Антонова, Е.В. Петрова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

*Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, plotnikov.e@mail.ru*

Общепризнано, что свободные радикалы являются важным звеном патогенеза многих заболеваний. Заболевания, неблагоприятные факторы окружающей среды приводят к тому, что естественная антиоксидантная система организма не в состоянии эффективно обезвреживать радикалы, окислительные процессы в организме усиливаются, что являются одной из причин возникновения синдрома оксидативного стресса. Одним из последствий, которого является ослабление иммунитета. При этом, исследования последнего времени убедительно доказывают тесную связь между нейроэндокринной и иммунной системами и большую роль последней в патогенезе психических расстройств. Проведение исследований антиоксидантной активности сыворотки крови при алкоголизме, шизофрении подтверждают истощение антиоксидантных защитных систем организма при различных психических заболеваниях [1]. Эти данные показывают необходимость в получении психотропных соединений с антиоксидантными свойствами и иммуностимулирующим действием. В данной работе изучено влияние ряда солей лития на иммунокомпетентные клетки крови человека.

В качестве объекта исследования использовались 1% водные растворы аскорбата лития ( $C_6H_7O_6Li$ ), аспартата лития ( $C_4H_6NO_4Li$ ), глутамата лития ( $C_5H_8NO_4Li$ ) и карбоната лития ( $Li_2CO_3$ ) в качестве препарата сравнения. Воздействие соединений лития на иммунокомпетентные клетки крови человека *in vitro* изучалось в реакции бластной трансформации лимфоцитов (РБТЛ). Метод основан на оценке трансформации и пролиферации лимфоцитов при воздействии на них различными антигенами и митогенами (фитогемагглютинином, ФГА). Для постановки реакции использовалась стерильно взятая кровь донора с добавлением гепарина. В планшет наливали по 1 мл среды RPMI-1640 с добавлением сыворотки, L-глутамина и антибиотика (гентомицина). Затем вносили по 0,1 мл. клеток белой крови в концентрации  $1,5-2 \cdot 10^6$ /мл. В контрольные пробы добавлялся митоген (фитогемагглютинин), в опытные пробы митоген в сочетании с исследуемыми веществами в концентрации 0,1 мг/мл, 0,01 мг/мл. Пробы инкубировали в термостате в течение 72 часов. По истечении срока пробы центрифугировали, делали мазки.

**Таблица 1.** Влияние солей лития на пролиферацию лимфоцитов в реакции бластной трансформации лимфоцитов

Вещество	Процент спонтанной пролиферации лимфоцитов			Процент пролиферации стимулированной ФГА		
	Кон-ль	С (0,1 мг/мл)	С (0,01 мг/мл)	Кон-ль	С (0,1 мг/мл)	С (0,01 мг/мл)
Глутамат лития	9 %	10 %	9 %	90 %	92 %	90 %
Аскорбат лития	9 %	9 %	7 %	90 %	96 %	94 %
Аспарат лития	9 %	9 %	12 %	90 %	98 %	94 %
Карбонат лития	9 %	2 %	7 %	90 %	65 %	90 %

Мазок пробы окрашивается по методу Романовского-Гимзы. Подсчитывали 500 клеток в мазке, определяя процент трансформированных лимфоцитов.

Результаты исследований представлены в таблице №1.

Широко применяемый препарат – карбонат лития проявил заметное угнетающее воздействие в дозе 0,1 мг/мл. Раствор аскорбата лития оказал легкое стимулирующее действие на пролиферацию лимфоцитов во всех исследованных дозах. При этом, на спонтанную пролиферацию соединение практически не влияет. Аспарат лития, также проявляет легкое стимулирующее действие в отношении пролиферации лимфоцитов во всех исследованных дозах. Незначительное влияние на иммунокомпетентные клетки отмечается и у глутамата лития. Важной особенностью механизма действия солей является отсутствие побочного токсического влияния на иммунокомпетентные клетки. Это позволяет прогнозировать положительное влияние изученных солей лития на организм человека при различных патологических состояниях (оксидантный стресс, иммунодефициты, психические расстройства).

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №15-04-01110.

### Список литературы

1. E.I. Korotkova, B. Misini, E.V. Dorozhko, M.V. Bukkel, E.V. Plotnikov and Wolfgang Linert Study of OH• Radicals in Human Serum Blood of Healthy Individuals and Those with Pathological Schizophrenia // Int. J. Mol. Sci., 2011.– 12.– 401–409.

## Антоцианы плодов костяники каменистой Красноярского края по данным ВЭЖХ

С.А. Полина

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

Сибирский федеральный университет

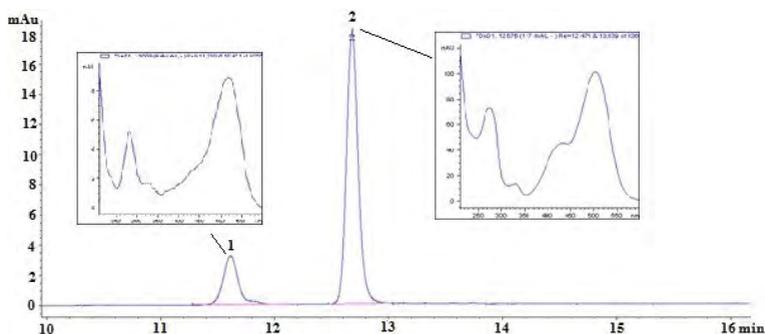
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, AEfremov@sfu-kras.ru

Сибирь по праву считается страной ягодников: из 60 произрастающих здесь видов различных дикорастущих более 45 видов представлено ягодниками. По берегам и на островах больших и малых рек и озер, в березовых колках лесостепи, в подтаежной и таежной зонах, в лесотундре можно найти множество съедобных, целебных ягод и плодов. Большинство дикорастущих растений имеет пищевое значение, а некоторые являются лекарственными и декоративными [1].

Кислые, красные, раздельно расставленные мелкие ягоды костяники каменистой (*Rubus saxatilis* L) известны всем, но никто не видел больших ее количеств. Не приходилось видеть, чтобы кто-то собирал, заготавливал костянику, хотя использование ее для приготовления морсов, квасов, сиропов, муссов, компотов и даже кислых приправ описано В.В. Телятьевым [2]. Данные о химическом составе плодов костяники немногочисленны [3]. Представляет интерес исследовать антоциановый состав костяники каменистой, произрастающей на территории Красноярского края.

Спиртовые экстракты (экстракция 40% спиртом на водяной бане в течении 15 минут, гидромодуль 1 : 30) плодов костяники каменистой по отдельности хроматографировали на жидкостном хроматографе Agilent 1200 при следующих условиях: колонка Luna 5u C18(2) 100A (250×4,6mm 5 мкм); температура термостата – 25 °С; длина волны детектирования – 543 нм; подвижная фаза: ацетонитрил; 0,01 % раствор фосфорной кислоты в воде; режим элюирования ступенчатый градиент. Идентификацию цианидин-3-глюкозида проводили по времени удерживания и спектру поглощения стандартного образца цианидин-3-глюкозида (SIGMA-ALDRICH, куроманин хлорид 52976-1MG-F). Для идентификации петунидин-3-глюкозида, использовали времена удерживания и спектры поглощения индивидуальных антоцианов экстракта черники обыкновенной. Отдельно фиксировали растворы стандартного образца цианидин-3-глюкозида с разной концентрацией и строили градуировочный график. Установлено, что предел обнаружения цианидин-3-глюкозида 0,01 мкг/мл (при соотношении сигнал/шум 1 : 3).

В экстракте костяники каменистой обнаружены и идентифицированы 2 компонента, представляющие собой антоцианы. Антоциан с



**Рис. 1.** Хроматограмма антоцианов плодов костяники каменистой (1-цианидин-3-глюкозид ( $t_r = 11,610$ ), 2-петунидин-3-глюкозид ( $t_r = 12,677$ ))

наибольшим процентным содержанием – петунидин-3-глюкозид. Установлено, что в костяники каменистой, произрастающей на территории Красноярского края, содержится  $5,98 \pm 0,31$  мг/100 г цианидин-3-глюкозида, для сравнения в рябине черноплодной содержится не намного больше  $8,40 \pm 0,21$  мг/100 г, а вот в жимолости голубой, которая является источником цианидин-3-глюкозида –  $177,27 \pm 1,83$  мг/100 г. Количественное содержание петунидин-3-глюкозида в пересчёте на цианидин-3-глюкозид –  $26,08 \pm 3,01$  мг/100 г, для сравнения в чернике обыкновенной содержится –  $5,43 \pm 1,67$  мг/100 г. Исходя из всего вышесказанного, можно сделать выводы, что костянику каменистую можно использовать в качестве источника данных антоцианов, для разработки препаратов лечебно-профилактического действия, и веществ «свидетелей» – цианидина-3-глюкозида, петунидин-3-глюкозид для идентификации антоцианов в сложных смесях.

### Список литературы

1. Горбунов А.Б. Дикорастущие и культивируемые в Сибири ягодные и плодовые растения. – Новосибирск: Наука, 1980. – 262 с.
2. Телятьев В.В. Полезные растения Центральной Сибири. – Иркутск: Восточно-Сибирское книжное изд-во, 1985. – 383 с.
3. Tomczyk M. Gudej J.// Chemistry of Natural Compounds, 2005. – Vol.41. – №.3. – P.349–351.

## Микроволновой синтез полимолочной кислоты

В.А. Попова, Д.К. Джампеисов, А.Т. Такибаева

Научные руководители – д.х.н, профессор А.А. Бакибаев; к.х.н. Г.Я. Губа

*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, *Valentina\_popova.93@mail.ru*

Применение полимолочной кислоты (ПМК) в медицине обусловлено в первую очередь ее такими уникальными свойствами, как биосовместимость и биодegradация [1].

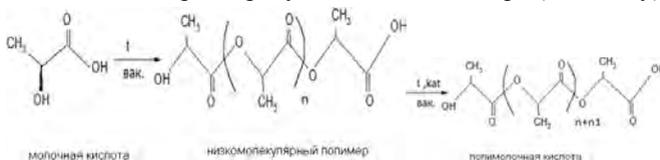
ПМК получают путем полимеризацией с раскрытием кольца лактидов и полимеризацией молочной кислоты. В основном в качестве катализаторов применяют октоат олова [2]. Однако, в ряде случаев применение ПМК в медицинских целях ограничено наличием остаточных количеств октоата олова [3].

При микроволновой активации в органическом синтезе наблюдается многократное (в десятки, сотни и тысячи раз) сокращение времени протекания химических реакций [4].

Целью данного исследования является разработка новых эффективных методов получения низкомолекулярной ПМК, ориентированной на применение в медицинских целях.

В данной работе мы исследовали полимеризацию ПМК в присутствии аланина и новых разработанным нами катализаторов (соединение I – продукт взаимодействия тетраола с  $MgCl_2$ ) в обычных термических условиях и при микроволновом облучении.

Полимеризацию проводили в два этапа, как показано на схеме ниже. Вначале удаляли воду и получали олигомер. Затем проводили полимеризацию олигомера в присутствии катализатора (см. схему).



Удаление воды проводили при температуре более  $120^\circ C$  под вакуумом при барботировании смесью азота и толуола. В результате получали вязкий олигомер молочной кислоты. Затем прибавляли катализатор и проводили полимеризацию олигомера молочной кислоты (см. таблицу).

Для сравнения производили те же синтезы получения ПМК, только нагревание заменяли микроволновым облучением. Результаты исследования показали, что процесс получения полимолочной кислоты путем микроволнового облучения протекает в сотни раз быстрее.

Таблица 1. Влияние условий синтеза на свойства полимолочной кислоты

№ п/п	Катализатор / инициатор	МК / К / С	Т реак., °С	Время реак., ч	Mw, Da	Mn, Da	Mw / Mn
1	Октоат олова / изоамиловый спирт	1000 : 3 : 3	170	16	2178	1549	1,4
2	$\alpha$ -аланин	1000 : 2	160	6	1210	964	1,3
3	**Соединение I / изоамиловый спирт	1000 : 2 : 2	170	6	2150	1938	
4*	Октоат олова / изоамиловый спирт	1000 : 3 : 3	–	10 мин.	4012	2972	1,35
5*	$\alpha$ -аланин	1000 : 2	–	5 мин.	3980	2843	1,4
6*	Соединение I / изоамиловый спирт	1000 : 2 : 2	–	5 мин.	4156	2770	1,5

МК – молочная кислота; МК / К / С – соотношение МК : катализатора : сокатализатора в массовых частях; \* – реакции проводили при микроволновом облучении,  $W = 350$  Вт; \*\* – соединение I – продукт взаимодействия тетраола и  $MgCl_2$ .

Таким образом, разработка и внедрение методов синтеза в условиях микроволнового облучения могут стать незаменимой технологией при синтезе ПМК для медицинских целей.

### Список литературы

1. Luc Averous. Synthesis, Properties, Environmental and Biomedical Applications of Polylactic Acid // Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics, 2013.– P.171–187.
2. Фомин В.А. Состояние и направления развития работ по получению биоразлагаемых полимеров из молочной кислоты // Пластические массы, 2012.– №3.– С.56–64.
3. Marcin Sodzczak. Polymerization of Cyclic Esters Using Aminoacid Initiators // Journal of Macromolecular Scier. Poland, 2008.– №45.– P.872–877.
4. Ramier J., Renard E., & Grande D. Microwave-assisted ring-opening polymerization of d,l-lactide // Macromolecular Chemistry and Physics, 2012.– №7.– P.784–788.

## Идентификация суммы алкалоидов аконита бородатого методами ТСХ и ВЭЖХ

Б.Ж. Тайгушанов

Научные руководители – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев;  
к.фарм.н., доцент Ю.С. Федорова

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

*Кемеровской государственной медицинской академии  
650000, Россия, г. Кемерово*

В настоящее время остро стоит проблема изыскания эффективных лекарственных средств обладающих анальгетической активностью с минимальным числом нежелательных побочных эффектов. Применение синтетических препаратов анальгетического и противовоспалительного действия сопровождается развитием выраженных побочных явлений и различных осложнений (мелоксикам, ибупрофен, кетопрофен, диклофенак и др.). Растения рода аконит в народной медицине используются в качестве сильного болеутоляющего средства при невралгиях, спазмолитического действия при заболеваниях желудочно-кишечного тракта. До 1976 года в научной медицине настойка аконита аптечного (*Aconitum napella*) входила в состав «Акофита», используемого при радикулитах, невритах и других заболеваниях, а также в состав «Эхинора», рекомендуемого для лечения ангина.

Цель исследования – разделение суммы алкалоидов на индивидуальные вещества и идентификация их методами тонкослойной (ТСХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ).

### Материалы и методы исследования

Разделение суммы алкалоидов, выделенной из надземной части (травы) аконита бородатого (*Aconitum barbatum*), проводили методом неклассической аффинной хроматографии с использованием сорбента Sephadex LH-20-НГ-ЭпКГ (сорбент предоставлен ЦНИЛ, Кемеровской Государственной медицинской академии МЗ России, г. Кемерово).

Идентификация методом ТСХ. Пластины для тонкослойной хроматографии «Sorbfil ПТСХ-АФ-А» (ЗАО Сорбполимер, г. Краснодар). Хроматографировали восходящим способом в подвижной фазе. Для обнаружения зон адсорбции, хроматограммы просматривали в УФ-свете, а так же использовали раствор йодоплатината калия, окрашивающий зоны в коричневый цвет (таблица 1).

Идентификация методом ВЭЖХ. Высокоэффективную жидкостную хроматографию проводили на аппарате Bio-Rad Duo Flow с UV-VIS

**Таблица 1.** Идентификация выделенных алкалоидов из травы *Aconitum barbatum Pers* методом ТСХ

Стандартные образцы алкалоидов		Выделенные фракции алкалоидов	
стандарт	$R_f$	№ фракции	$R_f$
Гипаконитин	0,75	6	0,75
Напеллин	0,10	8	0,10
N-окись 12-эпи-напеллина	0,66	10	0,66
Мезаконитин	0,91	14	0,91
Зонгорин	0,49	18	0,49

– детектором.

При идентификации методом ВЭЖХ-анализа были получены хроматограммы выделенных фракций алкалоидов, соответствующих хроматограммам стандартных образцов.

По результатам полученных данных, показана возможность применения метода неклассической аффинной хроматографии на сорбенте Sephadex LH-20-НГ-ЭпКГ для выделения и разделения дитерпеновых алкалоидов аконита бородастого. Соответствие и чистота, были подтверждены методами ТСХ и ВЭЖХ.

### Список литературы

1. Поветьева Т.Н. Некоторые фармакологические свойства препаратов из аконитов: Автореф. дисс. канд. биол. наук // Т.Н. Поветьева.– Томск, 1990.– 18 с.
2. Кузнецов П.В. Эпоксидированные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ / П.В. Кузнецов.– Кемерово: Кузбассвузиздат, 2002.– 104 с.

## Разработка способа культивирования каллусной культуры *Conium maculatum*

М.В. Филонова<sup>1,2</sup>, Ю.В. Медведева<sup>1</sup>, А.А. Чурин<sup>1,2</sup>

Научный руководитель – д.м.н., заведующий отделом лекарственной токсикологии А.А. Чурин

<sup>1</sup>Томский государственный университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, Maria-Caurus7@yandex.ru

<sup>2</sup>НИИФирМ им. Е.Д. Гольдберга

634000, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 3, toxicology\_lab@mail.ru

Болиголов пятнистый (*Conium maculatum*) – растение, токсичные свойства которого определяют алкалоиды конииин, метилконииин, конгиндрин, псевдоконгиндрин, коницеин [1]. В народной медицине болиголов применяется как успокаивающее, противовоспалительное и болеутоляющее средство при болезненных состояниях, сопровождающихся судорогами или спазмом внутренних органов – хорее, эпилепсии, коклюше, мигрени [2]. В 1990-е и 2000-е годы специалистами Северного государственного медицинского университета были запатентованы методы применения препаратов из болиголова при лечении саркомы и других опухолей.

Растения, содержащие алкалоиды являются ценным источником лекарственных веществ, используемых для изготовления различных препаратов. Получение алкалоидов из растительного сырья процесс длительный, трудоемкий и затратный. Культура растительной ткани в сравнительно короткое время, в ограниченном пространстве и в контролируемых условиях, позволит получить многочисленные популяции, что является большим преимуществом такого способа для получения биологически активных веществ по сравнению с плантационным культивированием и сбором дикорастущего сырья.

Задачей нашего исследования является разработка и оптимизация способа получения каллусной культуры болиголова пятнистого и оценка факторов влияющих на жизнеспособность и продуктивность полученных культур.

Поддержание культуры *in vitro* алкалоидоносных растений затруднено из-за обильного выделения ядовитых соединений в питательную среду, которые значительно снижают жизнеспособность культуры клеток [4].

Для получения каллусной культуры болиголова пятнистого использовали семена, которые проращивали в грунте, затем растения последовательно стерилизовали в растворе спирта (70%) и сулемы (0,1%), и помещали в пробирки на агаризованную среду MS [5], без добавления

гормонов на 1 неделю для контроля стерильности. По истечении контрольного срока проростки переносили в пробирки на агаризованную среду MS с добавлением гормонов 2, 4 – D и 6-БАП для получения каллуса.

С соблюдением данных условий из растений болиголова пятнистого был получен каллус, хотя при этом у него отмечалась низкая выживаемость. При дальнейшем наблюдении в течение недели после первого пассажа происходит потемнение ткани и рост культуры прекращается. В процессе разработки способа выращивания каллусной культуры клеток болиголова пятнистого нами было подобрано оптимальное соотношение компонентов среды для культивирования. В дальнейшем планируется определение веществ снижающих жизнеспособность каллусной культуры болиголова, культивирование каллуса на селективных средах с добавлением активированного угля, аскорбиновой кислоты и других антиоксидантов, а также дальнейшая оптимизация условий культивирования в целях получения более продуктивной клеточной культуры болиголова пятнистого.

### Список литературы

1. Vetter J. // Food and Chemical Toxicology, 2004.– Vol.42.– P.1373–1382.
2. Мазнев Н.И. Энциклопедия лекарственных растений.– 3-е изд., испр. и доп.– М.: Мартин, 2004.– 496 с.
3. Лавренов В.К., Лавренова Г.В. Современная энциклопедия лекарственных растений.– М.: ЗАО «ОЛМА Медиа Групп», 2009.– 272 с.
4. Мигранова И.Г. Дисс. ...канд. биол. наук.– Уфа: Уфимский научный центр, 2000.– 102 с.
5. Murashige T. Skoog F.A. // Physiol. Plant, 1962.– Vol.15.– №13.– P.473–497.

## **Влияние экстракта трансформированных корней шлемника байкальского на паклитаксел- индуцированную гено- и гематотоксичность**

О.В. Неупокоева, Е.П. Федорова, М.В. Филонова,

Л.А. Ермолаева, А.А. Чурин

Научный руководитель – д.м.н., заведующий отделом лекарственной  
токсикологии А.А. Чурин

<sup>1</sup>*Томский государственный университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, Maria-Saurus7@yandex.ru*

<sup>2</sup>*НИИФиРМ им. Е.Д. Гольдберга*

*634000, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 3, toxicology\_lab@mail.ru*

Одним из важнейших направлений решения проблемы фармакологического лечения онкологических больных является поиск препаратов – корректоров нежелательных последствий противо-опухолевой химиотерапии (таких как развитие миелосупрессии и возникновение генетических нарушений). Фармакологические корректоры позволят снизить токсические эффекты цитостатиков и улучшить качество жизни пациентов. Препараты, полученные биотехнологическим путем, не уступают по качеству своим аналогам природного происхождения, поэтому их использование в медицине перспективно. Промышленный способ выращивания изолированных культур, за счет контролируемых условий, дает возможность за короткий срок 30–45 суток получать значительный объем ценно-го лекарственного сырья [1]. К таким препаратам относится и экстракт шлемника байкальского (ЭШБ).

Целью нашего исследования явилась оценка возможности коррекции экстрактом шлемника байкальского, полученным из культуры «hairy root», гено- и гематотоксичности противоопухолевого препарата паклитаксела.

Эксперименты были проведены на мышах самцах и самках линии СВА/СаЛас и беспородных крысах-самках. Паклитаксел мышам вводили однократно внутрибрюшинно в максимально переносимой дозе (МПД) 40,0 мг/кг, крысам однократно внутривенно в МПД – 5,0 мг/кг. Для снижения токсичности животным вводили внутривенно экстракт шлемника байкальского однократно и курсом в дозе 40 мг/кг. Исследование показателей проводили с использованием стандартных генотоксикологических (метод учета аберраций в костном мозге млекопитающих и SMART-тест) и гематологических методов (определение показателей периферической крови, дифференциальный подсчет лейкоцитарной формулы в периферической крови, миелограмм в костном мозге).

Однократное введение паклитаксела в дозе 40 мг/кг приводило к образованию геномных и структурных нарушений в клетках костного мозга (ККМ) мышей. Максимальное количество aberrантных хромосом было выявлено через 24 ч, а геномной патологии через 48 ч после введения цитостатика. У самок *Dr. melanogaster* первого поколения, развивавшихся в питательной среде с добавлением паклитаксела в концентрации 0,005%, было отмечено появление одиночных пятен фенотипа «у» и «sp», количество которых в 12 раз превышало число таковых у самок в контроле. Применение ЭШБ позволило защитить генетические структуры от цитотоксического действия паклитаксела, снизив количество aberrаций до уровня контрольных значений на всех сроках наблюдения. Количество полиплоидных клеток, образующихся вследствие механизма действия паклитаксела, при использовании ЭШБ не изменялось. При повреждениях, индуцируемых паклитакселом, применение ЭШБ способствовало тому, что мозаичных самок было зафиксировано в 1,7 раз меньше, чем в группе паклитаксела ( $\chi^2=4,31$ ).

Введение паклитаксела в МПД в ранние сроки у крыс вызывало развитие гипоплазии костного мозга: снижение содержания незрелых и зрелых гранулоцитов, эритрономобластов и лимфоцитов. В периферической крови отмечено развитие умеренной панцитопении: ретикулоцитопении, нейтропении, лимфоцитопении. Введение ЭШБ способствовало увеличению количества эритроидных клеток костного мозга на протяжении всего периода исследования. На 30 сутки после введения препарата все показатели костного мозга достигали уровня контрольных значений. При введении корректора в периферической крови отмечалось увеличение абсолютного количества лейкоцитов за счет повышения содержания нейтрофилов и лимфоцитов. У крыс получавших экстракт шлемника байкальско-го возрастало количество ретикулоцитов.

Таким образом, установлено, что применение в качестве фармакологического корректора экстракта трансформированных корней шлемника байкальского приводит к снижению токсического действия паклитаксела на генетические структуры и способствует нормализации процессов кроветворения.

### Список литературы

1. Tiwari M.R.K., Trivedi Z.-C., Guang G.-Q., et al. // *Biologia Plantarum*, 2008.– Vol.52.– №1.– P.26–35.

## Определение продукции пиоцианина бактерией синегнойная палочка на средах различного состава

К.А. Худеева, Д.Н. Токарева

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, hudeeva@mail.ru

Из-за неконтролируемого приема многие из антибиотиков потеряли свою терапевтическую активность вследствие появления у бактерий резистентности к ним. Поэтому необходим поиск новых антибиотических субстанций. Одной из таких является пиоцианин, темно-синий пигмент, продуцируемый бактерией *Pseudomonas aeruginosa* в процессе естественной жизнедеятельности. Для максимального выделения данного метаболита необходим подбор оптимальных условий пигментообразования.

Цель данного исследования – подобрать оптимальную питательную среду, содержащую вещества, стимулирующие продукцию пиоцианина.

В работе использовался спектрофотометрический метод [1] для определения зависимости концентрации пиоцианина от времени культивирования продуцента. Нами было установлено, что максимальная концентрация пиоцианина достигается на 2 сутки роста *Ps.aeruginosa* (рис. 1).

Следующим этапом исследования стал подбор подходящей питательной среды. В работе использовались среды различного состава. Концентрация пиоцианина в биомассе определялась фотометрически при длине волны 690 нм. Наиболее оптимальные по составу среды пред-

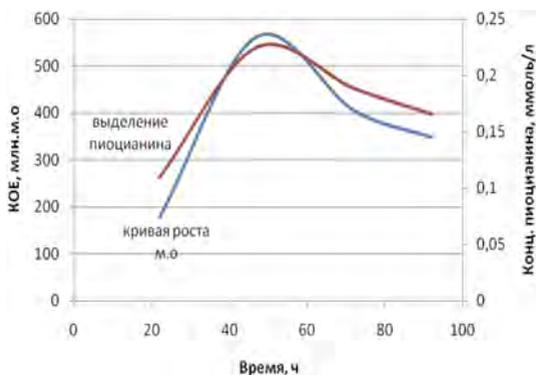


Рис. 1. График корреляции роста культуры и выделения пиоцианина в зависимости от времени

**Таблица 1.** Продукция пиоцианина в зависимости от состава среды

№ среды	Состав среды	Концентрация пиоцианина, моль/л
1	ГРМ-бульон	0,210
4	ГРМ + глицин, лейцин, аланин (далее Gly, Leu, Ala) (по 100 мкл)	0,221
5	ГРМ + валин (далее Val)	0,248
13	Среда на глицерине №3 [2] + вода	0,252
16	Среда на глицерине №3 + ГРМ	0,238
17	Среда на глицерине №3 + вода + Gly	0,321
18	ГРМ + Gly, Leu, Ala (по 300 мкл)	0,214
19	ГРМ + Gly, Leu, Ala (по 200 мкл)	0,227
22	ГРМ + глицин + гидрофосфат калия 0,005 г, магния сульфат моногидрат 0,05 г + железа сульфат моногидрат 0,005 г	0,234

ставлены в таблице 1.

Для культивирования продуцента пиоцианина в работе были использованы 19 сред различного состава. При культивировании на среде, содержащей глицерин, глицин, аланин и лейцин, концентрация пиоцианина в биомассе оказалась максимальной (0,321 моль/л). Вероятно, что композиция аминокислот в сочетании с глицерином, содержащаяся в питательной среде является стимулятором для продукции пиоцианина.

### Список литературы

1. Кузнецова М.В., Карпунина Т.И., Щербакова Ю.К., Сторчеус Л.Н. // Меди-Аль, 2013.– №2.– 7.– 12–15.
2. MacDonald J.C. // Canadian Journal of Microbiology, 1966.– №12.– 771–774.

## Получение экзополисахаридов совместным культивированием бактерий родов *Xanthomonas campestris* и *Bacillus Amyloliquefacience*

Л.И. Худякова, О.И. Ютрина, А.П. Асташкина  
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев

Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, khudyakova\_lubov@mail.ru

На сегодняшний день весьма актуальным является изучение микробных экзополисахаридов (ЭПС), в связи с их широким применением в медицине, пищевой промышленности, косметологии и др. [1]. Для получения ЭПС используют бактерии родов *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc*, *Streptococcus*, *Bifidobacterium*, *Xanthomonas* и др. [2–4]. В литературе наиболее подробно исследованы бактерии рода *Xanthomonas* для синтеза ЭПС [3]. Однако исследования по синтезу ЭПС при совместном культивировании бактерий рода *Xanthomonas campestris* с другими бактериями отсутствуют и являются актуальными.

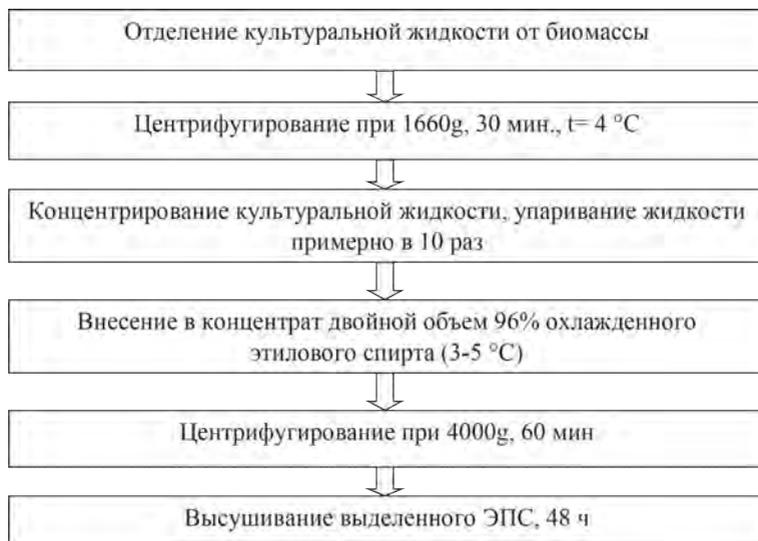
Целью работы являлось получение и выделение экзополисахаридов при совместном культивировании бактерий родов *Xanthomonas campestris* и *Bacillus Amyloliquefacience*.

Культивирование бактерий проводили в колбах Эрленмейера объемом 250 мл в жидкой среде МРС (рН=6,0) в шейкере-инкубаторе (скорость перемешивания 180 об/мин, температура 32 °С) в течение 72 ч. Выход ЭПС определяли через каждые 24 ч. Выделение ЭПС проводили согласно схеме №1. Центрифугирование проводили на центрифуге Centrifuge 5702 R.

Для определения общего содержания углеводов в пересчете на глюкозу в образцах экзополисахарида использовали фенол-сернокислый метод [5]. В основу данного метода положена реакция образования ауринового красителя, имеющий в видимой области спектра максимум поглощения  $\lambda_{max}=483\text{--}485$  нм. Для определения белка в исследуемом образце использовали метод Бредфорда [6]. Метод основан на измерении светопоглощения продукта взаимодействия красителя кислотного синего 90 с белком при длине волны 595 нм.

Наибольшее количество экзополисахаридов при указанных условиях культивирования было обнаружено в образце через 48 ч. Общее содержание углеводов в образцах в пересчете на глюкозу составило 53 %, что свидетельствует о том, что данное соединение ЭПС. Полученный образец содержал белок не более 5 %.

На выход ЭПС влияют различные факторы, такие как облучение,



**Схема 1.** Выделение и очистка экзополисахаридов

источник углерода, pH среды и др. Таким образом, в дальнейшем планируется оптимизировать выход экзополисахаридов и исследовать их химическую структуру в зависимости от условий культивирования.

### Список литературы

1. Елинов Н.П. Химия микробных полисахаридов / Н.П. Елинов.– М.: Высшая школа, 1984.– 156 с.
2. Матора А.В. Получение и исследование промышленно-важных штаммов – продуцентов ЭПС: дис. ... канд. био. наук / Матора А.В.– Саратов, 1993.– 172 с.
3. Гвоздяк Р.И. Микроный полисахарид ксантан / Р.И. Гвоздяк, М.С. Матышевская.– Киев: Наукова думка, 1989.– 195 с.
4. Полукаров Е.В. Экзополисахариды молочнокислых бактерий и их функциональная значимость в организме животных: дис. ... канд. био. наук. Самара, 2009.– 148 с.
5. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов.– М.: Изд-во МГУ, 1995.– 224 с.
6. ОФС 42-0053-07 Государственная фармакопея XII издание. Часть.1.– М.: Росздравнадзор, 2008.– 696 с.

## Сравнительное фитохимическое исследование некоторых видов растений рода *Melilotus*, произрастающих в Сибири

П.П. Щетинин, М.Н. Шурупова  
Научный руководитель – д.б.н., профессор И.И. Гуреева

Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, wospp@ya.ru

Задачи по исследованию малоизученного растительного сырья и разработке на его основе оригинальных препаратов в настоящее время не теряют своей актуальности.

Ботанический род *Melilotus* включает более 40 видов. Из них на территории России распространены *M.officinalis*, *M.albus* и *M.wolgicus*. Извлечения из этих растений применяют в комплексной терапии сердечнососудистых, дерматологических заболеваний и спастических расстройств. Показана довольно высокая противовоспалительная и геморегулирующая виды активности [1].

Несмотря на то, что *M.officinalis* является официальным сырьем, а *M.albus* давно с успехом используется для изготовления БАДов, химический состав этих растений до настоящего времени остается недостаточно изученным.

Таким образом, углубленное фитохимическое изучение растений рода *Melilotus* с учетом современных требований является актуальной проблемой.

Для проведения исследований высушенную до воздушно-сухого состояния надземную часть растений, измельченную до необходимого размера частиц, подвергали экстрагированию водными и водно-спиртовыми экстрагентами.

Идентификацию групп веществ проводили после разделения с помощью общеизвестных фитохимических качественных реакций.

Количественное определение фенольных соединений проводили перманганатометрически; флавоноидов – спектрофотометрически с использованием комплексообразующей реакции с алюминия хлоридом; кумаринов, фенолкарбоновых кислот – методом прямой спектрофотометрии; дубильных веществ – по методике Г.М. Федосеевой; полисахаридов – гравиметрически. Количественное содержание дубильных веществ рассчитывали по разности между суммой фенольных соединений и суммой флавоноидов и фенолкарбоновых кислот.

Результаты проведенного сравнительного исследования качественного состава растений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты фитохимического анализа *M.officinalis* и *M.albus*

Группа БАВ	<i>M.officinalis</i>		<i>M.albus</i>	
	Кач. состав	Колич. со-держ., %	Кач. состав	Колич. со-держ., %
Фенольные соединения, в т.ч.	+	4,26±0,50	+	3,43±0,30
– Флавоноиды	+	2,35±0,50	+	2,47±0,51
– Фенолкарбоновые кислоты	+	0,17±0,005	+	0,11±0,005
– Дубильные вещества	+	1,02±0,05	+	0,45±0,01
Кумарины	+	0,72±0,01	+	0,40±0,01
Полисахариды	+	10,8±0,50	+	10,5±0,52
Сапонины	+	–	+	–
Антрагликозиды	–	–	–	–
Азотистые соединения	+	–	+	–
Аскорбиновая кислота	+	112,5±0,90	+	142±1,06
Аминокислоты	+	–	+	–

В результате анализа количественного содержания веществ (таблица 1) установлено, что наиболее значимыми группами в исследуемых видах донника являются: фенольные соединения, полисахариды и кумарины, которые, вероятно, являются основой выявленных ранее фармакологических свойств.

Таким образом, проведенные фитохимические исследования позволили уточнить качественный состав и количественное содержание основных групп биологически активных веществ в *M.officinalis* и *M.albus*. Это позволит в дальнейшем разработать показатели доброкачественности растительного сырья.

### Список литературы

1. Пат. 2471495 Российская Федерация, А61К036/48, А61Р007/00. Гемореологическое фитосредство / Андреева В.Ю.; заявитель и патентообладатель НИИ фармакологии СО РАМН.– опубл. 10.01.2013, Бюл. №23 (II ч.).– 3 с.

## Авторский указатель

Аветян Д.Л. ....	117	Вавилов Е.С. ....	21
Агеева Е.В. ....	98	Вахрамеева Н.В. ....	23
Агеев Е.В. ....	98	Ветрова О.В. ....	195
Аксенова Ю.В. ....	186, 188, 239	Вишенкова Д.А. ....	197, 246
Акулов П.А. ....	195	Вододохова М.В. ....	119
Алексеевская Ю.Е. ....	9	Водопьянов Е.М. ....	25
Анисимова Л.В. ....	11	Воробьева А.А. ....	26
Антонова С.Г. ....	298	Воронова О.А. ....	193, 231, 298
Асташкина А.П. ....	273, 290, 312	Газиева Е.А. ....	201
Афаньков А.А. ....	119	Галкина Е.В. ....	28
Афаньков А.Н. ....	13	Гашевская А.С. ....	274
Байбакова О.В. ....	267	Гашенко Р.Е. ....	218
Байкова Н.А. ....	121	Гладышева Е.К. ....	277
Балыков Д.В. ....	15	Глотова В.Н. ....	214, 254
Батанина А.А. ....	269	Говорова Л.П. ....	83
Башкирцев Д.Е. ....	188, 239	Горбиков И.А. ....	30
Бейсембай П.С. ....	123	Горбин С.И. ....	279
Белецкая Е.Ю. ....	208, 210	Гуляев Р.О. ....	281
Беушева О.С. ....	119	Гусар А.О. ....	32
Бимурзаева Т.Г. ....	134	Гусельникова О.А. ....	67
Богданчикова Н.Е. ....	156	Дёрина К.В. ....	199
Боженкова Г.С. ....	67	Джампеисов Д.К. ....	302
Божок Е.В. ....	13	Джиеналыев Т.Д. ....	177
Бойцова Е.Л. ....	17	Довбня Р.С. ....	128
Бойченко С.С. ....	190	Долгова Н.Д. ....	75
Боркина Г.Г. ....	124	Долгов И.Р. ....	281
Ботальцева Ю.С. ....	19	Долинина А.С. ....	77
Бредихин Р.А. ....	169	Дорожко Е.В. .	199, 258, 274, 298
Буймов Я.Е. ....	9	Драгунова М.В. ....	142
Булатова Е.В. ....	192	Душкина М.А. ....	34
Булычева Е.В. ....	193, 248	Дьяченко Е.Н. ....	227
Бурый Д.С. ....	126	Дюсенгалиева М.А. ....	152
Буянкина А.С. ....	271	Егошина А.В. ....	201
Быкова К.С. ....	273	Ежов А.М. ....	36

Елемесова З.С. ....	130	Котельникова Т.С. ....	124
Ермолаева Л.А. ....	308	Котолевич Ю.С. ....	156
Ефремова О.С. ....	132	Кривошеков С.В. ....	150
Журавкова Е.С. ....	71	Кригер В.Г. ....	15
Журавлев П.Г. ....	15	Крутась Д.С. ....	214, 254
Заманова М.К. ....	214, 254	Кряжов А.Н. ....	229
Зыкова М.В. ....	150	Кудайберген А.А. ....	167
Ибраева С.С. ....	134	Кузнецов А.А. ....	216
Ивлев С.И. ....	26	Кузнецова А.С. ....	142
Измайлов Р.Р. ....	86, 100	Кулибаба Е.В. ....	146
Иконникова К.В. ....	48	Кускова И.С. ....	269
Иконникова Л.Ф. ....	48	Кухленкова Н.О. ....	121
Исмагулова А.Ж. ....	152	Лаврова К.С. ....	52
Кадыр Ж.Н. ....	134	Ларькина М.С. ....	146
Казанцев С.О. ....	38	Лебедева Е.Ю. ....	107
Калиева С.С. ....	136	Лекерова А.С. ....	148
Камбалина М.Г. ....	203	Леонова Л.А. ....	17
Каричева Е.Ю. ....	203	Леонов К.А. ....	287
Касанова А.Ж. ....	123, 128, 160	Лилявина А.А. ....	218
Касаткин Д.Д. ....	40	Литвинцев Ю.И. ....	221
Касацкий Н.Г. ....	56	Лобасенко В.С. ....	132
Кашкевич А.И. ....	42	Лосевская А.В. ....	54
Квашина Е.Г. ....	123	Луценко А.С. ....	150
Кирсанова И.В. ....	201	Львов О.В. ....	56
Кичеева Н.А. ....	283	Мазурова И.С. ....	223, 229
Ключенко М.А. ....	140	Маколкин Н.В. ....	61
Кобякова А.А. ....	44	Малахова А.А. ....	63
Ковязина А.Е. ....	46	Малмакова А.Е. ....	152
Козловский Ю.Г. ....	88	Малюкова Т.С. ....	233
Колобова Е.Н. ....	156	Малюхов В.С. ....	98
Колосова Е.А. ....	205	Мамаева В.А. ....	208, 210
Колтунова Е.А. ....	48	Мамаев А.И. ....	208, 210
Кондранова А.М. ....	285	Марченко Р.Д. ....	242, 288
Константинова Т.А. ....	208, 210	Медведева Ю.В. ....	306
Коньшин В.В. ....	13	Мелков В.Н. ....	195
Корнева Ю.А. ....	142	Михайлова Д.Ю. ....	285
Корнилов С.В. ....	50	Мосалков А.Ю. ....	258
Короткая А.Г. ....	212	Мосина В.М. ....	65
Корчагина Т.К. ....	132	Мукашев А.Б. ....	279, 290
Коршиков В.А. ....	144	Нагорная М.О. ....	140, 162

Назаров В.А. ....	212	Сергиенко Н.В. ....	86
Неупокоева О.В. ....	308	Синельников А.Н. ....	244
Обухова А.В. ....	269	Скиба Е.А. ....	277
Ольштрем А.А. ....	67	Скобелкина А.В. ....	77
Оразбаева Д.С. ....	225	Слепченко Г.Б. ....	184
Орешина А.А. ....	190	Снытников В.Н. ....	3
Орлова К.В. ....	166	Соболева Д.Р. ....	50
Осипенко Е.А. ....	154	Соболев В.И. ....	79
Оськина Ю.А. ....	227	Соколова В.А. ....	246
Пакриева Е.Г. ....	156	Солдатова Н.С. ....	166
Пальчевская Е.С. ....	292, 294	Сударев Е.А. ....	88
Панова С.М. ....	229	Сухушина А.В. ....	88
Пашков Д.А. ....	69	Тайгушанов Б.Ж. ....	304
Петрова Е.В. ....	231, 298	Такибаева А.Т. ....	302
Петрова Т.А. ....	294	Танькова Н.Г. ....	192
Пирманова Н.А. ....	177	Таскаева В.А. ....	90
Питайкина А.О. ....	233	Терентьев Р.А. ....	233
Плотников В.М. ....	296	Тилеули А.М. ....	167
Плотников Е.В. ....	279, 290, 296, 298	Тимофеева Е.В. ....	193, 248
Полина С.А. ....	235, 300	Тихомирова А.В. ....	250
Полтавец Д.В. ....	158	Токарева Д.Н. ....	310
Понарин Н.В. ....	237	Томшина А.В. ....	73
Попова В.А. ....	302	Торопков Н.Е. ....	92
Попова Е.Д. ....	71	Турова Т.С. ....	205
Попов Ю.В. ....	132	Уахитова С.Р. ....	134
Постникова А.Н. ....	73	Усатенко Д.О. ....	169
Потапова М.И. ....	160	Усольцева И.О. ....	94
Прокопенко А.А. ....	188, 239	Усольцева Н.В. ....	96
Проценко О.А. ....	75	Устименко Ю.П. ....	171
Пугачева С.Е. ....	77	Утепберген А. ....	134
Пяткова А.Е. ....	233	Федорова В.А. ....	252
Радишевская Н.И. ....	56	Федорова Д.Д. ....	173
Распутин И.В. ....	79	Федорова Е.П. ....	308
Романова Д.А. ....	162	Федорова О.Ю. ....	175, 214, 254
Рослякова Т.В. ....	13	Филимонова Н.А. ....	256
Рыбалко И.В. ....	81	Филонова М.В. ....	306, 308
Рыбалова А.И. ....	83	Фомин В.Н. ....	32
Санжиев А.Н. ....	242, 288	Хайырмуллина А.А. ....	152
Свитич Д.Ю. ....	164	Халявина Ю.Г. ....	142
Семендеева Е.А. ....	79	Хорьякова Н.М. ....	98

---

Худеева К.А.....	310	Шандыбина А.В. ....	181
Худякова Л.И. ....	312	Шевякова Т.Ю.....	107
Церих Ю.В.....	100	Шинелёва М.С.....	263
Цыганова А.А.....	102	Шкрабко Е.В.....	13
Чернова Н.П.....	177	Шульженко А.С.....	109
Чиканова Е.С. ....	102	Шумакова Н.А. ....	111
Чиркова В.Ю.....	256	Шурупова М.Н. ....	314
Чистяков Е.А.....	104	Щетинин П.П.....	314
Чубенко А.К.....	208, 210	Эрдынеев С.Б.....	104
Чупрова М.В.....	179	Юрениа А.В. ....	265
Чурин А.А.....	306, 308	Ютрина О.И.....	312
Чурсин С.С.....	40	Ярошенко Ф.А. ....	115
Шабаета А.А.....	258	Cortés Corberán V.....	156
Шайкенова Г.К.....	261	Farias M.H. ....	156

## Содержание

<b>Пленарные доклады .....</b>	<b>3</b>
Современные проблемы химической предистории возникновения жизни. Астрокатализ В.Н. Снытников.....	3
<b>Секция 1 Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов .....</b>	<b>9</b>
Влияние коллоидного кремнезема на процессы гелеобразования в жидкостекольной композиции Ю.Е. Алексеевская, Я.Е. Буймов .....	9
Получение сульфидов германия, олова и свинца в н-декане Л.В. Анисимова.....	11
Использования сульфатсодержащих отходов химической промышленности в производстве минеральных вяжущих веществ А.Н. Афаньков, Т.В. Рослякова, Е.В. Божок, Е.В. Шкрабко, В.В. Коньшин.....	13
Определение параметров поляронов в азиде серебра Д.В. Бальков, П.Г. Журавлев, В.Г. Кригер .....	15
Обнаружение NO в биосовместимых оксинитридных покрытиях титана осажденных методом реактивного магнетронного распыления Е.Л. Бойцова, Л.А. Леонова.....	17
Повышение прочности алюмооксидной керамики для медицины Ю.С. Ботальцева.....	19
Влияние давления реакционной среды на морфологию углеродных нанотрубок, получаемых пиролизом углеводородов Е.С. Вавилов .....	21
Исследование поверхностных свойств таблетированного сорбента Н.В. Вахрамеева .....	23

Плазмодинамический синтез ультрадисперсного монокристаллического порошка оксида цинка Е.М. Водопьянов .....	25
Исследование кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия А.А. Воробьева, С.И. Ивлев .....	26
Твердые растворы в системе перхлорат аммония- тетрафторборат калия Е.В. Галкина.....	28
Разрушение агломератов наночастиц AlOOH при ударно-волновом воздействии И.А. Горбиков.....	30
Совместное осаждение смеси сукцинатов для получения шихты А.О. Гусар, В.Н. Фомин .....	32
Моделирование составов песков пригодных для синтеза стеклогранулята М.А. Душкина.....	34
Влияние концентрации олеиновой кислоты на флотированность пирита А.М. Ежов.....	36
Синтез низкоразмерных структур оксида алюминия С.О. Казанцев.....	38
Изучение влияния механической активации на синтез материалов на основе диборида титана в режиме СВЧ Д.Д. Касаткин, С.С. Чурсин.....	40
Влияние количества ковалентно закрепленных меркаптопропильных групп силикагеля на спектроскопические характеристики поверхностных комплексов палладия (II), серебра (I), золота (I) и меди (I) А.И. Кашкевич .....	42
Использование отходов стекла для синтеза сорбента А.А. Кобякова.....	44
Моделирование составов композиционных материалов на основе нефелинового шлама А.Е. Ковязина.....	46
Прогнозирование влагопоглощающей способности полидисперсных материалов по данным рН-метрии К.В. Иконникова, Е.А. Колтунова, Л.Ф. Иконникова.....	48

Влияние добавки оксида неодима на выход нитрида алюминия при сгорании смеси в воздухе Д.Р. Соболева, С.В. Корнилов .....	50
Радиопоглощающее пеностекло К.С. Лаврова .....	52
Влияние условий твердения на прочность смешанных вяжущих А.В. Лосевская .....	54
Особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза шпинелей в системе $MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3$ О.В. Львов, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская .....	56
Синтез и характеристика комплексов меди (II) с производными пиридина Н.В. Маколкин .....	61
Исследование физических свойств лежалых золошлаковых материалов Северной ТЭЦ А.А. Малахова .....	63
Исследование влияния концентрации связующего на прочность гранул, полученных из золы углей В.М. Мосина .....	65
Синтез ковалентно-сшитых композитных материалов с использованием поверхностно-модифицированных наночастиц железа А.А. Ольштрем, О.А. Гусельникова, Г.С. Боженкова .....	67
Композиционные керамические материалы в системе $Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ с низкой диэлектрической проницаемостью Д.А. Пашков .....	69
Программа расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде Е.Д. Попова, Е.С. Журавкова .....	71
Оценка возможности использования золо-шлаковых материалов для производства магнезиального цемента А.Н. Постникова, А.В. Томшина .....	73
Сорбция золота из цианидных растворов углеродсодержащими сорбентами О.А. Проценко, Н.Д. Долгова .....	75
Дисперсность и пористая структура продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе А.С. Долинина, А.В. Скобелкина, С.Е. Пугачева .....	77

Синтез тетрафторобромата бария и определение его теплоемкости Е.А. Семендеева, И.В. Распутин, В.И. Соболев .....	79
Исследование поверхности порошка оксидов меди, полученного электрохимическим окислением на переменном токе И.В. Рыбалко .....	81
Комплексное исследование глинистой породы Кольцовского месторождения Красноярского края Л.П. Говорова, А.И. Рыбалова .....	83
Растворимость композита на основе карбонатгидроксилапатита и декструктивного белка коллагена в средах с различным значениям рН Н.В. Сергиенко, Р.Р. Измайлов .....	86
Структурно-механические характеристики грубомолотых сырьевых шламов с добавкой бифторида аммония Ю.Г. Козловский, Е.А. Сударев, А.В. Сухушина .....	88
Синтез и исследование свойств соединений меди (II), кобальта (II), цинка (II) с изоникотиновой кислотой В.А. Таскаева .....	90
Влияние физико-химических характеристик и условий формирования глинистого сырья в технологии керамзитов Н.Е. Торопков .....	92
Определение зависимости температуры плавления смеси фторида и гидродифторида аммония от их соотношения И.О. Усольцева .....	94
Роль прекурсоров в формировании пористой структуры продуктов переменнотокowego окисления меди и алюминия Н.В. Усольцева .....	96
Переработка медных отходов в порошки электроэрозионным диспергированием и их аттестация физико- химическими методами Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов .....	98
Резорбция Sr-содержащих фосфатов кальция в различных условиях Ю.В. Церих, Р.Р. Измайлов .....	100
Направленный синтез октакальция фосфата и изучение его свойств А.А. Цыганова, Е.С. Чиканова .....	102

Золошлаковые материалы Краснокаменской ТЭЦ – сырье для закладки горных выработок С.Б. Эрдынеев, Е.А. Чистяков.....	104
Влияние кремнеземистых наполнителей на свойства силикатной краски Т.Ю. Шевякова, Е.Ю. Лебедева.....	107
Влияние дисперсности исходной смеси на выход оксинитрида алюминия А.С. Шульженко.....	109
Разработка датчика концентрации хлорид- и сульфид-ионов в грунте для оценки коррозионной активности вблизи стальных трубопроводов Н.А. Шумакова.....	111
Диэлектрические исследования транспорта протонов в полисурьмяной кислоте Ф.А. Ярошенко.....	115
<b>Секция 2 Химия и химическая технология органических веществ и материалов .....</b>	<b>117</b>
Синтез арилгликозидов, сложных эфиров ванилинового спирта Д.Л. Аветян .....	117
Химические превращения основных компонентов при изготовлении плитных материалов на основе оболочек овса А.А. Афаньков, М.В. Вододохова, О.С. Беушева.....	119
Получение норборненовых производных метакрил-алкоксисиланов Н.А. Байкова, Н.О. Кухленкова .....	121
Разработка метода синтеза пиридилтозилатов в растворе П.С. Бейсембай, Е.Г. Квашина, А.Ж. Касанова.....	123
Оценка реакционной способности интермедиатов окисления карбонилсодержащих соединений по β-СН-связям Г.Г. Боркина, Т.С. Котельникова.....	124
Изучение реакции алкоголиза тетрафенилэтилолова Д.С. Бурый .....	126
Тестирование систем на основе Oxone® для N-оксидирования аминопиридинов Р.С. Довбня, А.Ж. Касанова.....	128

Использование 2-йодоксибензойной кислоты в реакции окисления циклоалканов и алкилбензолов З.С. Елемесова .....	130
Синтез медных хелатов на основе 3-феноксифенилсодержащих 1,3-дикетонов Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, В.С. Лобасенко, О.С. Ефремова .....	132
Корреляция прогнозируемых и экспериментальных данных по местноанестезирующей активности 1-(2-этоксиэтил)-4-алкинил-4-бензоилоксипиперидинов С.С. Ибраева, С.Р. Уахитова, Т.Г. Бимурзаева, А. Утепберген, Ж.Н. Кадыр .....	134
Синтез новых азотсодержащих соединений на основе бетулина и мочевины С.С. Калиева .....	136
Синтез сложных эфиров салицилового спирта и коричных кислот: агликонов природных фенол гликозидов М.А. Ключенко, М.О. Нагорная .....	140
Синтез и флуоресцентные свойства 1-( $\omega$ -азидоалкил)-4,9-диоксонафто[2,3-d]триазол-2-оксидов Ю.А. Корнева, А.С. Кузнецова, М.В. Драгунова, Ю.Г. Халявина .....	142
Вибромагнитная экстракция гумусовых кислот из сапропелей и анализ входящих в их состав карбоновых кислот методом ГХ-МС В.А. Коршиков .....	144
Синтез метил 6-ди(пиридин-2-илметил)гексаноата как прекурсора для создания центров хелатирования металлов Е.В. Кулибаба, М.С. Ларькина .....	146
Получение и исследование химических свойств карбазолдиазоний трифлатов А.С. Лекерова .....	148
Исследование нативных и модифицированных гуминовых кислот торфа методом ИК-спектроскопии А.С. Луценко, М.В. Зыкова, С.В. Кривощевков .....	150
Новые синтоны потенциальных неопиатных анальгетиков и антагонистов опиатов А.Е. Малмакова, А.Ж. Исмагулова, М.А. Дюсенгалиева, А.А. Хайырмаулла .....	152

Разработка метода иммобилизации пептидов на поверхности наночастиц оксида железа (III) Е.А. Осипенко .....	154
Au–Ag/TiO <sub>2</sub> катализаторы «зеленого» селективного окисления спиртов Е.Г. Пақриева, Е.Н. Колобова, Ю.С. Котолевич, Н.Е. Богданчикова, М.Н. Farias, V. Cortés Corberán.....	156
Получение моноацилпроизводных пирокатехового и резорцилового альдегидов методом Даффа Д.В. Полтавец.....	158
Синтез N,N-диметилпроизводных аминопиридинов из пиридилтрифлатов в диметилформамиде М.И. Потапова, А.Ж. Касанова .....	160
Синтез бромпроизводных фенолгликозидов и фенолгалактозидов Д.А. Романова, М.О. Нагорная .....	162
Некоторые особенности реакционной способности арилиодоксолов в реакциях нуклеофильного замещения Д.Ю. Свитич.....	164
Синтез производных 3-циклогексил-1,2,3-бензотриазин-4-онов из орто-триазенилбензойных кислот Н.С. Солдатова, К.В. Орлова .....	166
Определение amino и жирных кислот в растении « <i>Cichorium L.</i> » А.М. Тилеули, А.А. Кудайберген.....	167
Полифтораренсульфонилбромиды. Получение и некоторые превращения Д.О. Усатенко, Р.А. Бредихин .....	169
2-Иодоксибензойная кислота (IBX) реагент для иодметоксилирования алкенов и алкинов Ю.П. Устименко .....	171
Разработка синтеза природного фенолгликозида – трихозида Д.Д. Федорова .....	173
Непрямое электроокисление бутанола О.Ю. Федорова.....	175
Простой синтез пиразолсодержащих дитиоэфиров Н.П. Чернова, Н.А. Пирманова, Т.Д. Джиеналыев .....	177
Описание фазового равновесия пар-жидкость в производстве метиламинов М.В. Чупрова .....	179

Получение диарилиодониевых солей и изучение их свойств в реакциях с наночастицами меди А.В. Шандыбина .....	181
<b>Секция 3 Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии .....</b>	<b>184</b>
Возможности и перспективы вольтамперометрических методов в медицине и экологии Г.Б. Слепченко, д.х.н., профессор .....	184
Стабильность ряда борфторидных комплексов дипирролилметенов в протонодонорных средах Ю.В. Аксенова .....	186
Исследование фотоники борфторидных аза-замещенных комплексов дипиррометенов с p- и d-элементами Д.Е. Башкирцев, Ю.В. Аксенова, А.А. Прокопенко .....	188
Определение молочной кислоты электрохимическими методами С.С. Бойченко, А.А. Орешина .....	190
Поверхностный молекулярный импринтинг метиленового синего в иммобилизованную белковую матрицу Е.В. Булатова, Н.Г. Таныкова .....	192
Флуориметрическое определение бактериологических показателей качества природных вод Е.В. Булычева, О.А. Воронова, Е.В. Тимофеева .....	193
Изотопная масс-спектрометрия биогенных элементов при анализе объектов окружающей среды П.А. Акулов, О.В. Ветрова, В.Н. Мелков.....	195
Вольтамперометрическое исследование электрохимических свойств малахитового зелёного Д.А. Вишенкова .....	197
Определение холестерина в биологических объектах вольтамперометрией К.В. Дёрина, Е.В. Дорожко.....	199
Сенсор на основе ацетилацетонатов металлов для определения паров органических веществ в воздухе А.В. Егошина, Е.А. Газиева, И.В. Кирсанова.....	201

Определение водорастворимых оксалат-ионов в почвах методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием М.Г. Камбалина, Е.Ю. Каричева .....	203
Антитела яичного желтка как перспективные иммунохимические реагенты Т.С. Турова, Е.А. Колосова .....	205
Влияние текстурирования границы раздела на прочность слоистого соединения при локальном механическом воздействии Т.А. Константинова, А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, А.К. Чубенко, Е.Ю. Белецкая .....	208
Влияние текстурирования границы раздела на прочность слоистого соединения при локальном термическом воздействии Т.А. Константинова, А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, А.К. Чубенко, Е.Ю. Белецкая .....	210
H <sup>+</sup> -селективные микроэлектроды с диапазоном функционирования, оптимальным для изучения процессов коррозии А.Г. Короткая, В.А. Назаров .....	212
ГХ-МС определение растворителей в лактиде после перекристаллизации Д.С. Крутась, М.К. Заманова, О.Ю. Федорова, В.Н. Глотова .....	214
Бестоковый потенциал свежееобновлённого медного электрода в тиомочевинных растворах хлорида олова (II) А.А. Кузнецов .....	216
Разработка экспресс-методики анализа продуктов конденсации нитробензола с ароматическими аминами А.А. Лилявина, Р.Е. Гашенко .....	218
Оценка коэффициента диффузии медного купороса в водном растворе Ю.И. Литвинцев .....	221
Определение расхода гелия в ячейке устранения фона на масс- спектрометре NexION 300D для определения V, Cr, As И.С. Мазурова .....	223
Применение блочно-модульных схем для МС-ИСП определения золота в кварцевых рудах Д.С. Оразбаева .....	225

Определение платиновых металлов по пиками селективного электроокисления элементов из бинарных сплавов Ю.А. Оськина, Е.Н. Дьяченко .....	227
Способ пробоподготовки минерального сырья для определения содержания металлов различными спектральными методами С.М. Панова, А.Н. Кряжов, И.С. Мазурова .....	229
Влияние веществ различной природы на аналитический сигнал коэнзима $Q_{10}$ Е.В. Петрова, О.А. Воронова .....	231
Потенциометрические титрования ионов никеля производными дитиокарбаминовой кислоты Т.С. Малюкова, А.Е. Пяткова, А.О. Питайкина, Р.А. Терентьев .....	233
Антоцианы плодов костяники каменистой Красноярского края по данным ВЭЖХ С.А. Полина .....	235
Спектрально-люминесцентные свойства новых комплексов тербия и европия Н.В. Понарин .....	237
Спектрально-люминесцентные свойства комплексов дипиррометенов с цинком в жидких и замороженных растворах А.А. Прокопенко, Ю.В. Аксенова, Д.Е. Башкирцев .....	239
Исследование хроматографического поведения рутина и галловой кислоты методом ОФ ВЭЖХ А.Н. Санжиев, Р.Д. Марченко .....	242
Зависимость результатов расчета физико-химических свойств 3,3',5,5'-тетрафенил-4,4'-дибром- <i>ms</i> -аза-2,2'-дипирролилметена от метода оптимизации геометрической структуры молекулы А.Н. Синельников .....	244
Электрохимические свойства фуксина основного В.А. Соколова, Д.А. Вишенкова .....	246
Исследование люминесцентных свойств лактобактерий и их взаимодействия с индикатором бромкрезоловым красным Е.В. Тимофеева, Е.В. Булычева .....	248
Йодомеркурагы (II) комплексов марганца (II) кобальта (II) и никеля (II) с $\epsilon$ -капролактамом А.В. Тихомирова .....	250

Сравнительный квантово-химический анализ реакций диазотирования анилинов и гетероциклических первичных аминов В.А. Федорова .....	252
Оптимизация газохроматографического разделения изомеров лактида О.Ю. Федорова, М.К. Заманова, Д.С. Крутась, В.Н. Глотова .....	254
Оценка воздействия высокочастотного электромагнитного поля на поверхностное натяжение воды В.Ю. Чиркова, Н.А. Филимонова .....	256
Определение глутамата натрия в модельных растворах методом вольтамперометрии А.А. Шабаева, А.Ю. Мосалков, Е.В. Дорожко .....	258
Масс-спектрометрическое определение низких содержаний скандия в минеральном сырье после микроволнового разложения Г.К. Шайкенова .....	261
Ионселективные электроды для определения мефенамовой кислоты на основе высших четвертичных аммониевых солей М.С. Шинелёва .....	263
Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики дротаверин-селективного электрода А.В. Юренин .....	265
Конверсия мискантуса в биоэтанол О.В. Байбакова .....	267
Элементный анализ на различных стадиях разработки лекарственных препаратов И.С. Кускова, А.А. Батанина, А.В. Обухова .....	269
Исследование сорбции тяжелых металлов композитным биосорбентом А.С. Буянкина .....	271
Получение каллусной и суспензионной культур <i>Aconitum septentrionale</i> и <i>Aconitum barbatum</i> К.С. Быкова, А.П. Асташкина .....	273
Исследование химического состава ксантана методами УФ- и ИК-спектроскопии А.С. Гашевская, Е.В. Дорожко .....	274

Изучение влияния различных условий на синтез бактериальной целлюлозы, продуцентом <i>Medusomyces gisevii</i> Е.К. Гладышева, Е.А. Скиба .....	277
Химические модификации биополимера ксантана и изучение их реологических свойств С.И. Горбин, Е.В. Плотников, А.Б. Мукашев .....	279
Синтез производных тетраола, содержащих атомы Mg, Al, Zn И.Р. Долгов, Р.О. Гуляев .....	281
Исследование противомикробной активности ди(имидазол-1-ил)алканов и их производных Н.А. Кичеева .....	283
Антимикробная и противогрибковая активность фенологликозидов А.М. Кондранова, Д.Ю. Михайлова .....	285
Хроматографические и спектральные методы идентификации, количественного определения и выделения продуктов биотрансформации нефти и нефтепродуктов К.А. Леонов .....	287
Влияние фракционного состава сырья и pH экстракции на эффективность выделения полисахаридного комплекса люцерны посевной ( <i>Medicago Sativa L.</i> ) Р.Д. Марченко, А.Н. Санжиев .....	288
Исследование остаточных углеводов в ходе деструкции гептана углеводородокисляющими микроорганизмами рода <i>Pseudomonas</i> и <i>Rodococcus</i> А.Б. Мукашев, А.П. Асташкина, Е.В. Плотников .....	290
Влияние минеральных солей на продукцию антибиотиков феназинового ряда от культуры <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Е.С. Пальчевская .....	292
Изучение антимикробной активности бактерии <i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i> в сравнении с коммерческими препаратами Т.А. Петрова, Е.С. Пальчевская .....	294
Изучение антибактериальной активности нового серебросодержащего комплекса Е.В. Плотников, В.М. Плотников .....	296
Изучение влияния солей лития на лимфоциты крови человека в реакции бластной трансформации <i>in vitro</i> Е.В. Плотников, О.А. Воронова, Е.В. Дорожко, С.Г. Антонова, Е.В. Петрова .....	298

Антоцианы плодов костяники каменистой Красноярского края по данным ВЭЖХ С.А. Полина .....	300
Микроволновой синтез полимолочной кислоты В.А. Попова, Д.К. Джампеисов, А.Т. Такибаева .....	302
Идентификация суммы алкалоидов аконита бородатого методами ТСХ и ВЭЖХ Б.Ж. Тайгушанов .....	304
Разработка способа культивирования каллусной культуры <i>Conium maculatum</i> М.В. Филонова, Ю.В. Медведева, А.А. Чурин .....	306
Влияние экстракта трансформированных корней шлемника байкальского на паклитаксел- индуцированную гено- и гематотоксичность О.В. Неупокоева, Е.П. Федорова, М.В. Филонова, Л.А. Ермолаева, А.А. Чурин .....	308
Определение продукции пиоцианина бактерией синегнойная палочка на средах различного состава К.А. Худеева, Д.Н. Токарева .....	310
Получение экзополисахаридов совместным культивированием бактерий родов <i>Xanthomonas campestris</i> и <i>Bacillus Amyloliquefacience</i> Л.И. Худякова, О.И. Ютрина, А.П. Асташкина .....	312
Сравнительное фитохимическое исследование некоторых видов растений рода <i>Melilotus</i> , произрастающих в Сибири П.П. Щетинин, М.Н. Шурупова .....	314
<b>Авторский указатель .....</b>	<b>316</b>

Научное издание

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы  
XVI Международной научно-практической конференции  
студентов и молодых ученых,  
посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва

Том 1

Редактор *Е.Н. Ивашкина*  
Компьютерная верстка *В.В. Жуков*  
Дизайн обложки *Е.М. Юрьев*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 20.05.2015. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 19,37. Уч.-изд. л. 17,52.  
Заказ 338-15. Тираж 200 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета  
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  **ТПУ**, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел/факс: +7(3822) 56-35-35, www.tpu.ru

# ХХТ-2015



При поддержке:



Министерство образования и науки РФ  
Томский политехнический университет

Институт природных ресурсов  
Институт физики высоких технологий  
Физико-технический институт

TOMSK  
POLYTECHNIC  
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ